

УДК 539.216.539.236 : 546.162

А.А. Быков, В.Ф. Зинченко, Е.В. Тимухин

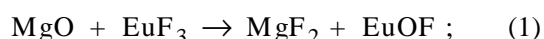
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ MgO—CeF₃—EuF₃

С помощью группы экспериментальных методов показана возможность применения системы CeF₃—EuF₃ для дофторирования кислородсодержащей примеси MgO в материале для интерференционной оптики — MgF₂ с низким показателем преломления. Анализ данных спектроскопии диффузного отражения и кривых ДТА и ТГА продуктов взаимодействия при 1000 °С показывает наличие соединений Eu (II) и Ce (IV). В пользу процесса взаимодействия между компонентами системы и фторирования MgO свидетельствуют данные РФА, а также батохромный сдвиг полосы поглощения в среднем и дальнем ИК-диапазонах спектра.

Фторид магния является одним из наиболее широко используемых материалов для интерференционной оптики [1—3]. Покрытия на основе MgF₂ обладают низкими значениями показателей преломления в широкой спектральной области, незначительными коэффициентами рассеяния, весьма высокой климатической стойкостью в агрессивных средах.

Основными недостатками материалов на основе MgF₂ является их недостаточно высокие механическая прочность и оптическая прозрачность получаемых покрытий, а также недостаточная технологичность процесса термического испарения в вакууме; они обусловлены наличием в исходном материале кислородсодержащих примесей [4—6].

Ранее [7, 8] была изучена возможность применения EuF₃ в качестве фторирующей добавки, связывающей кислородсодержащую примесь в форме оксофторида европия, однако такая фаза оказалась весьма реакционноспособной в процессе испарения из-за выделения кислорода:



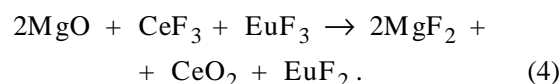
В качестве альтернативы может быть рассмотрена система CeF₃—EuF₃ [9—10]. Европий и церий относятся к элементам лантанидного ряда, которым свойственна переменная валентность: Eu (II) и (III), Ce (III) и (IV). Это придает определенные специфические черты взаимодействиям между соединениями, в частности, фторидами упомянутых элементов. Установлено, что механизм взаимодействия в данной системе состоит в окислительно-восстановительной реакции:



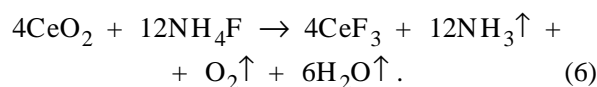
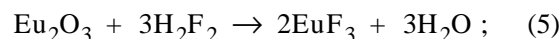
Однако термодинамическая оценка ($\Delta G_{298}^0 =$

127 кДж/моль) якобы свидетельствует о невозможности протекания процесса в стандартных условиях. Вероятно, он становится возможным благодаря стабилизации валентных состояний Eu (II) и Ce (IV) в ходе вторичных реакций с образованием сложных соединений между EuF₂ и CeF₄, в частности, Eu[CeF₆]. При высоких температурах реакции способствует высокая летучесть тетрафторида церия. Соединения указанного выше типа описаны в работах [11, 12]. Образование твердых растворов на основе CeF₃ также должно способствовать протеканию процесса. Следует отметить, что на основе данной системы было получено оптическое покрытие, обладающее уникальными оптическими и механическими свойствами [13].

Цель настоящей работы — установление механизма взаимодействия примеси MgO с CeF₃—EuF₃ эквимольного состава. Предварительная термодинамическая оценка ($\Delta G_{298}^0 = -28.7$ кДж/моль) указывает на один из возможных путей реакции:



Исходные вещества (EuF₃ и CeF₃) синтезируются фторированием соответствующих оксидов элементов: трифторид европия (EuF₃) — фторированием с помощью концентрированной H₂F₂, а трифторид церия — по сухой фторидной технологии:



Синтезированные в растворе фториды европия обезвоживали путем высокотемпературной обработки в вакууме. Трифторид церия переплавляли в графитовых тиглях в печи с индукционным

© А.А. Быков, В.Ф. Зинченко, Е.В. Тимухин, 2010

нагревом. Для изучения взаимодействия все исходные материалы тщательно растирали и прессовали в таблетки диаметром приблизительно 20 мм и высотой 10—15 мм. Таблетки в алундовом тигле помещали в кварцевый реактор; вакуумировали и заполняли инертным газом (He). Спекание проводилось в вертикальной печи с силиконовыми (SiC) нагревателями в течение 5 ч в инертной атмосфере (He) при температурах 700, 850, 1000 °С, причем после каждого обжига образцы тщательно перетирались. Часть образца, прошедшего термообработку при 1000 °С, выдерживали при 450 °С на воздухе в течение 5 мин.

Фазовый состав продуктов идентифицировали методом рентгенофазового анализа (РФА) на автоматическом рентгеновском аппарате ДРОН-ЗУМ. Дифракционные спектры получали в непрерывном режиме съемки с применением $\text{CuK}\alpha$ -излучения.

Съемку кривых ДТА и ТГА (автоматизированная установка Derivatograph-1000 производства фирмы MOM, Венгрия) проводили в режиме нагрева со скоростью 10 °С/мин. Масса образцов составляла 500 мг, образцы помещали в алундовые тигли.

ИК-спектры пропускания снимали по стандартной методике на спектрофотометре с Фурье-преобразованием Shimadzu FTIR-8400S, используя запрессованные в матрицу KBr высокой чистоты образцы исследуемых материалов.

Запись спектров диффузного отражения (ДО) в координатах $F(R) = f(\lambda, \text{нм})$, где $F(R)$ — функция Кубелки–Мунка [9], проводили на спектрофотометре Lambda 9 Perkin-Elmer со специальной приставкой в кюветках с толщиной слоя исследуемого порошкообразного материала не менее 3 мм, относительно MgO как образца сравнения. Все материалы растирали в агатовой ступке непосредственно перед записью спектров ДО.

По данным РФА, образец системы MgO—CeF₃—EuF₃, прошедший термообработку при 700 °С, содержал смесь фаз, из которых можно четко выделить фазы оксофторидов европия и церия, а также оксида магния и примесь фторида магния. Последующая термообработка при 850 °С привела к увеличению содержания фазы фторида магния. Для дифрактограмм обоих образцов системы характерно наличие линий неидентифицированных фаз, причем структура обнаруженных соединений сильно разупорядочена. Вы-

сокотемпературная обработка при 1000 °С приводит к формированию четкой кристаллической структуры оксофторидов европия различного состава и MgF₂. Фаз MgO и соединений церия в образце обнаружено не было. Таким образом, однозначно определен факт фторирования MgO, однако установить механизм процесса методом РФА не представляется возможным.

Экзоэффект на кривой ДТА образца механической смеси MgO—CeF₃—EuF₃ (рис. 1, а, кривая 2) наблюдается при 400 °С и, очевидно, соответствует взаимодействию оксида магния с трифторидом европия [5]. Экзоэффект на кривой ДТА

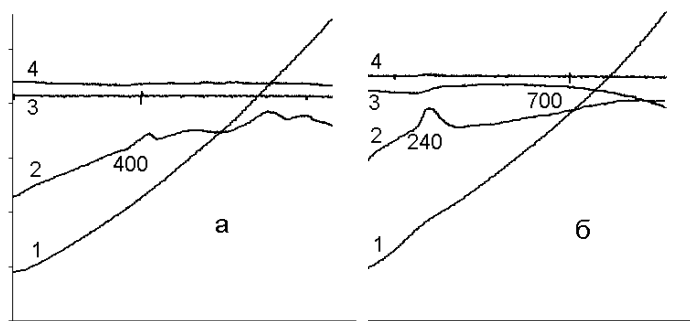


Рис. 1. ДТА и ТГА образцов системы MgO—CeF₃—EuF₃: а — механическая смесь, б — после термообработки при 1000 °С (He); 1 — кривая температуры; 2 — дифференциальная кривая температуры; 3 — кривая изменения массы; 4 — дифференциальная кривая изменения массы.

(~240 °С) образца системы, прошедшего высокотемпературную обработку при 1000 °С, а также увеличение массы на кривой ТГА (рис. 1, б, кривые 2, 3), очевидно, обусловлены окислением соединений Eu (II) до Eu (III) [14]. Потеря же массы при температуре около 600 °С, скорее всего, обусловлена восстановительными гидролизом и частичным испарением CeF₄, так как фториды и оксофториды соединений типа LnF₃ либо LnOF имеют значительно более высокую температуру пирогидролиза [11, 15]. Косвенным подтверждением образования CeF₄ как одного из возможных продуктов взаимодействия в исследуемой системе является образование белого налета в холодной зоне реактора в процессе обработки при 1000 °С. Образовавшийся налет обладал свойствами сильного окислителя, который переводил раствор KI в I₂.

Наличие фторидов CeF₃ и EuF₃ в исходной механической смеси подтверждено спектроскопией диффузного отражения: присутствие CeF₃ — широ-

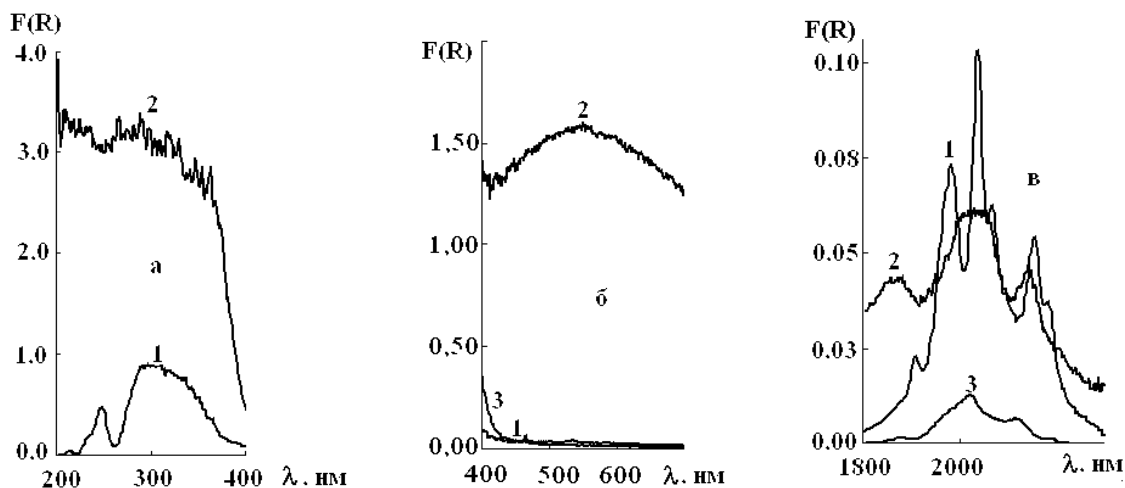


Рис. 2. Спектры диффузного отражения в УФ (*a*), видимой (*б*) и ближней ИК (*в*) областях спектра образцов системы $\text{MgO}-\text{CeF}_3-\text{EuF}_3$: 1 — механическая смесь; 2 — после термообработки при 1000°C (He); 3 — после термообработки при 1000°C (He) и 450°C (воздух).

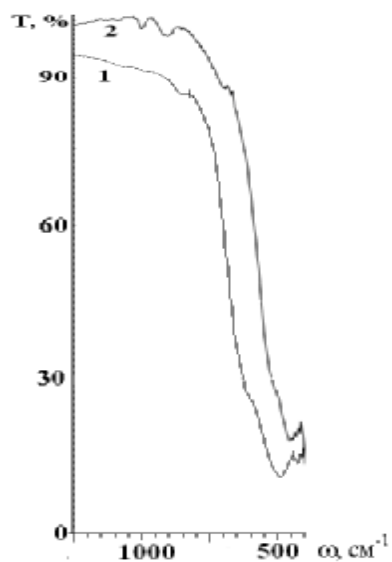


Рис. 3. ИК-спектры образцов системы $\text{MgO}-\text{CeF}_3-\text{EuF}_3$: 1 — механическая смесь; 2 — после термообработки при 1000°C (He).

кой раздвоенной полосой поглощения в УФ-области спектра с максимумами при 250 и 300 нм, обусловленной $4f-5d$ -электронными переходами, а EuF_3 — характерными полосами поглощения в ближней ИК-области (рис. 2, кривые 1). Последующая высокотемпературная обработка при 1000°C приводит к существенному изменению спектров, а именно к резкому увеличению поглощения в УФ и видимой областях (рис. 2, *a, б*, кривые 2),

связанному с образованием $\text{Eu}(\text{II})$, $\text{Ce}(\text{IV})$, а также оксофторидов $\text{Eu}(\text{III})$, и, возможно, $\text{Ce}(\text{III})$: в ИК-области наблюдается сильное искажение спектра EuF_3 , связанное с образованием оксофторидов европия (рис. 2, *в*, кривая 2). Резкое уменьшение интенсивности спектров ДО в видимом диапазоне образца, прошедшего дополнительную выдержку на воздухе при 450°C (рис. 2, кривая 3), может указывать на окисление $\text{Eu}(\text{II})$ до $\text{Eu}(\text{III})$.

В связи с тем, что MgO не имеет полос поглощения в диапазоне 200—8000 нм, в случае смеси фторидов и оксофторидов магния и лантанидов ИК-спектроскопия используется в качестве метода, позволяющего оценить содержание MgO . Как видно из рис. 3, после термообработки образца системы $\text{MgO}-\text{CeF}_3-\text{EuF}_3$ при 1000°C наблюдается существенный батохромный сдвиг полосы поглощения, что может свидетельствовать об уменьшении содержания MgO в образце.

Таким образом, с помощью комплекса расчетных и экспериментальных методов показана принципиальная возможность применения системы $\text{CeF}_3-\text{EuF}_3$ для фторирования кислородсодержащей примеси MgO в материале для интерференционной оптики — MgF_2 .

РЕЗЮМЕ. За допомогою групи експериментальних методів показана можливість застосування системи $\text{CeF}_3-\text{EuF}_3$ для дофторування оксигенвмісної домішки MgO у матеріалі для інтерференційної оптики — MgF_2 з низьким показником заломлення. Аналіз даних

спектроскопії дифузного відбиття та кривих ДТА і ТГА продуктів взаємодії при 1000 °С показує наявність сполук Eu (II) і, ймовірно, Ce (IV). На користь процесу взаємодії між компонентами системи та фторування MgO свідчать дані РФА, а також батохромний зсув смуги поглинання в середньому й далекому ІЧ-діапазонах спектра.

SUMMARY. By means of group of experimental methods the possibility of application of system CeF_3 — EuF_3 for fluorination of oxygen-containing impurity MgO in a material for interference optics — MgF_2 with a low refractive index is shown. The analysis of data of diffuse reflectance spectroscopy and DTA/TGA curves of products of interaction at 1000°C reveals presence of Eu (II) and Ce (IV) compounds. In favour of process of interaction between components of system and fluorination of MgO XRDA data, as well as bathochromic shift of a band of absorption in the middle and far IR ranges of a spectrum testify.

1. *Абильситов Г.А., Гонтарь В.Г., Колтаков А.А. и др.* Технологические лазеры. Справочник / Под общ. ред. Г.А. Абильситова. -М.: Машиностроение, 1991. -Т. 2.
2. *Handbook of Infrared Optical Materials* / Ed. P. Klocek. -New-York; Basel; Hong Kong.: Marcel Dekker Inc., 1991.

3. *Окатов М.А., Антонов Э.А., Байгожин А. и др.* Справочник технолога-оптика / Под ред. М.А. Окатова. -2-е изд., перераб. и доп. -СПб.: Политехника, 2004.
4. *Зінченко В.Ф., Соболев В.П., Кочерба Г.І., Тімухін Є.В.* // Фізика і хімія тв. тіла. -2007. -**8**, № 3. -С. 441—450.
5. *Тімухін Є.В., Зінченко В.Ф., Еремін О.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. -2007. -**52**, № 6. -С. 999—1004.
6. *Dumas L., Chatillon C., Quesnel E.* // J. Crystal Growth. -2001. -**222**. -P. 215—234.
7. *Зінченко В.Ф., Єрьомін О.Г., Тімухін Є.В. та ін.* // Фізика і хімія тв. тіла. -2005. -**6**, № 3. -С. 442—447.
8. *Тімухін Є.В., Зінченко В.Ф., Жихарева Є.О., Ковалевська І.П.* // Там же. -2007. -**8**, № 2. -С. 327—330.
9. *Зінченко В.Ф., Єфрюшина Н.П., Єрьомін О.Г. та ін.* // Там же. -2004. -**5**, № 3. -С. 525—532.
10. *Zinchenko V., Zakharenko M., Belyavina N. et al.* // Mold. J. Phys. Sciences. -2006. -**5**, № 4. -P. 3—8.
11. *Бацанова Л.Р.* // Успехи химии. -1971. -**40**, № 6. -С. 945—979.
12. *Браун Д.* Галогениды лантаноидов и актиноидов / Под ред. И.В. Тананаева. -М.: Атомиздат, 1972.
13. *Пат. 60760А, Україна, МПК7 C03 C 17/22.* -Опубл. 15.10.2003; Бюл. № 10.
14. *Зінченко В.Ф., Еремін О.Г., Єфрюшина Н.П. и др.* // Журн. неорган. химии. -2005. -**50**, № 5. -С. 748—753.
15. *Yonezava S., Jae-Ho K., Takashima M.* // Solid State Sciences. -2002. -**4**. -P. 1481—1485.

Физико-химический институт им. А.В. Богатского
НАН Украины, Одесса

Поступила 27.08.2009

УДК 541.49:546.04

Л.А. Хмарская, А.В. Штеменко

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДА—*n*-ОКТАНОЛ ДЛЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ И КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ (II), МЕДИ (II) И ЦИНКА (II)

Установлены коэффициенты распределения для комплексных соединений никеля (II), меди (II) и цинка (II) с лигандами различной природы в системе вода—*n*-октанол. Показана зависимость величины липофильности от строения комплекса — природы центрального атома, строения лигандов и их количества.

Одной из характеристик, описывающих свойства веществ, является коэффициент распределения вода—органический растворитель. Подобная количественная характеристика используется в достаточно большом количестве областей. Коэффициент распределения при определенной темпера-

туре является величиной, индивидуальной для каждого вещества. В связи с этим целесообразно проводить предварительную идентификацию веществ по значению коэффициента распределения. С другой стороны, данные по коэффициентам распределения можно использовать для извлечения двух (или бо-

© Л.А. Хмарская, А.В. Штеменко, 2010