

УДК: 546.16:662.64.667.668+546.16:33.34

О.П. Іваненко, Н.М. Компаніченко, А.О. Омельчук

ВПЛИВ ЕВТЕКТИЧНОЇ СУМІШІ ФТОРИДІВ ЛІТІЮ ТА НАТРІЮ, ДОМІШОК ТРИФТОРИДУ ГАДОЛІНІЮ (ІТРИЮ) НА СТІЙКІСТЬ ДИФТОРИДУ ІТЕРБІЮ

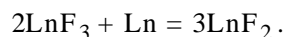
Рентгенофазовим методом (РФА), ІЧ- та УФ-спектроскопією досліджено поведінку дифториду ітербію(тулію) в евтектичному розплаві фторидів літію та натрію в присутності домішок трифториду гадолінію або ітрію. РФА показав наявність у розплаві ітербію(тулію) в тривалентному стані у вигляді сполук типу $M\text{LnF}_4$ (Ln — Yb, Tm, M — Li, Na). В ІЧ-спектрах спостерігаються смуги поглинання, характерні для зв'язку Yb–F в YbF_3 . УФ-спектри плавлених зразків вказують на присутність у них ітербію в різних ступенях окиснення (+3, +2). У зразках з ітрієм виявлена фаза $\text{Na}(\text{Y}_{0,57}\text{Yb}_{0,43})\text{F}_4$, ідентична до $\text{Na}(\text{Y}_{0,57}\text{Yb}_{0,39}\text{Er}_{0,04})\text{F}_4$.

ВСТУП. На сьогоднішній день найбільш дослідженими є галогенідні системи: хлоридні, бромідні та йодидні, а також системи NaF—LnF_3 [1], де Ln — майже всі рідкісноземельні елементи. Також частково вивчені потрійні системи на основі трифториду лантану, неодиму, гадолінію в евтектичному розплаві фторидів літію та натрію [2]. Даних про взаємодію евтектичного розплаву NaF—LiF у суміші його з трифторидом лантаню при додаванні нестехіометричних фторидів рідкісноземельних елементів у літературних джерелах не знайдено.

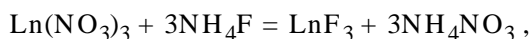
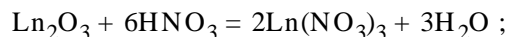
Авторами даної роботи була зроблена спроба дослідити поведінку дифториду ітербію в евтектичному розплаві літію та натрію, а також при додаванні до нього трифторидів гадолінію та ітрію (7, 9 % мол.). Такі дослідження представляють як науковий, так і практичний інтерес у зв'язку з вивченням поведінки нестехіометричного фториду ітербію (YbF_{2+x}) в системі $\text{LiF}(\text{NaF})\text{—LnF}_3\text{—YbF}_2$ (Ln — Gd, Y), яка є частиною склоутворюючої системи $\text{LiF}(\text{NaF})\text{—ZrF}_4\text{—BaF}_2\text{—LaF}_3\text{—AlF}_3\text{—EuF}_2$ [3].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Дослідження поведінки дифториду ітербію (до 1 % мол.) у сумішах (% мол.) $\text{LiF}(56)\text{—NaF}(36)\text{—GdF}_3(\text{YF}_3)(7)$ та $\text{LiF}(55)\text{—NaF}(35)\text{—GdF}_3(9)$, а також в евтектичному розплаві літію та натрію при додаванні до нього 5 % мол. YbF_2 проводили в запаяних вакуумованих кварцевих ампулах при температурі 680—700 °С протягом від 10 хв до 1.5 год. Для дослідів використовували попередньо приготовану евтектичну суміш фторидів літію та натрію (% мол.) $\text{LiF}(61)\text{—NaF}(39)$, яку отримували шляхом сплавлення компонентів (LiF, NaF марки х.ч.). Температура плавлення евтектичної суміші (650 °С)

співпадає з наведеними в літературі [4]. Дифторид ітербію та нестехіометричний фторид тулію ($\text{TmF}_{2,40}$) були отримані відновленням трифторидів відповідними металами у вакуумованій кварцевій ампулі при температурі 800—900 °С [5, 6] по реакції:



Трифториди гадолінію та ітрію отримували з оксидів відповідних металів марки х.ч. за наступними реакціями:



де Ln — Y, Gd.

Осади трифторидів промивали дистильованою водою та прожарювали при температурі 400 °С до повного видалення нітрату амонію.

Отримані зразки досліджували методами рентгенофазового аналізу, ІЧ- та УФ-спектроскопії.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання) методом порошку, ідентифікацію фаз — за допомогою картотеки ASTM та по роботам Грайса [7—9]. ІЧ-спектроскопію виконували на спектрофотометрі Specord M-80 в області від 4000 до 200 cm^{-1} на таблетованих зразках з бромідом калію. Спектроскопію дифузного відбиття досліджували на спектрофотометрі Lambda 9 (Perkin–Elmer) в діапазоні 200—2500 нм.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Перетерті суміші фторидів складу $\text{LiF}(56)\text{—NaF}(36)\text{—GdF}_3(7)\text{—YbF}_2(1)$ витримували у кварцевих ампулах впродовж 15 хв при температурі 680 °С з наступною

закалкою їх у холодній воді (0 °C). Після охолодження суміші були білого кольору.

У табл. 1 представлено рентгенофазовий аналіз отриманих зразків. З результатів РФА можна зробити висновок, що в даній системі утворюється

Т а б л и ц я 1

Послідовність рефлексів та ідентифікація фаз за результатами РФА суміші LiF(56)—NaF(36)—GdF₃(7)—YbF₂(1)

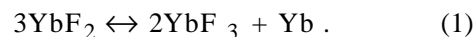
Зразок		NaGdF ₄		LiF		NaF		YbF ₃	
d	I, %	d	I, %	d	I, %	d	I, %	d	I, %
5.24607	30	5.208	95	—	—	—	—	—	—
3.17541	9	—	—	—	—	—	—	3.185	100
3.02281	40	3.012	95	—	—	—	—	—	—
2.97365	49	2.976	100	—	—	—	—	—	—
2.6143	11	2.604	5	—	—	—	—	—	—
2.33822	31	—	—	—	—	—	—	—	—
2.3151	94	2.315	35	2.325	95	2.319	100	—	—
2.11746	45	2.114	100	—	—	—	—	—	—
2.02296	100	—	—	2.013	100	—	—	2.028	40
1.74296	29	—	—	—	—	—	—	1.739	60
1.73528	38	1.730	15	—	—	—	—	—	—
1.63667	26	—	—	—	—	1.639	60	1.639	50
1.42986	19	—	—	1.424	48	—	—	1.431	5
1.34317	10	—	—	—	—	1.338	17	1.340	40
1.25004	9	—	—	—	—	—	—	—	—

Т а б л и ц я 2

Рентгенофазовий аналіз зразка складу LiF(58)—NaF(37)—YbF₂(5) (% мол.)

Зразок		NaF		LiF		NaYbF ₄		LiYbF ₄		Зразок		NaF		LiF		NaYbF ₄		LiYbF ₄	
d	I, %	d	I, %	d	I, %	d	I, %	d	I, %	d	I, %	d	I, %	d	I, %	d	I, %	d	I, %
6.006	43	—	—	—	—	—	—	—	—	2.019	50	—	—	2.013	100	—	—	—	—
3.875	35	—	—	—	—	—	—	—	—	2.000	14	—	—	—	—	—	—	—	—
2.993	18	—	—	—	—	—	—	2.996	100	1.935	10	—	—	—	—	1.942	10	1.923	70
2.894	29	—	—	—	—	—	—	2.905	30	1.812	12	—	—	—	—	—	—	1.815	40
2.862	22	—	—	—	—	2.874	100	—	—	1.667	10	—	—	—	—	—	—	—	—
2.607	14	—	—	—	—	—	—	—	—	1.634	24	1.639	60	—	—	—	—	—	—
2.332	33	—	—	2.325	95	—	—	—	—	1.581	8	—	—	—	—	—	—	1.588	50
2.309	100	2.319	100	—	—	—	—	—	—	1.457	7	—	—	—	—	—	—	—	—
2.176	10	—	—	—	—	—	—	—	—	1.451	6	—	—	—	—	—	—	1.452	20
2.087	15	—	—	—	—	—	—	—	—	1.428	15	—	—	1.424	48	—	—	—	—
2.047	13	—	—	—	—	2.062	70	—	—	1.334	7	1.338	17	—	—	—	—	i	—

сполука NaGdF₄, яка характерна для подвійної (NaF—GdF₃) [1] та потрібної (LiF—NaF—GdF₃) систем [2]. Слід зазначити, що в таких умовах дифторид ітербію перетворюється у трифторид по реакції:



Як показали дослідження, взаємодія при температурі 700 °C і витримці протягом 1.5 год дифториду ітербію YbF₂ у розплавленій евтектичній суміші фторидів літію та натрію відбувається з утворенням складних фторидів ітербію та літію і натрію (LiYbF₄, NaYbF₄). Результати РФА суміші LiF(58)—NaF(37)—YbF₂(5) представлені в табл. 2.

З даних табл. 2 випливає, що компоненти евтектичної суміші впливають на зміщення рівноваги в бік розкладу дифториду по реакції (1) за рахунок утворення складних фторидних сполук тривалентного ітербію. Слід зазначити, що оксофторид ітербію в сумішах не зафіксований. Крім того, на дифрактограмі проявляються малоінтенсивні рефлекси, які не відносяться до жодної з визначених фаз.

При збільшенні вмісту трифториду гадолінію в суміші до 9 % мол. та додаванні незначної кількості дифториду ітербію (0.5 % мол.) з витримкою зразка протягом 10 хв при температурі ~700 °C, спостерігається дещо інша картина (табл. 3).

З результатів РФА можна зробити висновок, що при незначному вмісті дифториду ітербію (0.5 % мол.) у шихті він розподіляється між трифторидом

Т а б л и ц я 3

Рентгенофазовий аналіз суміші $\text{LiF}(55.2)\text{—NaF}(35.3)\text{—GdF}_3(9)\text{—YbF}_2(0.5)$ (% мол.)

Зразок		NaF		LiF		NaGdF ₄		Yb		YbF ₃	
<i>d</i>	<i>I</i> , %	<i>d</i>	<i>I</i> , %	<i>d</i>	<i>I</i> , %	<i>d</i>	<i>I</i> , %	<i>d</i>	<i>I</i> , %	<i>d</i>	<i>I</i> , %
5.246	30	—	—	—	—	5.208	95	—	—	—	—
3.181	18	—	—	—	—	—	—	3.160	100	3.185	100
3.023	39	—	—	—	—	3.012	95	—	—	—	—
2.969	40	—	—	—	—	2.976	100	—	—	—	—
2.332	28	—	—	2.325	95	—	—	—	—	—	—
2.309	40	2.319	100	—	—	2.315	35	—	—	—	—
2.115	41	—	—	—	—	2.114	100	—	—	—	—
2.021	100	—	—	2.013	100	—	—	—	—	2.028	40
1.979	9	—	—	—	—	1.969	10	—	—	1.988	50
1.945	13	—	—	—	—	—	—	1.935	80	—	—
1.734	34	—	—	—	—	1.730	15	—	—	1.739	60
1.701	8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1.661	9	—	—	—	—	—	—	1.651	100	—	—
1.631	11	1.639	60	—	—	—	—	—	—	1.639	50
1.546	10	—	—	—	—	1.553	5	—	—	1.550	20
1.429	19	—	—	1.424	48	—	—	—	—	1.431	5
1.344	8	1.338	17	—	—	—	—	—	—	1.340	40
1.329	6	—	—	—	—	—	—	—	—	1.330	40
1.218	10	—	—	1.214	10	—	—	—	—	—	—

ітербію YbF_3 та металічним ітербієм. Утворення трифториду та металічного ітербію відбувається за реакцією (1). Поява індивідуальної фази трифториду ітербію пов'язана з невеликим часом витримки суміші в розплавленому стані, недостатньому для протікання реакції YbF_3 з компонентами евтектики. Металічний ітербій залишається в розплаві у вільному стані.

Аналогічне дослідження взаємодії суміші (% мол.) $\text{LiF}(57)\text{—NaF}(36)\text{—GdF}_3(7)$ з 1 % мол. нестехіометричного фториду тулію ($\text{TmF}_{2.4}$) проводили при температурі 700 °С протягом 15 хв. Результати РФА отриманого зразка, подібні до суміші з дифторидом ітербію, представлені в табл. 4.

Вивчення взаємодії нестехіометричного фториду тулію $\text{TmF}_{2.40}$ з сумішшю $\text{LiF}(57)\text{—NaF}(36)\text{—GdF}_3(7)$ є

логічним продовженням досліджень впливу компонентів цієї системи на дифториди лантаноїдів. Дійсно, РФА показав утворення аналогічних сполук (NaGdF_4 , NaTmF_4), характерних для системи з YbF_2 , а також появу в зразках елементного тулію.

При заміщенні гадолінію на трифторид ітрію та додаванні 1 % мол. YbF_2 у суміші складу (% мол.) $\text{LiF}(56)\text{—NaF}(36)\text{—YF}_3(7)\text{—YbF}_2(1)$ після її витримки при 700 °С впродовж 15 хв спостерігається утворення сполуки на основі фторидів натрію, ітрію та тривалентного ітербію, ідентичної до $\text{Na}(\text{Y}_{0.57}\text{Yb}_{0.39}\text{Er}_{0.04})\text{F}_4$. Результати РФА отриманого зразка представлені в табл. 5.

Швидше за все, склад реальної сполуки наступний: $\text{Na}(\text{Y}_{0.57}\text{Yb}_{0.43})\text{F}_4$. По результатам РФА для виявленої нової сполуки розраховані параметри кристалічної ґратки. Складний фторид кристалізується в гексагональній сингонії з параметрами: $a = 5.9640 \text{ \AA}$, $c = 3.5242 \text{ \AA}$, $V = 108.56 \text{ \AA}^3$.

Дослідження ІЧ-спектрів показало, що вони складаються зі смуг поглинання в області 350 см^{-1} , характерних для валентних коливань зв'язку Ln—F ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Yb}$) у трифторидах та дефор-

Т а б л и ц я 4

Рентгенофазовий аналіз зразка складу $\text{LiF}(56)\text{—NaF}(36)\text{—GdF}_3(7)\text{—TmF}_{2.4}(1)$ (% мол.)

Зразок		NaF		LiF		NaGdF ₄		NaTmF ₄		Tm	
<i>d</i>	<i>I</i> , %	<i>d</i>	<i>I</i> , %	<i>d</i>	<i>I</i> , %	<i>d</i>	<i>I</i> , %	<i>d</i>	<i>I</i> , %	<i>d</i>	<i>I</i> , %
5.215	45	—	—	—	—	5.208	95	5.181	100	—	—
3.053	11	—	—	—	—	—	—	—	—	3.060	40
3.013	53	—	—	—	—	3.012	95	—	—	—	—
2.959	64	—	—	—	—	2.976	100	2.976	100	—	—
2.607	12	—	—	—	—	2.604	5	—	—	2.680	100
2.327	28	2.319	100	2.325	95	—	—	—	—	—	—
2.307	100	—	—	—	—	2.315	35	—	—	—	—
2.113	53	—	—	—	—	2.114	100	—	—	—	—
2.019	53	—	—	2.013	100	—	—	—	—	—	—
1.973	12	—	—	—	—	1.969	10	—	—	—	—
1.796	12	—	—	—	—	—	—	—	—	1.766	80
1.729	51	—	—	—	—	1.730	15	—	—	—	—

Продовження табл. 4

Зразок		NaF		LiF		NaGdF ₄		NaTmF ₄		Tm	
<i>d</i>	<i>I</i> , %	<i>d</i>	<i>I</i> , %	<i>d</i>	<i>I</i> , %	<i>d</i>	<i>I</i> , %	<i>d</i>	<i>I</i> , %	<i>d</i>	<i>I</i> , %
1.697	8	—	—	—	—	—	—	1.704	55	—	—
1.633	19	1.639	60	—	—	—	—	—	—	—	—
1.543	12	—	—	—	—	—	—	—	—	1.529	20
1.541	10	—	—	—	—	—	—	—	—	”	”
1.539	10	—	—	—	—	—	—	—	—	”	”
1.507	8	—	—	—	—	—	—	1.508	20	—	—
1.427	14	—	—	1.424	48	—	—	1.431	5	—	—
1.344	11	1.337	17	—	—	—	—	—	—	1.341	40
1.330	12	—	—	—	—	—	—	1.325	15	—	—

Таблиця 5

Рентгенофазовий аналіз зразка системи LiF(56)—NaF(36)—YF₃(7)—YbF₂(1) (% мол.)

Зразок		NaF		LiF		Na(Y _{0.57} Yb _{0.39} Er _{0.04})F ₃	
<i>d</i>	<i>I</i> , %	<i>d</i>	<i>I</i> , %	<i>d</i>	<i>I</i> , %	<i>d</i>	<i>I</i> , %
5.18516	46	—	—	—	—	5.181	100
2.98822	54	—	—	—	—	2.976	85
2.91215	56	—	—	—	—	2.899	75
2.30939	100	2.319	100	2.325	95	—	—
2.27577	32	—	—	—	—	2.269	16
2.08720	64	—	—	—	—	2.079	70
2.01869	75	—	—	2.013	100	—	—
1.95289	23	—	—	—	—	1.949	12
1.76011	26	—	—	—	—	1.754	6
1.72470	34	—	—	—	—	1.721	35
1.70975	48	—	—	—	—	1.704	55
1.63267	39	1.639	60	—	—	—	—
1.51551	23	—	—	—	—	1.513	8
1.49243	22	—	—	—	—	1.490	9
1.42791	28	—	—	1.424	48	1.433	4
1.33405	28	1.338	17	—	—	—	—
1.30838	20	—	—	—	—	1.305	4
1.23227	22	—	—	—	—	1.229	8
1.21775	20	—	—	1.214	10	—	—

маційних — в області 270—290 см⁻¹ (рис. 1).

У спектрах дифузного відбиття (рис. 2) спостерігається смуга в області 200—400 нм, харак-

терна для 4*f*–5*d* електронних переходів в іонах Yb²⁺, а також при 980 нм — смуга, яка відноситься до 4*f*–4*f*-переходів в іонах Yb³⁺. Слід зазначити, що в евтектичній суміші LiF—NaF дифторид ітербію диспропорціонує на трифторид та метал неповністю, тому Yb²⁺ фіксується електронними спектрами. Аналогічна ситуація відбувається і при додаванні до фторидної евтектики невеликих кількостей трифторидів гадолінію та ітербію.

ВИСНОВКИ. Таким чином, рентгенофазові дослідження зразків систем LiF—NaF—GdF₃(YF₃)—YbF₂ та LiF—NaF—GdF₃—TmF₂ при нагріванні їх до 700 °С з різним часом витримки (від 10 хв до 1.5 год) показали, що дифторид ітербію(тулію) перетворюється у трифторид шля-

хом зміщення рівноваги LnF₂ ↔ LnF₃ у бік утворення трифториду, тобто вони не стабільні в таких розплавах. Це пов'язано з наступним утворенням подвійних фторидів складу: M^IF·Yb(Tm)F₃, де M^I — Li, Na. Металічний ітербій(тулій), який виділяється при перебігу реакції диспропорції, знаходиться в аморфному стані в об'ємі розплаву.

У системі з ітрієм було зафіксовано утворення сполуки, подібної до Na(Y_{0.57}Yb_{0.39}Er_{0.04})F₄, а саме — Na(Y_{0.57}Yb_{0.43})F₄, яка кристалізується в гексагональній сингонії з параметрами кристалічної ґратки: *a* = 5.9640, *c* = 3.5242 Å. Спектри дифузного відбиття вказують на присутність як Yb³⁺, так і Yb²⁺. Слід відмітити, що фторид ітербію (II)

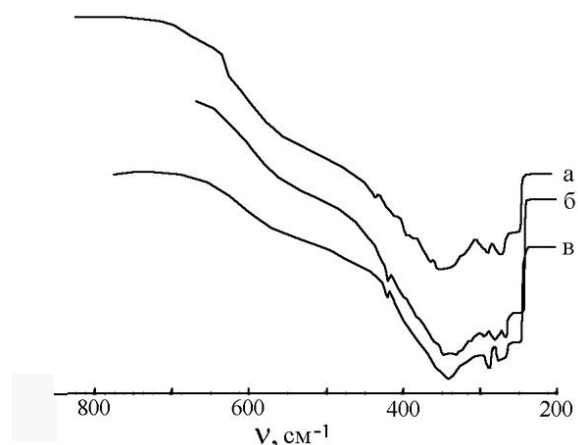


Рис. 1. ІЧ-спектри зразків, % мол.: *a* — LiF(56)—NaF(36)—GdF₃(7)—YbF₂(1); *б* — LiF(56)—NaF(36)—YF₃(7)—YbF₂(1); *в* — LiF(58)—NaF(37)—YbF₂(5).

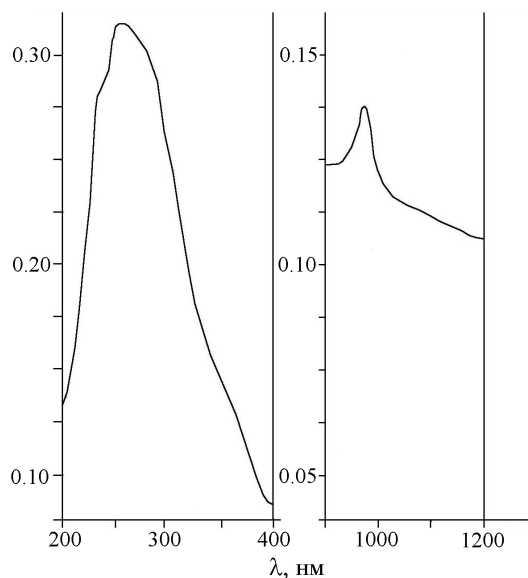


Рис. 2. УФ-спектр зразка складу, % мол.: LiF(56)—NaF(36)—GdF₃(7)—YbF₂(1).

не фіксується рентгенофазовим аналізом. Це пов'язано із аморфним станом YbF₂ або знаходженням його у малій кількості в зразках.

РЕЗЮМЕ. Рентгенофазовим методом (РФА), ІК- і УФ-спектроскопією досліджено поведінку дифторида іттербія (тулія) в евтектичному расплаве фторидов литія і натрія в присутстві примісесей трифторида гадолінія ілі іттрія. РФА показав наявність в расплаве іттербія (тулія) в тривалентному стані в формі сполучень типу $M\text{LnF}_4$ (Ln — Yb, Tm, M — Li, Na). В ІК-спектрах спостерігаються смуги поглинання, характерні для зв'язу Yb—F в YbF₃. УФ-спектри плавлених образців указують на наявність в них іттербія

в різних степенях окислення (+3, +2). В образцах с иттрием обнаружена фаза $\text{Na}(\text{Y}_{0.57}\text{Yb}_{0.43})\text{F}_4$, которая идентична $\text{Na}(\text{Y}_{0.57}\text{Yb}_{0.39}\text{Er}_{0.04})\text{F}_4$.

SUMMARY. X-ray diffraction method (XRD), infrared and ultraviolet spectroscopy to investigate the behavior of ytterbium (thulium) difluoride in the eutectic melt of lithium and sodium fluoride in the presence of impurities or yttrium gadolinium trifluoride. XRD showed the presence of a melt of ytterbium (thulium) in the trivalent state in the form of compounds such as $M\text{LnF}_4$ (Ln — Yb, Tm, M — Li, Na). In the IR spectra absorption bands characteristic of the Yb—F due to YbF₃. The UV spectra of processed samples indicate the presence in them of ytterbium in various oxidation states (+3, +2). In samples with yttrium detected phase $\text{Na}(\text{Y}_{0.57}\text{Yb}_{0.43})\text{F}_4$, which is identical to the $\text{Na}(\text{Y}_{0.57}\text{Yb}_{0.39}\text{Er}_{0.04})\text{F}_4$.

1. Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. -1999. -**44**, № 11. -С. 1792—1818.
2. Файдюк Н.В, Іваненко О.П., Компаніченко Н.М. та ін. // Укр. хим. журн. -2008. -**74**, № 3. -С. 8—10.
3. Bruce Phebus, Boris Getman, Shane Kiley et al. // Solid State Ionics. -2005. -**176**. -Р. 2631—2638.
4. Jan Lutzow Holm // Acta Chem. Scandinavica. -1965. -**19**. -Р. 638—644.
5. Іваненко А.П., Компаніченко Н.М., Омельчук А.А. и др. // Журн. неорган. химии. -2010. -**55**, № 6. -С. 902—908.
6. Kompanichenko N.M., Omel'chuk A.O., Ivanenko O.P., Zinchenko V.F. // J. Fluorine Chem. -2010. -**131**. -Р. 282—287.
7. Powder Diffraction File Completed by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards // Amer. Soc. for Testing Materials (ASTM). -Philadelphia, 1989.
8. Greis Von O. // Z. anorg. all. Chem. -1977. -**430**. -S. 175—198.
9. Greis Von O., Darstellung T. // Ibid. -1977. -**434**. -S. 89—94.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 14.12.2010

УДК 544.353.3:547.97

В.И. Ларин, С.А. Шаповалов

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ФЕРРОЦИАНИДНЫХ АНИОНОВ С КАТИОНОМ ПИНАЦИАНОЛА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Установлена возможность образования ассоциатов между ферроцианидными металлокомплексными анионами $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и катионным полиметиновым красителем пинацианолом в водном растворе. Определены энергетические характеристики ассоциатов, рассмотрено влияние на ассоциаты ионных ПАВ.

© В.И. Ларин, С.А. Шаповалов, 2011