

СОДЕРЖАНИЕ

Том 66, Номер 7, 2021

Синтез и свойства неорганических соединений

- Синтез и теплофизические свойства керамики на основе галлата магния
О. Н. Кондратьева, Г. Е. Никифорова, М. Н. Смирнова, К. И. Печковская 851
- Синтез и глубокая очистка тетрафторида олова
*М. В. Мاستрюков, Л. И. Демина, Л. В. Моисеева,
А. Д. Солдаткина, М. Н. Бреховских* 857
- Сольвотермальный подход к синтезу иодидных и бромидных треугольных кластерных комплексов Re(III)
М. А. Михайлов, Т. С. Сухих, М. Н. Соколов 863

Координационные соединения

- Кристаллическая структура мономерных октаэдрических монооксокомплексов d^2 -рения(V) $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{пента}}^n)]$ с пентадентатно-хелатными лигандами, содержащими кислород
В. С. Сергиенко, А. В. Чураков 869

Теоретическая неорганическая химия

- Расчет параметров элементарных ячеек и плотности кристаллов $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, $\text{Eu}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ (R – редкоземельные элементы)
Н. И. Сорокин 877
- Концентрационные зависимости параметров решетки и плотности монокристаллов трехкомпонентного твердого раствора $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$ ($0 \leq x \leq 0.2$)
Н. И. Сорокин 885

Физические методы исследования

- Изучение кристаллохимических особенностей пирита и условий его формирования
В. В. Онуфриенко, А. В. Чжан 890
- Энтальпии образования фторидов хрома. I. Низшие фториды CrF, CrF₂, CrF₃
М. И. Никитин, И. П. Малкерова, Д. Б. Каюмова, А. С. Алиханян 900

Физико-химический анализ неорганических систем

- Теплоемкость и термическое расширение гафната лантана
А. В. Гуськов, П. Г. Гагарин, В. Н. Гуськов, А. В. Хорошилов, К. С. Гавричев 907
- Моделирование фазового комплекса трехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$
А. В. Бурчаков, И. К. Гаркушин, И. М. Кондратюк, Е. М. Егорова, С. Н. Милов 911
- Изучение растворимости системы $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ –[90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 10% $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClN}_4$]– H_2O
Ж. Ш. Бобожонов, Ж. С. Шукуров, А. С. Тогашаров, М. Х. Ахмаджонова 921

Физикохимия растворов

- Анализ коэффициентов активности в водных растворах нитратов щелочных металлов на основе диэлектрических свойств
И. Ю. Шилов, А. К. Лященко 925

Неорганические материалы и наноматериалы

Синтез наноразмерных частиц фторида кальция в микрореакторе
с интенсивно закрученными потоками

*Р. Ш. Абиев, А. В. Здравков, Ю. С. Кудряшова,
А. А. Александров, С. В. Кузнецов, П. П. Федоров*

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 536.21

СИНТЕЗ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ
НА ОСНОВЕ ГАЛЛАТА МАГНИЯ

© 2021 г. О. Н. Кондратьева^{а, *}, Г. Е. Никифорова^а, М. Н. Смирнова^а, К. И. Печковская^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: olga.kondratieva@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 25.01.2021 г.

После доработки 01.03.2021 г.

Принята к публикации 03.03.2021 г.

Из нанокристаллического порошка галлата магния, синтезированного методом сжигания геля, получена керамика и проведено экспериментальное исследование ее температуропроводности в области высоких температур. Фазовый и химический состав керамического порошка $MgGa_2O_4$ изучен методами рентгеновской дифракции, рентгенофлуоресцентной спектроскопии и элементного CHNS-анализа. Микроструктурные параметры полученных керамических материалов определены с помощью сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что средний размер частиц порошка $MgGa_2O_4$ равен 80 нм. Керамика, полученная в результате спекания при 1673 К на воздухе спрессованного порошка $MgGa_2O_4$, имеет плотность 4670 кг/м³ (88% от теоретической плотности). Средний размер кристаллических зерен керамики после спекания не превышает 1 мкм. С использованием метода лазерной вспышки впервые исследована температуропроводность керамики на основе $MgGa_2O_4$ в интервале 300–1173 К. Установлено, что в изученном температурном интервале ее теплопроводность уменьшается от 2.25 до 0.96 Вт/(м К).

Ключевые слова: шпинель, метод сжигания геля, нанокристаллические порошки, теплопроводность

DOI: 10.31857/S0044457X21070060

ВВЕДЕНИЕ

Обширное семейство сложных оксидов с общей формулой AB_2O_4 ($A = Mg, Zn, Mn, Fe, Co, Ni$; $B = Al, Ga, Cr, Fe$), обладающих кубической структурой минерала шпинели, в течение многих десятилетий привлекает внимание исследователей благодаря сочетанию уникальных физико-химических и электрофизических свойств, открывающих широкие перспективы их применения в различных областях науки и техники. Одним из интересных, но малоизученных представителей семейства кубических шпинелей является галлат магния. $MgGa_2O_4$ имеет высокую температуру плавления ($T_{пл} = 2496 \pm 75$ К [1]), обладает термической стабильностью [2] и устойчивостью по отношению к радиационному облучению [3] и, подобно родственному ему алюминату магния $MgAl_2O_4$ [4], может рассматриваться в качестве матрицы для захоронения ядерных отходов. Помимо перечисленных особенностей, материалы, созданные на основе $MgGa_2O_4$ и его твердых растворов, обладают интересными диэлектрическими [5, 6], люминесцентными [7–10], сенсорными [11], каталитическими [12], оптическими и электрическими свойствами [13–16].

Тепловые свойства галлата магния исследованы фрагментарно. К настоящему моменту достаточно подробно изучена лишь теплоемкость $MgGa_2O_4$ [1, 17, 18]. Результаты экспериментального исследования температуропроводности и термического расширения монокристаллического $MgGa_2O_4$ в области высоких температур были опубликованы в работах [19, 20]. Данные о теплопроводности в литературе нами не обнаружены. Следует отметить, что в работах [21, 22] была экспериментально показана возможность применения $MgAl_2O_4$ в качестве защитного, износостойкого покрытия для компонентов промышленных газотурбинных установок. В связи с этим исследование теплопроводности родственного ему $MgGa_2O_4$ представляет собой актуальную задачу.

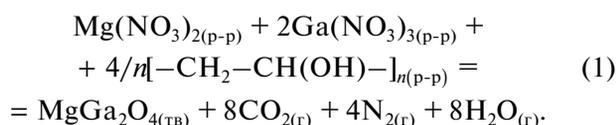
Как правило, для получения указанных материалов используют тонкодисперсные порошки оксидов. Одним из универсальных и эффективных методов, позволяющих синтезировать наноразмерные высокочистые порошки оксидов, обладающих сложной кристаллической структурой, является метод сжигания геля. Характерная особенность этого метода синтеза заключается в том, что перемешивание исходных реагентов происходит на молекулярном уровне. Это позволяет по-

лучать сложные по химическому составу однофазные тонкодисперсные порошки сложных оксидов. Кроме того, керамические порошки, полученные в неравновесных условиях, отличаются сложной микроструктурой, разнообразной формой частиц и развитой удельной поверхностью, благодаря чему они проявляют повышенную способность к уплотнению при спекании.

Настоящая работа посвящена получению керамических материалов на основе галлата магния $MgGa_2O_4$, синтезированного методом сжигания геля, а также исследованию их теплофизических свойств в области высоких температур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошок $MgGa_2O_4$ получали методом сжигания геля, используя стехиометрическую смесь нитратов магния и галлия и поливинилового спирта. В качестве исходных реагентов для получения растворов нитратов были использованы металлические магний (ГОСТ 804-93, марка "Mg 90", $\omega(Mg) > 99.90\%$) и галлий (ГОСТ 12797-77, марка "Гл-0", $\omega(Ga) > 99.99\%$), а также концентрированная азотная кислота (ГОСТ 11125-84, марка "ос. ч. 18-4", $\omega(HNO_3) = 70\%$). К свежеприготовленной смеси растворов нитратов металлов при постоянном перемешивании добавляли поливиниловый спирт (ГОСТ 10779-78, марка 6/1, высший сорт). Полученную реакционную смесь упаривали на нагревательной плитке при температуре ~ 373 К в течение 1 ч до состояния очень вязкого геля, который при дальнейшем нагревании самовоспламенялся. Суммарное уравнение реакции можно представить в виде:



После охлаждения полученный порошок-прекурсор тщательно перетирала в агатовой ступке и прокаливала при температуре 1273 К в течение 4 ч в платиновом тигле на воздухе.

Для изготовления керамических таблеток порошок $MgGa_2O_4$ повторно перетирала и затем подвергала холодному одноосному прессованию под давлением ~ 200 МПа без использования связующего. Спрессованные порошковые заготовки спекали в платиновых тиглях при температуре 1673 К в течение 4 ч на воздухе, а затем медленно охлаждали до комнатной температуры. Плотность полученных керамических образцов рассчитывали путем деления их массы на геометрический объем и выражали в процентах от теоретической (ρ_{XRD}) плотности.

Рентгенофазовый анализ (РФА) керамических образцов проводили на дифрактометре Bruker D8

Advance с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) и Ni-фильтра (геометрия на отражение). Рентгенограммы регистрировали в интервале углов 2θ от 10° до 60° с шагом 0.0133° . Обработку результатов РФА и расчет параметров кристаллической решетки проводили с использованием программного пакета Bruker TOPAS. Оценка размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) была выполнена с использованием уравнения Шеррера:

$$D_{Scher} = (K\lambda)/(\beta \cos\theta), \quad (2)$$

где D_{Scher} – размер кристаллита; K – константа Шеррера (принята равной 0.94); λ – длина волны рентгеновского излучения; β – ширина рефлекса на полувысоте.

Химический состав порошка изучали методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС). Энергодисперсионный спектр регистрировали на спектрометре Bruker TORNADO M4. Элементный CHNS-анализ порошка, полученного после прокалывания, выполняли на анализаторе EuroVector EA 300.

Исследование микроструктурных характеристик порошка и поверхности излома керамической таблетки проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Микрофотографии были получены на сканирующем электронном микроскопе с полевым эмиссионным катодом Carl Zeiss NVision 40 CrossBeam с использованием внутрилинзового детектора вторичных электронов (In-lens SE).

Температуропроводность (α) полученной керамики исследовали методом лазерной вспышки с использованием анализатора температуропроводности Netzsch LFA 457 MicroFlash. Керамические таблетки $MgGa_2O_4$ диаметром 12.6 мм и толщиной 2.0 мм предварительно покрывали тонким слоем графита. Измерения проводили в интервале температур 299–1174 К в потоке аргона при скорости продувки 50 мл/мин. В каждой температурной точке было выполнено не менее пяти измерений величины температуропроводности. Точность измерений α во всем температурном диапазоне для стандартных образцов меди ($\omega(Cu) = 99.999\%$) и алюминия ($\omega(Al) = 99.9\%$) лежит в пределах $\pm 3\%$. Экспериментальные данные были обработаны с использованием программного пакета Netzsch LFA Proteus Software с использованием математической модели Кейпа–Лемана (Cape–Lehman) [23].

Теплопроводность (λ) керамики $MgGa_2O_4$ рассчитывали по уравнению:

$$\lambda = \rho \alpha c_p, \quad (3)$$

где ρ – плотность керамики, $кг/м^3$; α – температуропроводность, $м^2/с$; c_p – удельная теплоемкость, $Дж/(кг \text{ К})$. Необходимые для расчета дан-

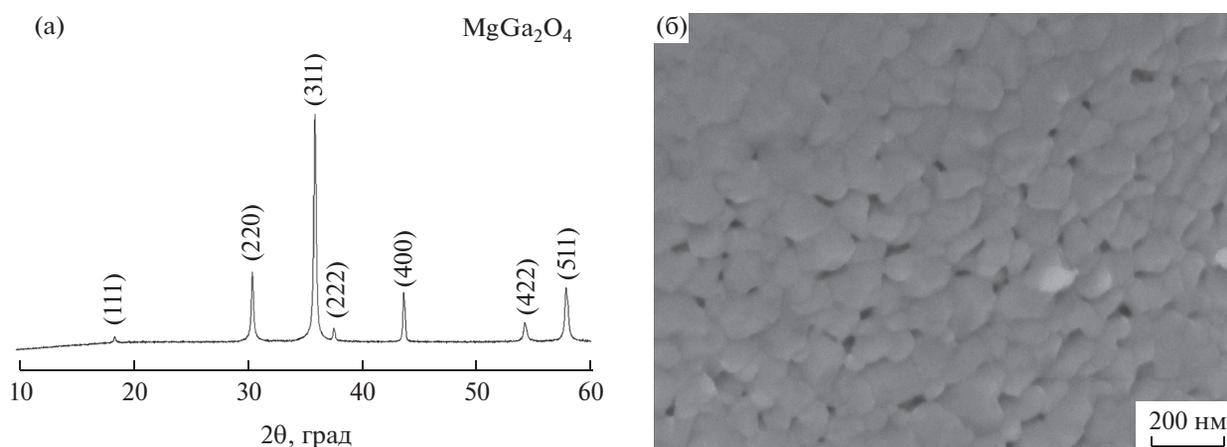


Рис. 1. Рентгенограмма (а) и микрофотография (б) порошка MgGa_2O_4 , прокаленного при температуре 1273 К в течение 4 ч на воздухе.

ные по теплоемкости MgGa_2O_4 взяты из работы [17].

Поскольку плотность керамического образца MgGa_2O_4 , используемого для измерений, не достигала теоретической, величины теплопроводности были скорректированы. С достаточной точностью для коррекции полученных величин можно использовать следующую упрощенную зависимость теплопроводности от плотности:

$$\lambda_{\text{obs}} = \lambda_0(1 - \beta k), \quad (4)$$

где λ_{obs} – теплопроводность пористого материала, Вт/(м К); λ_0 – теплопроводность материала с нулевой пористостью, Вт/(м К); k – общая пористость в долях единицы, $k = (\rho_{\text{XRD}} - \rho_{\text{obs}})/\rho_{\text{XRD}}$; β – коэффициент, значение которого зависит от формы пор, температуры и других факторов (коэффициент β можно принять равным 4/3 [24]).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а приведена рентгенограмма порошка MgGa_2O_4 , полученного после термической обработки порошка-прекурсора при 1273 К в течение 4 ч на воздухе. Из полученных данных видно, что широкие рефлексы, присутствующие на рентгенограмме, относятся только к нанокристаллической фазе MgGa_2O_4 . Средний размер ОКР, рассчитанный по уравнению (2) с использованием нескольких наиболее интенсивных рефлексов, составляет ~80 нм. Параметры элементарной ячейки синтезированного порошка MgGa_2O_4 ($a = 0.8289$ нм, $V = 0.5694$ нм³, пр. гр. $Fd\bar{3}m$ (№ 227), $Z = 8$) хорошо совпадают с параметрами, приведенными в работах [2, 15, 25, 26]. Из результатов СЭМ, приведенных на рис. 1б, видно, что порошок MgGa_2O_4 состоит из достаточно однородных по размерам частиц неправильной округлой фор-

мы, а их средний размер варьируется в пределах 50–100 нм.

Согласно результатам РФС, молярное соотношение Mg : Ga в образце MgGa_2O_4 , найденное путем усреднения десяти отдельных измерений, равно 0.997/2.003, что в целом соответствует заданному составу. По данным элементного CHNS-анализа, содержание углерода в порошке после прокаливания не превышало 0.46 мас. %. В совокупности данные РФА, РФС и элементного CHNS-анализа позволяют сделать вывод о том, что относительная чистота синтезированного порошка $\text{MgGa}_2\text{O}_4 \geq 99.0\%$. Полученные высокочистые однофазные порошки MgGa_2O_4 в дальнейшем были использованы для приготовления керамических образцов.

На рис. 2а приведена рентгенограмма, полученная с поверхности скола керамики MgGa_2O_4 . Анализ полученных данных показал, что фазовый состав спеченного керамического образца соответствует шпинели MgGa_2O_4 . Теоретическая плотность (ρ_{XRD}) керамики, рассчитанная по данным РФА, составила 5310 кг/м³. Найденная по геометрическим размерам и массе плотность (ρ_{obs}) керамического образца, равна 4670 кг/м³. Установлено, что ρ_{obs} составляет ~88% от ρ_{XRD} . Таким образом, предложенный в данной работе способ позволяет получить однофазную керамику MgGa_2O_4 , обладающую плотностью, достаточно близкой к теоретической.

Наглядное представление о форме и распределении кристаллических зерен, а также о распределении дефектов микроструктуры полученной керамики MgGa_2O_4 могут дать микрофотографии поверхности ее скола. Как видно из результатов СЭМ (рис. 2б), на поверхности скола керамики отсутствуют макроскопические трещины и поры,

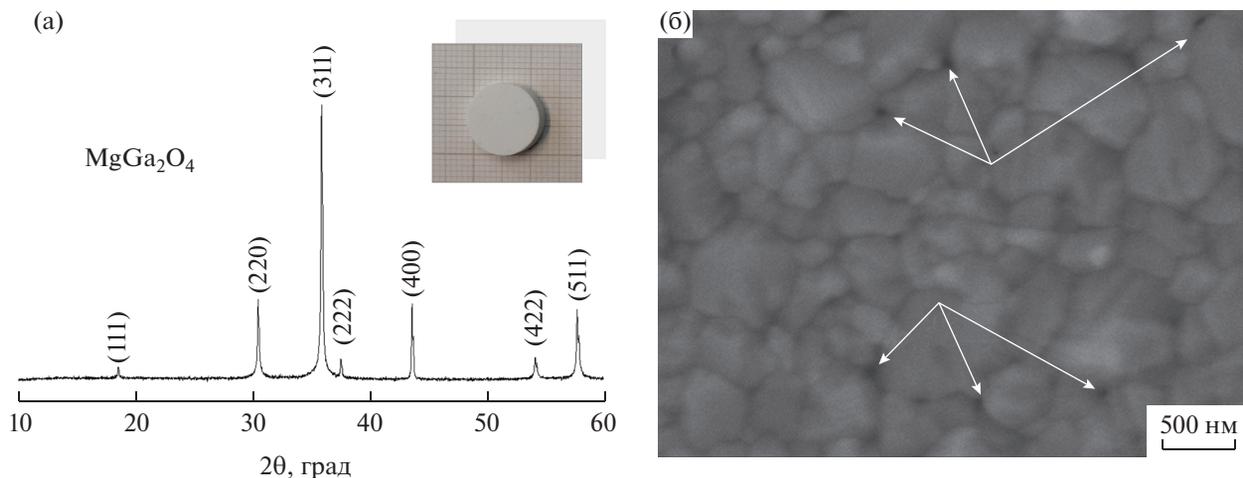


Рис. 2. Рентгенограмма (а) и микрофотография (б), полученные с поверхности скола керамики MgGa_2O_4 , спеченной при температуре 1673 К в течение 4 ч на воздухе.

однако наблюдается небольшое количество изолированных, хаотично расположенных микропор (показаны стрелками), образованных границами керамических зерен. Из рис. 2б видно, что керамика MgGa_2O_4 обладает достаточно плотной, но неоднородной мелкокристаллической структурой, сформированной хорошо ограниченными, примыкающими друг к другу зернами, имеющими разброс по размерам от 0.1 до 1 мкм. Эти данные в целом коррелируют с результатами исследования плотности керамических таблеток, полученными на основании их геометрических размеров и массы.

Таблица 1. Экспериментальные данные по температуропроводности MgGa_2O_4 , полученные методом лазерной вспышки

$T_{av} \pm 2SD$, К	Температуропроводность $\alpha \times 10^6$, m^2/c					
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	$\alpha_{av} \pm 2SD$
299.0 ± 0.1	0.853	0.851	0.851	0.848	0.848	0.850 ± 0.004
373.4 ± 0.7	0.717	0.706	0.701	0.699	0.699	0.704 ± 0.015
474.0 ± 1.7	0.587	0.577	0.572	0.572	0.572	0.576 ± 0.013
573.7 ± 0.6	0.502	0.496	0.493	0.493	0.491	0.495 ± 0.009
673.8 ± 0.9	0.437	0.435	0.435	0.433	0.434	0.435 ± 0.003
773.9 ± 0.7	0.394	0.390	0.387	0.384	0.384	0.388 ± 0.009
873.7 ± 0.4	0.346	0.353	0.353	0.352	0.351	0.351 ± 0.006
973.6 ± 0.3	0.331	0.324	0.324	0.326	0.324	0.326 ± 0.006
1073.6 ± 0.2	0.303	0.296	0.295	0.299	0.292	0.297 ± 0.008
1173.6 ± 0.3	0.275	0.275	0.267	0.270	0.263	0.270 ± 0.010

Примечание. T_{av} – среднее значение температуры; α_{av} – среднее значение температуропроводности; $2SD$ – удвоенная величина стандартного отклонения.

Экспериментальные данные и усредненная температурная зависимость температуропроводности MgGa_2O_4 в интервале 299–1174 К приведены в табл. 1 и на рис. 3а. Из результатов, представленных в табл. 1, видно, что в каждой температурной точке наблюдается хорошая воспроизводимость величин температуропроводности. Сглаженные значения для температурной зависимости усредненных экспериментальных точек $\alpha_{av}(T)$ приведены в табл. 2. Следует отметить, что данные по температуропроводности MgGa_2O_4 в литературе практически отсутствуют. Ранее исследование этой теплофизической характеристики было проведено для монокристалла MgGa_2O_4 [19]. Для сравнения результаты последней из упомянутых работ приведены на рис. 3а. Очевидно, что температуропроводность монокристаллического образца MgGa_2O_4 значительно выше, чем керамического.

Температурная зависимость теплопроводности (λ_{obs}) керамики MgGa_2O_4 с плотностью 88% от ρ_{XRD} была рассчитана по уравнению (3) с использованием сглаженных величин температуропроводности, приведенных в табл. 2, и величин теплоемкости из [17]. С использованием уравнения (4) теплопроводность полученного керамического материала (λ_{obs}) была скорректирована на плотность, равную теоретической (рис. 3б, табл. 2). Из полученных данных видно, что в интервале от 300 до 1173 К скорректированная теплопроводность керамики MgGa_2O_4 постепенно убывает от 2.69 до 1.15 Вт/(м К). Эти значения близки к величине теплопроводности алюмината магния MgAl_2O_4 (2.5 Вт/(м К) [22]), который используется в качестве верхнего защитного слоя для термобарьерного покрытия на основе стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония (7YSZ). Отметим также, что скорректированные величины

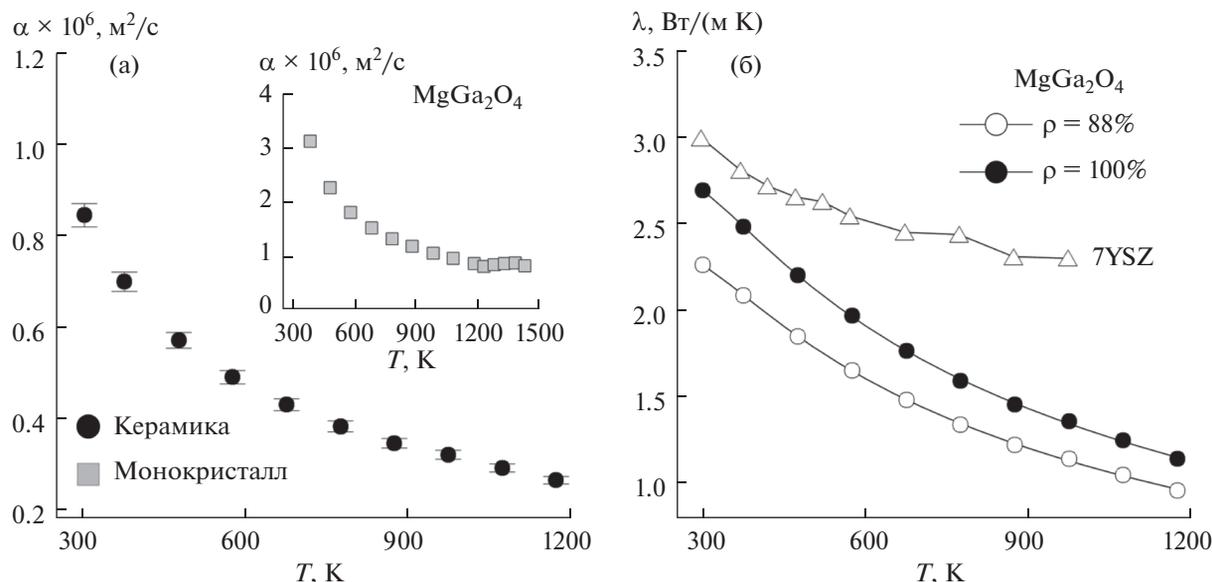


Рис. 3. Температурные зависимости температуропроводности (а) и теплопроводности (б) для керамики $MgGa_2O_4$. Планки погрешностей, приведенные на рис. 3а, соответствуют относительной погрешности измерений температуропроводности. На вставке к рис. 3а приведены значения температуропроводности монокристаллического $MgGa_2O_4$ [19]. Для сравнения на рис. 3б представлены значения теплопроводности 7YSZ [27].

теплопроводности керамики $MgGa_2O_4$ достаточно близки при комнатной температуре к таковым для 7YSZ, однако по мере увеличения температуры разница становится существенной [27].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наноразмерный порошок кубической шпинели $MgGa_2O_4$ синтезирован методом сжигания геля с использованием поливинилового спирта с последующим отжигом при температуре 1273 К. Методами РФА, РФС и элементного СННС-анализа установлено, что полученный порошок

$MgGa_2O_4$ соответствует заданному химическому составу, однофазный и почти не содержит углеродсодержащих примесей. Структурные и микроструктурные исследования позволили установить, что порошок шпинели $MgGa_2O_4$ состоит из округлых наноразмерных частиц неправильной формы. С использованием холодного одноосного компактирования наноразмерных порошков $MgGa_2O_4$ с последующим спеканием на воздухе при 1673 К в течение 4 ч получена керамика $MgGa_2O_4$ (88% от теоретической плотности). Впервые проведено экспериментальное исследование температуропроводности керамики $MgGa_2O_4$ методом лазерной вспышки. Показано, что ее теплопроводность при комнатной температуре равна 2.25 Вт/(м К), а при увеличении температуры до 1173 К уменьшается до 0.96 Вт/(м К). Полученные результаты позволяют предположить, что керамические материалы, приготовленные на основе наноразмерных порошков $MgGa_2O_4$, могут быть рассмотрены как потенциальные эффективные защитные керамические покрытия.

Таблица 2. Сглаженные значения температуропроводности и теплопроводности $MgGa_2O_4$

T, К	$\alpha \times 10^6, m^2/c$	$\lambda, W/(m K)$	
		$\rho_{obs} = 88\%$	$\rho = 100\%$
300	0.848	2.25	2.69
400	0.664	2.02	2.40
500	0.552	1.79	2.13
600	0.476	1.60	1.90
700	0.422	1.44	1.72
800	0.379	1.31	1.56
900	0.345	1.20	1.43
1000	0.315	1.10	1.31
1100	0.289	1.02	1.21
1173	0.272	0.96	1.15

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 20-73-00241) с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wilkerson K.R., Smith J.D., Sander T.P. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2013. V. 96. P. 859.
<https://doi.org/10.1111/jace.12125>
2. *Galazka Z.* Transparent Semiconducting Oxides: Bulk Crystal Growth and Fundamental Properties. N.Y.: Jenny Stanford Publishing Pte. Ltd., 2020.
3. *Shen T.D., Feng S., Tang M. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 263115.
<https://doi.org/10.1063/1.2753098>
4. *Gentils A., Enescu S.E., Thomé L. et al.* // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 113509.
<https://doi.org/10.1063/1.1924879>
5. *Wu S., Xue J., Wang R. et al.* // J. Alloys Compd. 2014. V. 585. P. 542.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.176>
6. *Wu S., Xue J., Fan Y.* // J. Am. Ceram. Soc. 2014. V. 97. P. 3555.
<https://doi.org/10.1111/jace.13157>
7. *Luhechko A., Kravets O.* // J. Lumin. 2017. V. 192. P. 11.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.05.046>
8. *Jiang B., Chi F., Wei X. et al.* // J. Appl. Phys. 2018. V. 124. P. 063101.
<https://doi.org/10.1063/1.5024771>
9. *Luhechko A., Shpotyuk Y., Kravets O. et al.* // J. Adv. Ceram. 2020. V. 9. P. 432.
<https://doi.org/10.1007/s40145-020-0386-5>
10. *Zhao Y., Du J., Wu X. et al.* // J. Lumin. 2020. V. 220. P. 117035.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117035>
11. *He L., Gao C., Yang L. et al.* // Sens. Actuators, B. 2019. V. 306. P. 127453.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127453>
12. *Feng P., Zhao J., Zhang J. et al.* // J. Alloys Compd. 2017. V. 695. P. 1884.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.324>
13. *Duan X., Liu J., Wang X. et al.* // Opt. Mater. 2014. V. 37. P. 854.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.09.029>
14. *Galazka Z., Klimm D., Irmischer K. et al.* // Phys. Status Solidi A. 2015. V. 212. P. 1455.
<https://doi.org/10.1002/pssa.201431835>
15. *Wang L., Cui X., Rensberg J. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. 2017. V. 409. P. 153.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.05.023>
16. *Thielert B., Janowitz C., Galazka Z. et al.* // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. P. 235309.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.235309>
17. *Kondrat'eva O.N., Tyurin A.V., Nikiforova G.E. et al.* // Thermochim. Acta. 2016. V. 641. P. 49.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.08.015>
18. *Jacob K.T., Sivakumar S.* // J. Alloys Compd. 2018. V. 775. P. 1357.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.147>
19. *Schwarz L., Galazka Z., Gesing T.M. et al.* // Cryst. Res. Technol. 2015. V. 50. P. 961.
<https://doi.org/10.1002/crat.201500275>
20. *Hirschle C., Schreuer J., Galazka Z.* // J. Appl. Phys. 2018. V. 124. P. 065111.
<https://doi.org/10.1063/1.5037786>
21. *Schlegel N., Ebert S., Mauer G. et al.* // J. Therm. Spray Technol. 2015. V. 24. P. 144.
<https://doi.org/10.1007/s11666-014-0138-6>
22. *Ebert S., Mücke R., Mack D. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. V. 33. P. 3335.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.06.021>
23. *Cape J.A., Lehman G.W.* // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. P. 1909.
<https://doi.org/10.1063/1.1729711>
24. *Schlichting K.W., Padture N.P., Klemens P.G.* // J. Mater. Sci. 2001. V. 36. P. 3003.
<https://doi.org/10.1023/A:1017970924312>
25. *Weidenborner J.E., Stemple N.R., Okaya Y.* // Acta Crystallogr. 1966. V. 20. P. 761.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X66001816>
26. *Ito T., Yoshiasa A., Yamanaka T.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2000. V. 626. P. 42.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3749\(200001\)626:1<42::AID-ZAAC42>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3749(200001)626:1<42::AID-ZAAC42>3.0.CO;2-O)
27. *Wu J., Wei X., Padture N.P. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2002. V. 85. P. 3031.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00574.x>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 54.056

СИНТЕЗ И ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ТЕТРАХЛОРИДА ОЛОВА

© 2021 г. М. В. Мاستрюков^а, Л. И. Демина^б, Л. В. Моисеева^{а, с},
А. Д. Солдаткина^д, М. Н. Бреховских^{а, *}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^бИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119991 Россия

^сИнститут общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

^дРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: mbrekh@mail.ru

Поступила в редакцию 02.03.2021 г.

После доработки 12.03.2021 г.

Принята к публикации 13.03.2021 г.

Изложены результаты исследований по разработке физико-химических основ синтеза и глубокой очистки тетраоксида олова. Образцы SnCl₄ были синтезированы из элементов в специально сконструированной кварцевой установке. Синтезированный SnCl₄ очищали ректификацией на ситчатой колонне. Методом масс-спектрометрического анализа обнаружено, что содержание примесей свинца после ректификационной очистки SnCl₄ уменьшается от 120 до 2 м. д., а также значительно снижаются примеси остальных металлов. Рассчитаны коэффициенты разделения в системе жидкость–пар для трудноразделимых примесей. Чистота образцов SnCl₄ подтверждена методами ИК- и КР-спектроскопии. Получены образцы SnCl₄ с содержанием микропримесей 10⁻⁴ мас. %.

Ключевые слова: четырехвалентное олово, ректификация, оловоорганические соединения

DOI: 10.31857/S0044457X21070072

ВВЕДЕНИЕ

Соединения четырехвалентного олова широко используются в органическом синтезе [1–5]. Значительное внимание уделено оловоорганическим карбоксилатным комплексам, поскольку они находят широкое применение в промышленности в качестве катализаторов, противообрастающих агентов, консервантов для древесины, средств защиты растений и т.д. [1, 6].

Оловоорганические соединения (IV) используются как потенциальные биологические средства при лечении различных заболеваний [7, 8]. Из-за биологической активности оловоорганические соединения (IV) нашли применение в ветеринарии, а также в качестве антибактериальных, противогрибковых, противоопухолевых, противомалярийных [9] и амебицидных [10] препаратов.

Моно- и диоловоорганические соединения обладают высокой каталитической активностью из-за связывающей способности неподеленной пары электронов у олова [11, 12]. В химическом синтезе оловоорганические соединения (IV) используются в качестве катализаторов этерификации и переэтерификации [13]. Катализаторы на основе олова не разлагаются при высоких темпе-

ратурах. Катализаторы на основе оловоорганического соединения (IV) используются для образования различных типов полимеров, которые применяются для нанесения покрытий [14].

Тетраоксид олова является как прекурсором для синтеза оловоорганических соединений, так и катализатором в органическом синтезе [15]. Присутствие примесей в четырехвалентных соединениях галогенидов олова приводит к изменениям их характеристик и физических свойств, которые могут существенно отличаться от свойств тех же соединений высокой чистоты [16–18].

В технологии получения особо чистых веществ используются адсорбционные методы очистки, которые обладают высокой селективностью к извлечению ряда микропримесей и применимы для газов, жидкостей и растворов, а также не требуют использования высоких температур. Однако решающую роль в данном методе играют выбор адсорбента и его подготовка [19].

Другим способом получения особо чистых веществ является дистилляционный метод, который применим и к жидкостям, и к твердым веществам. Преимущество данного способа заключается в простом аппаратном оформлении по

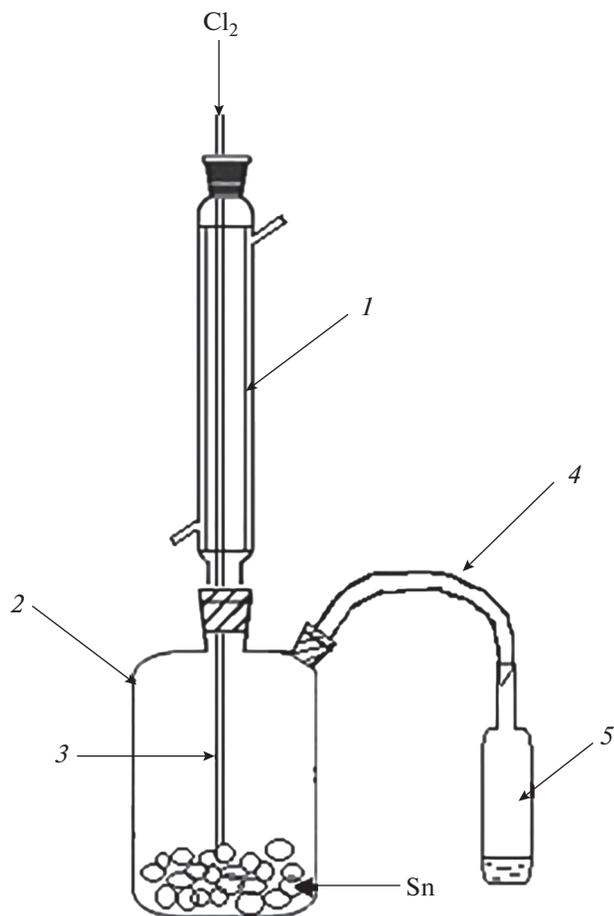


Рис. 1. Установка синтеза тетрахлорида олова: 1 – дефлегматор, 2 – куб, 3 – кварцевая трубка, 4 – кварцевый “рукав”, 5 – приемник.

сравнению с ректификационными методами, которые требуют гораздо более тщательной подготовки оборудования [20].

Цель работы – разработка физико-химических основ синтеза и глубокой очистки SnCl_4 от примесей методом высокотемпературной ректификации с получением образцов чистотой 99.999 мас. % (марки 5N).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных компонентов использовали Sn (ч., Lanhit.ltd) и Cl_2 (ч., Lanhit.ltd). Для синтеза четыреххлористого олова собирали кварцевую установку, состоящую из дефлегматора (холодильника), куба, кварцевого рукава и приемника для отбора синтезированного хлорида олова (рис. 1).

Глубокую очистку тетрахлорида олова проводили в кварцевой ситчатой ректификационной колонне, изготовленной из кварца особой чистоты (рис. 2). Ректификационная колонна является

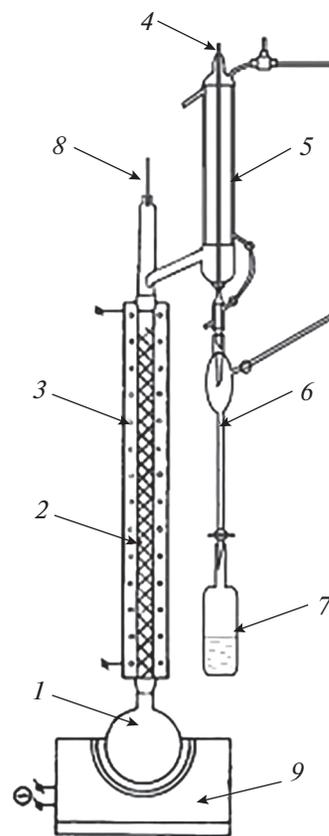


Рис. 2. Схема установки глубокой очистки тетрахлорида олова: 1 – куб, 2 – ситчатая колонна, 3, 9 – печь сопротивления, 4 – игольчатый вентиль, 5 – холодильник, 6 – кварцевая воронка, 7 – приемник, 8 – термометр

цельнопаянной; скорость отбора регулируется с помощью игольчатого вентиля. Загрузку в куб и отбор проб осуществляли в условиях, исключающих контакт тетрахлорида с окружающей атмосферой. Температуру в кубовой части поддерживали 120°C , в колонне – 113°C . Скорость отбора проб составляла 1 мл/мин. Отбор каждой фракции составлял 25 мл.

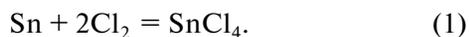
Примесный состав определяли атомно-эмиссионным методом на спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Thermo). Коэффициенты разделения для системы жидкость–пар на основе SnCl_4 определяли методом равновесной перегонки в ампуле по методике [21]. Спектры комбинационного рассеяния регистрировали на спектрометре комбинационного рассеяния inVia Renishaw. Возбуждение производили лазерным излучением с длиной волны $\lambda = 633 \text{ нм}$ и мощностью $<1 \text{ мВт}$ с разрешением 2 см^{-1} . ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Jasco FT/IR-6600 методом нарушенного полного внутреннего отражения на приставке с алмазным кристаллом в диапазоне $4000\text{--}225 \text{ см}^{-1}$.

Таблица 1. Содержание примесей в синтезированном SnCl₄ после ректификационной очистки

Примесь	$C \times 10^{-4}$, мас. %			
	фракция SnCl ₄			
	после синтеза	головная фракция	основная фракция	кубовый остаток
Al	45	15	2	10
B	3	2	<1.0	<2.0
Ba	5	<0.4	<0.4	<0.4
Bi	20	5	<1.0	3
Ca	6	2	<1.0	4
Cd	<1.0	<1.0	<0.2	<0.2
Co	<1.0	<1.0	<0.4	<0.4
Cr	5	<1.0	<0.5	<0.5
Cu	30	2	<0.5	<0.5
Fe	60	10	<1.0	5
Ge	20	18	<0.5	<0.5
K	<1.0	<0.5	<0.5	<0.5
Li	<1.0	<1.0	<0.1	<0.1
Mg	5	<1.0	<1.0	2
Mn	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
Na	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Ni	10	3	<0.5	<0.5
Pb	120	20	2	5
Sb	20	10	<1.0	4
Si	<1.3	<1.3	<1.3	<1.3
Sr	<1.0	<1.0	<0.5	<1.0
Ti	2	<1.0	<0.5	<1.0
V	<1.0	<0.5	<0.5	<1.0
Zn	15	6	<1.0	2

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В основе синтеза лежит уравнение химической реакции взаимодействия металлического олова и хлора:



Энтальпия реакции (1) $\Delta H_{298}^{\circ} = -528.9$ кДж/моль [22] составляет отрицательную величину и характеризует экзотермический процесс. Именно поэтому необходимо охлаждать дефлегматор во время синтеза, в котором конденсируется образующийся хлорид олова, и, регулируя температурные режимы, отводить его через кварцевый рукав в приемник. В процессе синтеза температура в кубе будет постоянно увеличиваться за счет выделения огромного количества тепла, поэтому нагревание в кубе необходимо проводить только в начале синтеза для инициирования реакции (рис. 1).

В процессе очистки тетрахлорида олова на ситчатой ректификационной колонне отобрали

8 проб: 2 головные фракции, 4 основные фракции и 2 фракции кубового остатка. Все пробы отличались не только по примесному составу, как будет показано ниже, но и по цвету – от бесцветного до рыжего.

Полагаем, что все примеси металлов присутствуют в виде хлоридов, и селективность в хлорировании примесей маловероятна. Примесный состав определяли с применением метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой для 4 проб тетрахлорида олова, а именно: полученного после синтеза из элементов, головной фракции, основной фракции, кубового остатка. В табл. 1 представлено содержание примесей в образцах SnCl₄, полученное из значений, записанных на спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Thermo).

Как и в случае с диiodидом олова [23], тетрахлорид олова загрязнен нежелательными примесями тяжелых металлов: Fe, Pb, Cu, Al и др. Как

Таблица 2. Коэффициенты распределения для некоторых примесей SnCl₄

Примесь	BiCl ₃	GeCl ₄	CuCl	FeCl ₃	AlCl ₃	PbCl ₂
<i>t</i> _{пл.} , °C	234	–49.5	426	306	192.4	498
Концентрация, мас. %	0.2	0.2	0.3	0.6	0.45	1.2
$\alpha_{\text{эксп}}$	2.51 ± 0.01	14.5 ± 0.01	8.2 ± 0.01	1.33 ± 0.01	2.27 ± 0.01	7.4 ± 0.01
$\alpha_{\text{расч}}$	2.19	14.15	7.18	1.35	2.15	6.13

видно из табл. 1, содержание свинца в SnCl₄ до ректификационной очистки значительно превышает содержание остальных примесей. Показано, что после ректификационной очистки SnCl₄ содержание примесей свинца уменьшается от 120 до 2 м. д., а также значительно снижаются примеси остальных металлов, большая часть которых концентрируется в кубовом остатке и не загрязняет основную фракцию из-за разницы температур кипения хлоридов этих металлов. Легколетучие примеси, такие как тетрахлорид германия, отгоняются в головную фракцию.

С целью оценки эффективности ректификационной очистки рассчитаны идеальные коэффициенты разделения ($\alpha_{\text{расч}}$) для некоторых примесей: Bi, Ge, Al, Pb, Cu, Fe. Для них экспериментально определен коэффициент разделения ($\alpha_{\text{эксп}}$), представленный в табл. 2.

Для идентификации образцов использовали методы КР- и ИК-спектроскопии. Известно, что тетраэдрические (*T_d*) пятиатомные молекулы SnCl₄ характеризуются четырьмя типами нормальных колебаний: два валентных (*A₁* и *F₂*) и два деформационных (*E* и *F₂*). Все четыре колебания активны в спектре комбинационного рассеяния (КР). По данным [24–26], этим колебаниям соответствуют следующие частоты:

$$\begin{aligned} \nu_1(A_1) &= 368 \text{ см}^{-1}, \quad \nu_2(E) = 106 \text{ см}^{-1}, \\ \nu_3(F_2) &= 403 \text{ см}^{-1}, \quad \nu_4(F_2) = 131 \text{ см}^{-1}. \end{aligned}$$

Для образцов SnCl₄ непосредственно после синтеза (рис. 3, спектр 2) и после очистки ректификацией (рис. 3, спектр 1) зарегистрированы спектры КР в диапазоне 50–600 см^{–1}. КР-спектры обоих образцов идентичны. Отсутствие люминесценции в спектрах, зарегистрированных на установке для КР, позволяет их использовать для идентификации полученного соединения. Полосы при 368 и 402 см^{–1} характеризуют симметричное $\nu_s(\text{Sn–Cl})$ и асимметричное $\nu_{\text{ас}}(\text{Sn–Cl})$ валентные колебания Sn–Cl соответственно. Полосы при 107 и 130 см^{–1} относятся к деформационным колебаниям $\delta(\text{Cl–Sn–Cl})$. Полученные результаты согласуются с литературными данными. Отсутствие дополнительных полос в спектрах обоих образцов (очищенный и до

очистки) свидетельствует о том, что примеси в неочищенном образце неактивны в этой области спектра либо их содержание лежит за пределами чувствительности метода.

ИК-спектры регистрировали в диапазоне 250–800 см^{–1} методом нарушенного полного внутреннего отражения. Для группы симметрии *T_d* в ИК-спектрах активны только два колебания *F₂*: одно валентное и одно деформационное (ν_3 и ν_4). В исследуемый диапазон ν_4 не попадает, а ν_3 описывается в спектре очищенного SnCl₄ (рис. 4, спектр 1) интенсивной полосой $\nu_{\text{ас}}(\text{Sn–Cl})$ при 392 см^{–1}. Появление на этой полосе плеча при 366 см^{–1}, характеризующего колебание $\nu_s(\text{Sn–Cl})$, можно объяснить нарушением симметрии молекулы. В спектре неочищенного образца полоса (рис. 4, спектр 2) $\nu_{\text{ас}}(\text{Sn–Cl})$ несколько смещена в низкочастотную область до 386 см^{–1} и уширена по сравнению с этой полосой в спектре чистого вещества. Уширение полосы не позволяет отдельно вычленивать полосу $\nu_s(\text{Sn–Cl})$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан способ синтеза тетрахлорида олова из элементов. Показано, что с помощью ректификационной очистки можно получить SnCl₄ особой чистоты с содержанием примесей менее 10^{–4} мас. %. Установлено, что экспериментальные коэффициенты распределения примесей хорошо согласуются с рассчитанными. Методом масс-спектрометрического анализа обнаружено, что содержание примесей свинца после ректификационной очистки SnCl₄ уменьшается от 120 до 2 м. д., а также значительно уменьшаются примеси остальных металлов. Образцы тетрахлорида олова идентифицированы методами КР- и ИК-спектроскопии. Полученные результаты КР-спектроскопии образцов SnCl₄ до и после ректификационной очистки хорошо согласуются с литературными данными ($\nu_1(A_1) = 368 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2(E) = 106 \text{ см}^{-1}$, $\nu_3(F_2) = 403 \text{ см}^{-1}$, $\nu_4(F_2) = 131 \text{ см}^{-1}$). В ИК-спектрах очищенного тетрахлорида олова в исследованном диапазоне интенсивная полоса при 392 см^{–1} соответствует валентному колебанию $\nu_{\text{ас}}(\text{Sn–Cl})$ в молекуле SnCl₄.

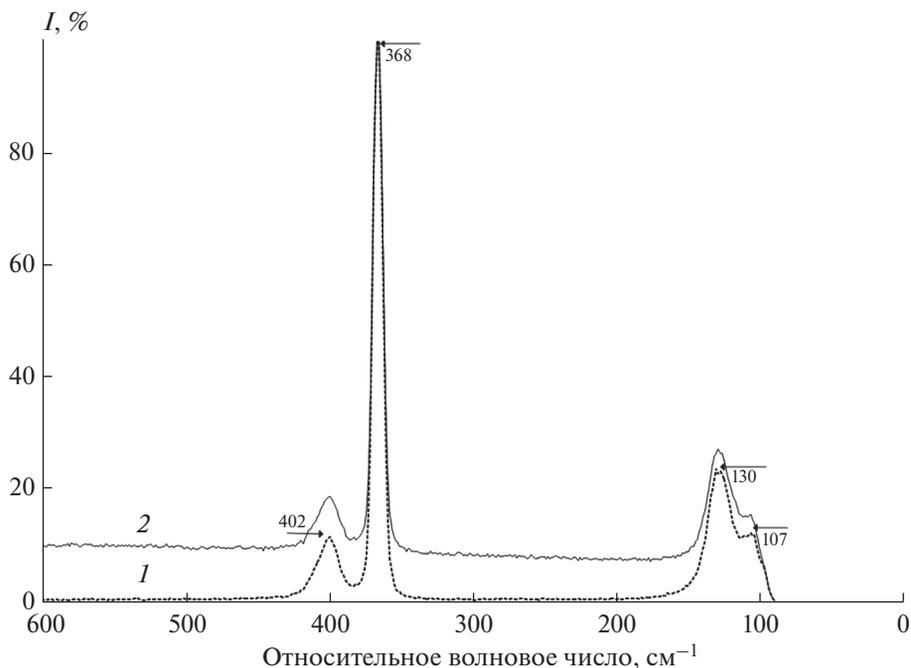


Рис. 3. КР-спектры SnCl_4 : 1 – после ректификационной очистки, 2 – непосредственно после синтеза.

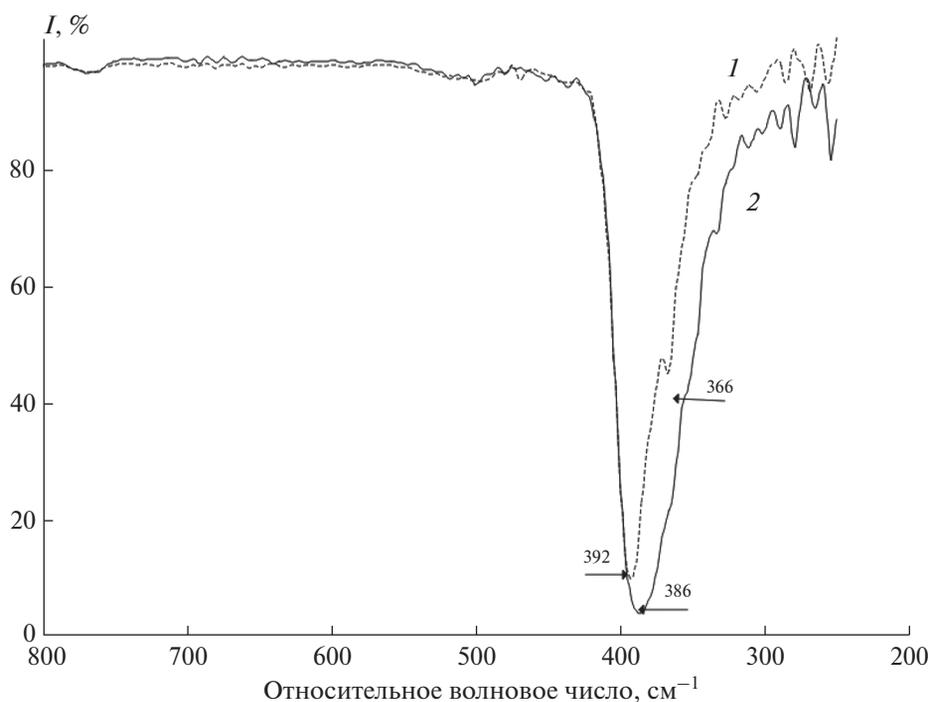


Рис. 4. ИК-спектры SnCl_4 : 1 – после ректификационной очистки, 2 – непосредственно после синтеза.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-33-90217 в части синтеза и очистки, а также в рамках государственного задания при финансовой поддержке Минобрнауки ИОНХ

РАН в части изучения свойств с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН и ИОФ РАН, а также частично при поддержке Минобрнауки России (№ государственного учета НИОКТР АААА-А19-119101590111-2). КР- и ИК-спектры получены на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Win Y.F., Teoh S.G., Yousif E.* // Asian J. Chem. 2013. V. 25. № 16.
<https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.15086>
2. *Antsyshkina A.S., Sadikov G.G., Sevastyanov V.G. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 4. P. 530.
<https://doi.org/10.1134/S0036023611040036>
3. *Radulov P.S., Belyakova Yu.Yu., Demina A.A. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. № 6. P. 1289.
<https://doi.org/10.1007/s11172-019-2555-7>
4. *Попов В.С., Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П. и др.* // Успехи в химии и химической технологии. 2010. Т. 24. № 7. С. 103.
5. *Chizhova N.V., Mal'tseva O.V., Mamardashvili N.Z., Zav'yalov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 5. P. 683.
<https://doi.org/10.1134/S0036023617050072>
6. *Yousif E., Mehdi B.I., Yusopet R. et al.* // J. Taibah University Sci. 2014. V. 8. № 3. P. 276.
<https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2014.01.005>
7. *Osada S., Nishikawa J., Nakanish T. et al.* // Toxicol. Lett. 2005. V. 155. № 2. P. 329.
<https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2004.10.009>
8. *Jeyaseelan E.C., Tharmila S., Niranjana K.* // Spectrochim. Acta, A. 2005. V. 61. № 1-2. P. 77.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2004.03.018>
9. *Wasi N., Singh H.B., Gajanana A., Raichowdhary A.N.* // Inorg. Chim. Acta. 1987. V. 135. № 2. P. 133.
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)83277-6](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)83277-6)
10. *Saxena A.K., Koacher J.K., Tandon J.P., Das S.R.* // J. Toxicol. Environ. Health. 1982. V. 10. № 4-5. P. 709.
<https://doi.org/10.1080/15287398209530289>
11. *Yousif E.* // J. King Saud University-Sci. 2012. V. 24. № 2. P. 167.
<https://doi.org/10.1016/j.jksus.2010.12.002>
12. *Yousif E., Farina Y., Graisa A. et al.* // Iran. J. Chem. Chem. Engineer. 2011. V. 30. № 2. P. 67.
<https://doi.org/10.30492/IJCCE.2011.6287>
13. *Ferreira A.B., Lemos Cardoso A., da Silva M.J.* // Int. Schol. Res Not. 2012. V. 2012.
<https://doi.org/10.5402/2012/142857>
14. *Jung K.D., Joo O.S., Han S.H. et al.* // Catal. Lett. 1995. V. 35. № 3. P. 303.
<https://doi.org/10.1007/BF00807187>
15. *Pilgrim W., Murphy P.V.* // J. Org. Chem. 2010. V. 75. № 20. P. 6747.
<https://doi.org/10.1021/jo101090f>
16. *Li X.* // MRS Online Proceedings Library Archive. 2009. V. 1165.
<https://doi.org/10.1557/PROC-1165-M06-04>
17. *Yavari M., Ebadi F., Meloni S. et al.* // J. Mater. Chem. 2019. V. 7. № 41. P. 23838.
<https://doi.org/10.1039/C9TA01744E>
18. *Dhere R.G., Moutinho H.R., Asher S. et al.* // AIP Conference Proceedings. — American Institute of Physics, 1999. V. 462. № 1. P. 242.
<https://doi.org/10.1063/1.57901>
19. *Степин Б.Д., Горшутейн И.Г., Блюм Г.З. и др.* Методы получения особо чистых неорганических веществ. Л.: Химия, 1960. 127 с.
20. *Девярых Г.Г., Чурбанов М.Ф.* Методы получения веществ особой чистоты. М.: Знание, 1976. 63 с.
21. *Нисельсон Л.А.* Межфазовые коэффициенты распределения. М.: Наука, 1992.
22. CRC handbook of chemistry and physics / Ed. Lide D.R. CRC press, 2004.
23. *Brekhovskikh M.N., Mastryukov M.V., Kornev P.V. et al.* // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 9. P. 974.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X1909001X>
24. *Welsh H.L., Crawford M.F., Scott G.D.* // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. № 2. P. 97.
<https://doi.org/10.1063/1.1746824>
25. *Long D.A., Spencer T.V., Waters D.N. et al.* // Proc. R. Soc. London, Ser. A. 1957. V. 240. № 1223. P. 499.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1957.0103>
26. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / Пер. с англ. Христенко Л.В., под ред. Пентина Ю.А. М.: Мир, 1991.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.719+546.151+546.14

СОЛЬВОТЕРМАЛЬНЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ИОДИДНЫХ
И БРОМИДНЫХ ТРЕУГОЛЬНЫХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Re(III)

© 2021 г. М. А. Михайлов^{a, *}, Т. С. Сухих^a, М. Н. Соколов^{a, b, c}

^aИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

^bНовосибирский национальный исследовательский государственный университет,
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

^cКазанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская, 18,
Казань, Республика Татарстан, 420008 Россия

*e-mail: mikhajlovmaks@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.02.2021 г.

После доработки 11.03.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

Кристаллический Re_3I_9 (**1**) получен с количественным выходом по гидротермальной реакции NaReO_4 с концентрированной кислотой HI при 200°C . Установлено, что реакция Re_3I_9 с концентрированной кислотой HBr при 200°C приводит к полному замещению иодидных лигандов на бромидные с сохранением кластерного ядра, а при добавлении в реакционную смесь пиридина кристаллизуется пиридиниевая соль $(\text{PyH})_2[\text{Re}_3\text{Br}_9(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**). В присутствии фосфорной кислоты выделены комплексы $(\text{PyH})_2[\text{Re}_3\text{Br}_9(\text{PO}_4\text{H})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**) и $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Re}_3\text{Br}_9(\text{PO}_4\text{H})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4**). Кристаллические структуры соединений **2–4** определены методом рентгеноструктурного анализа. Комплексы **1** и **4** охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа, соотношение Re/галоген для соединений **1–4** определено методом энергодисперсионной спектроскопии. Данные элементного анализа и ^{31}P ЯМР-спектроскопии получены для соединения **4**, спектры колебательной спектроскопии записаны для **1** (дальняя ИК-область) и **4** (ближняя ИК-область). Данные термической стабильности в инертной атмосфере получены для **1**.

Ключевые слова: кластеры, иодиды, бромиды, рений, рентгеноструктурный анализ, аквакомплексы, фосфатные комплексы

DOI: 10.31857/S0044457X21070084

ВВЕДЕНИЕ

Тригалогениды рения были получены вскоре после открытия этого элемента в начале 1930-х гг. [1], но их кластерная природа установлена лишь в 1960-е гг. По данным рентгеноструктурного анализа (РСА), ReX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) содержат треугольные кластерные группировки $\{\text{Re}_3(\mu_2\text{-X})_3\}^{6+}$, связанные галогенидными мостиками в слои (хлорид, бромид) или зигзагообразные цепочки (иодид), и более адекватно описываются утроенной формулой Re_3X_9 [2–4]. Интерпретация коротких расстояний рений–рений как результат образования двойной связи между атомами металла явилась важной вехой в становлении концепции кластеров как отдельного класса химических соединений. Эта необычная связевая ситуация (три двойные связи металл–металл в трехчленном цикле) по-разному интерпретируется теоретиками: либо как пример системы с высокой степенью ароматичности [5], либо как систе-

ма с полностью локализованными π -связями Re–Re [6]. Химические свойства кластерных тригалогенидов рения активно изучались в 60–80-е гг., при этом были найдены примеры как реакций замещения лигандов без изменения кластерного ядра, так и реакций, ведущих к трансформации кластера [7]. Позднее было показано, что тригалогениды Re_3X_9 являются удобными строительными блоками и/или стартовыми соединениями для получения халькогенидных и пниктидных кластеров рения [8–11]. Тем не менее, на наш взгляд, химические свойства и синтетический потенциал этого интересного класса соединений изучены недостаточно. Это во многом связано с отсутствием удобных способов получения Re_3X_9 в больших количествах. Анализ опубликованных методов синтеза показывает, что самым доступным из тригалогенидов является наименее изученный Re_3I_9 , а получение хлорида и бромидов требует нескольких стадий [12]. Прямым синтезом из простых веществ может быть получен

лишь Re_3Br_9 , однако экспериментальные условия (многодневное нагревание при 600°C в запаянной ампуле) создают опасность взрыва ампулы и не позволяют нарабатывать большие количества продукта [13]. В настоящей работе предложена оптимизированная методика синтеза кристаллического Re_3I_9 и его превращения в бромид и его производные с количественным выходом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерчески доступные реактивы (NaReO_4 , HI , HBr , H_3PO_4 , Et_4NBr , пиридин) со степенью чистоты не ниже “ч. д. а.”. ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрометрах Scimitar FTS 2000 ($4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$) и Vertex 80 ($600\text{--}100\text{ см}^{-1}$). Энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию выполняли на спектрометре Hitachi Tabletop Microscope TM-3000, снабженном системой Quantax 70. Спектр ^{31}P ЯМР записывали на спектрометре Bruker Avance 500 при комнатной температуре с H_3PO_4 в качестве внутреннего стандарта. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на порошковом дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK_α -излучение, OneSight линейный детектор) в интервале углов $3^\circ < 2\theta < 60^\circ$ с шагом 0.0143° при комнатной температуре, толщина слоя образца составляла 100 мкм. Теоретическая дифрактограмма для Re_3I_9 была рассчитана из опубликованных данных по структуре монокристалла [4]. Термогравиметрический анализ выполняли на термоанализаторе Netzsch STA 449 F1 Jupiter. Измерения проводили в гелиево-водородной атмосфере (10 об. % H_2) в области температур $30\text{--}800^\circ\text{C}$, скорость потока 30 мл/мин, открытый корундовый тигель, скорость нагревания 10 град/мин. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью стандартного программного пакета Proteus Analysis [14].

Рентгеноструктурный анализ соединений **2–4** (табл. 1) проводили по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker Apex DUO, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором, с использованием излучения MoK_α ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом ϕ - и ω -сканирования узких (0.5°) фреймов. Поглощение для **4** учтено по программе SADABS [15]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК по комплексу программ SHELXT [16] и SHELXL [17] с использованием программной оболочки Olex2 [18]. Для соединений **2** и **3** с помощью построения реконструкций обратного пространства обнаружено по два кристаллических домена с разной ориентацией; других особенностей (в том числе диффузного рассеяния) не обнаружено. Проведено интегрирование массивов с учетом двух доменов, поглощение учте-

но по программе TWINABS (TWINABS-2012/1, Bruker, 2012). Это позволило решить проблему высокой остаточной электронной плотности, но не в полной мере. Данную плотность также не удалось описать разупорядочением кластерных фрагментов из-за отсутствия локализованных пиков. Тем не менее предложенные структурные модели имеют разумную геометрию и показывают достаточно хорошее согласие с экспериментом. В соединениях **2** и **3** атомы водорода групп OH размещены вдоль линии водородных связей; соответствующие фрагменты OH и H_2O уточнены в приближении жесткого тела и в модели “наездника”. В случае комплекса **4** для молекул H_2O акцепторы водородных связей на подходящих расстояниях не найдены, поэтому атомы H не локализованы, но включены в формулу соединения. Данные РСА депонированы в Кембриджском банке структурных данных (КБСД, 2031220–2031222) и могут быть получены у авторов или по адресу: <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>

Синтез Re_3I_9 (1). Навеску 0.80 г NaReO_4 (2.92 ммоль) помещали в тефлоновый реактор (общий объем 32 мл) и добавляли 20 мл 55%-ной HI . Реактор герметизировали и помещали в металлический автоклав, который выдерживали в печи при 200°C в течение 10 ч. После охлаждения реактор открывали и образовавшийся мелкокристаллический черный осадок собирали на мелкопористом стеклянном фильтре (P4, 16 мкм), промывали до бесцветных вытяжек этанолом, затем диэтиловым эфиром и сушили на воздухе. Выход 1.47 г (89%). По данным РФА, продукт содержит Re_3I_9 в качестве единственной кристаллической фазы. По данным энергодисперсионного анализа, атомное отношение $\text{Re} : \text{I} = 3.0 : 9.0$. ИК-спектр ($600\text{--}100\text{ см}^{-1}$, KBr): 225 ср, 186 ср, 174 сл, 163 сл. Термогравиметрический анализ показал, что порошок Re_3I_9 стабилен при нагревании в инертной атмосфере до 300°C , разлагается на простые вещества в одну стадию при повышенных температурах с максимальной скоростью при 425°C .

Синтез $(\text{PyH})_2[\text{Re}_3\text{Br}_{11}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2). Навеску 200 мг (117 ммоль) порошка Re_3I_9 помещали в тефлоновый реактор ($V = 32\text{ мл}$), приливали 20 мл концентрированной HBr и барботировали суспензию аргоном в течение 10 мин. Герметизированный реактор помещали в металлический автоклав и выдерживали в печи при 200°C в течение 15 ч. После охлаждения до комнатной температуры красно-коричневый раствор (твердая фаза отсутствовала) переносили в стеклянный стакан. В полученный раствор был добавлен пиридин (100 мкл, 1.24 ммоль), что привело к образованию в течение нескольких дней кристаллического вещества, из которого были отобраны монокристаллы, пригодные для РСА. Выход 26%. По данным энергодисперсионного

Таблица 1. Кристаллографические данные и детали эксперимента для соединений 2–4

Параметр	2	3	4
Брутто-формула	$C_{10}H_{22}Br_{11}N_2O_5Re_3$	$C_{10}H_{15}Br_9N_2O_5PRe_3$	$C_{16}H_{45}Br_9N_2O_6PRe_3$
M	1687.90	1552.00	1671.27
T , К	150(2)	150(2)	150(2)
Пр. гр.	$P2_1/m$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
a , Å	9.7270(8)	10.7577(8)	13.3239(8)
b , Å	15.6405(17)	15.8421(12)	18.4877(10)
c , Å	10.7004(13)	17.4628(13)	15.2231(6)
α , град	90	72.175(2)	90
β , град	112.794(3)	79.496(2)	95.561(2)
γ , град	90	82.186(3)	90
V , Å ³	1500.8(3)	2775.5(4)	3732.2(3)
Z	2	4	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	3.735	3.714	2.965
μ , мм ⁻¹	26.737	26.090	19.415
$F(000)$	1492.0	2736.0	3016.0
Диапазон сбора данных по 2θ , град	4.128–59.232	2.478–2.934	3.78–51.364
Диапазоны h, k, l	$-13 \leq h \leq 12, 0 \leq k \leq 21, 0 \leq l \leq 14$	$-12 \leq h \leq 13, -19 \leq k \leq 19, -21 \leq l \leq 21$	$-16 \leq h \leq 16, -22 \leq k \leq 22, -18 \leq l \leq 18$
Число измеренных рефлексов	12441	38817	25486
Число независимых рефлексов [$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$]	8447 [0.0821, 0.1081]	17188 [0.0575, 0.0782]	7091 [0.0634, 0.0753]
Число ограничений/уточняемых параметров	5/164	6/510	26/351
GOOF по F^2	1.035	1.044	1.003
R -фактор ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0642, wR_2 = 0.1670$	$R_1 = 0.0683, wR_2 = 0.1710$	$R_1 = 0.0385, wR_2 = 0.0674$
R -фактор (все данные)	$R_1 = 0.1013, wR_2 = 0.1895$	$R_1 = 0.0989, wR_2 = 0.1930$	$R_1 = 0.0732, wR_2 = 0.0755$
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}, e/\text{Å}^3$	4.98/–4.01	6.52/–4.20	1.37/–1.31

анализа, атомное отношение Re : Br = 3.0 : 11.0. Рассчитанный структурный состав монокристалла – $(\text{PyH})_2[\text{Re}_3\text{Br}_{11}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Синтез $(\text{PyH})_2[\text{Re}_3\text{Br}_9(\text{PO}_4\text{H})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3). Навеску 200 мг (117 ммоль) порошка Re_3I_9 помещали в тefлоновый реактор с концентрированной HBr , как описано выше, и добавляли 3 мл H_3PO_4 , после чего суспензию барботировали аргоном в течение 10 мин. Герметизированный реактор помещали в металлический автоклав и выдерживали в печи при 200°C в течение 15 ч. После охлаждения до комнатной температуры красно-коричневый раствор (твердая фаза отсутствовала) переносили в стеклянный стакан. В раствор был добавлен пиридин (100 мкл, 1.24 ммоль), что привело к образованию в течение нескольких дней кристаллического вещества, из которого были ото-

браны монокристаллы, пригодные для РСА. Рассчитанный структурный состав монокристалла – $(\text{PyH})_2[\text{Re}_3\text{Br}_9(\text{PO}_4\text{H})] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Добавление избытка пиридина к кислотному раствору не приводит к увеличению содержания фазы $(\text{PyH})_2[\text{Re}_3\text{Br}_9(\text{PO}_4\text{H})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, а по мере упаривания раствора образуется густое красно-коричневое масло с вкрапленными в него редкими монокристаллами целевого соединения. Выход 20%. По данным энергодисперсионного анализа, атомное отношение Re : Br = 3.0 : 9.0.

Синтез $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Re}_3\text{Br}_9(\text{PO}_4\text{H})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4). Сольвотермальный синтез проводили аналогично синтезу соединения 3. Вместо пиридина в предварительно упаренный до объема ~5 мл и остывший красно-коричневый реакционный раствор добавляли раствор Et_4NBr (1 г, 4.78 ммоль, в

5 мл HBr). Полученную взвесь помещали в холодильник на 12 ч для максимально полного осаждения продукта. Выпавший осадок малинового цвета отфильтровывали на стеклянном фильтре и сушили в токе воздуха. Выход 150 мг (77%). Пригодные для PCA кристаллы были получены медленным насыщением парами диэтилового эфира раствора отфильтрованного продукта в ацетонитриле. Рассчитанный структурный состав монокристалла — $(Et_4N)_2[Re_3Br_9(PO_4H)] \cdot 2H_2O$. Фазовая чистота массы вещества была определена методом РФА. Данные энергодисперсионного анализа: атомное отношение Re : Br = 3.0 : 9.0.

	C	H	N
Найдено, %:	11.6;	2.7;	1.70.
Для $(Et_4N)_2[Re_3Br_9(PO_4H)] \cdot 2H_2O$			
вычислено, %:	11.5;	2.7;	1.68.

Спектр ЯМР ^{31}P (C_6D_6 ; δ , м.д.): 19.8. ИК-спектр (cm^{-1}): 3005 сл, 2980 ср, 1458 с, 1398 ср, 1371 сл, 1304 ср, 1182 с, 1076 с, 1051 с, 1032 с, 1003 с, 976 ср, 901 с, 785 с, 596 с, 571 ср, 494 с, 467 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения Re_3I_9 (1) была использована реакция, рекомендованная Малатеста [19], а именно — восстановление перрената в концентрированном водном растворе HI. Мы упростили методику, взяв $NaReO_4$ вместо $HReO_4$ и используя HI в качестве источника иода и восстановителя (вместо этанола). В гидротермальных условиях кристаллический однофазный безводный продукт образуется почти с количественным выходом. Дифрактограмма продукта (рис. S1) соответствует рассчитанной исходя из опубликованных структурных данных для монокристалла Re_3I_9 [4]. Термогравиметрический анализ подтверждает состав Re_3I_9 . Разложение происходит в одну стадию при нагревании выше $300^\circ C$ в восстановительной (H_2/He) атмосфере, причем единственным твердым продуктом разложения является металлический рений (рис. S2). Количественное образование Re_3I_9 в указанных условиях указывает на то, что при достаточно высоких температурах (и в кислых средах) иодид-ион способен восстанавливать $Re(VI)$ до $Re(III)$. Это подтверждается сообщением Кохеля, согласно которому $Re(V)$ (в виде $[Re_2OCl_{10}]^{4-}$) был восстановлен до $Re(III)$ иодидом в аналогичных условиях ($200^\circ C$, 20 ч). Из-за присутствия HCl в системе конечный продукт был выделен в виде смешанной соли $(4,4'-bipyH_2)[Re_3I_3Cl_8(H_2O)] \cdot 2H_2O$. Выход продукта не сообщается [20]. Здесь, как и в нашем случае, I^- действует одновременно как восстано-

витель и способствует образованию кластеров, формируя ядро $\{Re_3(\mu_2-I)_3\}^{6+}$.

Для реакции полного замещения всех иодидных лигандов в Re_3I_9 на бромидные без разрушения кластерного ядра мы использовали реакцию с концентрированной кислотой HBr в гидротермальных условиях. Действительно, при нагревании в течение 15 ч при $200^\circ C$ происходит полное превращение кластерного ядра $\{Re_3(\mu_2-I)_3\}^{6+}$ в $\{Re_3(\mu_2-Br)_3\}^{6+}$, в результате которого в среде $HBr_{конц}$ образуется набор комплексов $[\{Re(\mu_2-Br)_3Br_6\}(H_2O)_xBr_{3-x}]^{-(3-x)}$. При добавлении пиридина в реакционный раствор образуются темно-красные кристаллы $(PyH)_2[Re_3Br_{11}(H_2O)] \cdot 4H_2O$ (2). В литературе описано несколько примеров подобного лигандного обмена: превращение Re_3Cl_9 в Re_3I_9 под действием BI_3 при $310^\circ C$ [21], а также превращение Re_3Cl_9 в $[Re_3(NCS)_{12}]^{3-}$, $[Re_3(CH_3)_9]$, $[Re_3(iPrO)_9]$ в реакциях с роданидом, CH_3MgI или изопропилатом натрия соответственно [22–24]. Описан также ряд бромидных кластерных комплексов рения, выделенных из растворов Re_3Br_9 в HBr. Анионный комплекс $[Re_3Br_{11}(H_2O)]^{2-}$, наряду с нейтральными молекулами $[Re_3Br_9(H_2O)_3]$, присутствует в структуре аддукта $(NMe_4)_2[Re_3Br_{11}(H_2O)][Re_3Br_9(H_2O)_3] \cdot 2H_2O$ [25]. Попытка дальнейшего восстановления рения при проведении реакции Re_3I_9 с концентрированной HBr в присутствии H_3PO_2 привела к образованию фосфатного комплекса $[Re_3Br_9(PO_4H)]^{2-}$, который также образуется при непосредственном введении фосфорной кислоты в реакционную смесь и был выделен в виде солей с катионами пиридиния (3) и тетраэтил-аммония (4). Аналогичный фосфатный комплекс $(Me_4N)_2(H_7O_3)[Re_3Cl_9(PO_4)]$ был получен ранее [26].

По данным PCA, $(PyH)_2[Re_3Br_{11}(H_2O)] \cdot 4H_2O$ (2) изоструктурен ранее описанному хлоридному комплексу $(PyH)_2[Re_3Cl_{11}(H_2O)] \cdot 4H_2O$ [27]. Все три мостиковые позиции, шесть терминальных внеплоскостных позиций (аксиальные позиции, а) и две терминальные позиции в плоскости кластерного ядра $\{Re_3(\mu_2-Br)_3\}^{6+}$ (экваториальные позиции, е) заняты бромидными лигандами, а оставшуюся терминальную позицию в плоскости кластерного ядра занимает координированная молекула воды ($Re-O$ 2.248(14) Å; в хлоридном аналоге 2.226 Å), рис. 1. Длины связей $Re-Br$ строго дифференцированы в зависимости от занимаемой позиции и увеличиваются в ряду: терминальные аксиальные (2.459(8) Å) < мостиковые (2.56(1) Å) < терминальные экваториальные (2.76(3) Å) (приведены средние длины связей из табл. 2). Расстояние $Re-Re$ (2.48(1) Å) несколько длиннее, чем в изоструктурном хлоридном комплексе, что может быть связано с “матричным”

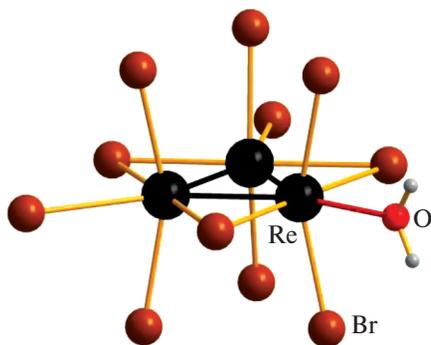


Рис. 1. Строение кластерного фрагмента $[\text{Re}_3(\text{H}_2\text{O})\text{Br}_{11}]^{2-}$ в **2**.

эффектом больших по размеру мостиковых атомов брома. В целом все геометрические характеристики кластера **2** типичны для этого семейства треугольных галогенидных кластерных комплексов рения. Следует отметить, что, несмотря на разницу в длинах связей, терминальные аксиальные лиганды (не говоря уже об экваториальных) более лабильны, чем мостиковые [22]. Следующим этапом организации кристаллической структуры является формирование единых ионно-молекулярных нейтральных ассоциатов $\{[\text{Re}_3\text{Br}_{11}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4(\text{pyH})_2\}$, в которых координированная к кластерному аниону молекула воды связана водородной связью с двумя молекулами кристаллизационной воды, каждая из которых, в свою очередь, связана с дополнительной молекулой воды, связанной с пиридиновым катионом. Ассоциаты упаковываются таким образом, что кластерные анионы и катионы пиридиния образуют чередующиеся слои параллельно плоскости (100).

Координация фосфата в кластерном анионе $[\text{Re}_3\text{Br}_9(\text{PO}_4\text{H})]^{2-}$ в структурах **3** и **4** аналогична наблюдавшейся в $(\text{Me}_4\text{N})_2(\text{H}_7\text{O}_3)[\text{Re}_3\text{Cl}_9(\text{PO}_4)]$ (монокристаллы последнего были получены перекристаллизацией продукта реакции Ag_3PO_4 с Re_3Cl_9 в ацетоне из смеси HCl/EtOH в присутствии Me_4NCl) [26]. Три атома кислорода фосфатного лиганда замещают три аксиальных бромидных лиганда в гипотетическом анионе $[\text{Re}_3\text{Br}_{12}]^{3-}$. При этом расстояния $\text{Re}-\text{Re}$ и $\text{Re}-\text{Br}$ для мостиковых и аксиальных бромидных лигандов в **3** и **4** несущественно отличаются от таковых в структуре **2**, в то время как для экваториальных бромидных лигандов расстояния $\text{Re}-\text{Br}$ в **3** и **4** укорачиваются примерно на 0.1 \AA по сравнению с **2**, хотя и остаются существенно длиннее, чем для двух других типов бромидных лигандов (табл. 2). Расстояния $\text{Re}-\text{O}_{(\text{PO}_4)}$ в соединениях **3** и **4** немного длиннее, чем в $[\text{Re}_3\text{Cl}_9(\text{PO}_4)]^{3-}$ ($2.01-2.04 \text{ \AA}$). В обеих структурах наблюдаются короткие кон-

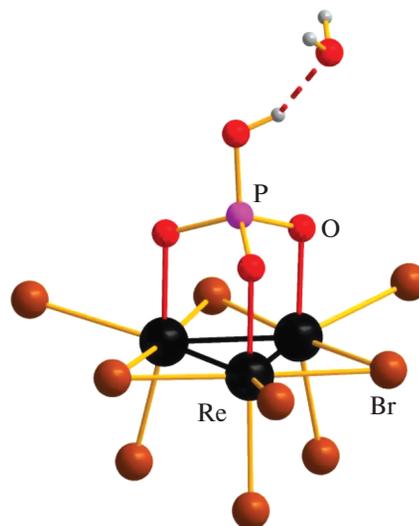


Рис. 2. Строение кластерного фрагмента $[\text{Re}_3(\text{PO}_4\text{H})\text{Br}_9]^{2-}$ в **3** и **4**, связанного водородной связью с молекулой H_2O (показано пунктирной линией).

такты $\text{P}-\text{O}\cdots\text{O}$: для соединения **3** они составляют $2.43(3)$ и $2.47(2) \text{ \AA}$ для двух независимых кластеров, для соединения **4** – $2.496(15)$ и $2.501(14) \text{ \AA}$ для разупорядоченных молекул воды (рис. 2). На расстоянии $2.729(17)$ и $2.607(15) \text{ \AA}$ имеется еще один атом O , соответствующий кристаллизационной молекуле воды. Из-за относительно низкого качества данных РСА для **3** и **4** и наличия разупорядочения нельзя локализовать соответствующие протоны. Можно предположить, что происходит делокализация протона между фосфатным лигандом и ближайшей молекулой H_2O , которую можно описать двумя предельными вариантами: $[\text{Re}_3\text{Br}_9\text{O}_3\text{PO}]^{3-}\cdots\text{H}_3\text{O}^+$ и $[\text{Re}_3\text{Br}_9\text{O}_3\text{POH}]^{2-}\cdots\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 2. Средние межатомные расстояния в соединениях **2–4**. В скобках приведены среднеквадратичные отклонения по выборке из соответствующих независимых расстояний для каждой структуры

Структура	2	3	4
$\text{Re}-\text{Re}$	2.48(1)	2.474(2)	2.478(8)
$\text{Re}-\text{Br}(\text{term})^a$	2.459(8)	2.431(6)	2.440(4)
$\text{Re}-\text{Br}(\text{term})^e$	2.76(3)	2.66(2)	2.66(2)
$\text{Re}-\text{Br}(\text{br})$	2.56(1)	2.538(7)	2.55(1)
$\text{Re}-\text{O}$	2.248(14)	2.05(1)	2.04(1)

^aАксиально расположенные атомы Br ; ^e экваториально расположенные атомы Br ; term – терминальный, br – мостиковый.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Найден удобный и эффективный сольватер-мальный способ синтеза Re_3I_9 и бромидных треугольных кластерных комплексов $\text{Re}(\text{III})$. Аквакомплексы $[\text{Re}_3\text{Br}_{11}(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ могут служить удобными стартовыми соединениями для синтеза других производных с кластерным ядром $\{\text{Re}_3\text{Br}_3\}^{6+}$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХХ СО РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1. Дифрактограмма Re_3I_9 (обозначена черным цветом), теоретически рассчитанная показана красным цветом.

Рис. S2. Данные термогравиметрического анализа Re_3I_9 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Друзе И. Рений / Пер. с англ. Хмельницкого Л.И., под ред. Лапицкого А.В., М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1951. 116 с.
2. Cotton F.A., Mague J.T. // *Inorg. Chem.* 1964. V. 3. № 10. P. 1402.
3. Cotton F.A., Lippard S.J. // *Inorg. Chem.* 1965. V. 4. № 1. P. 59.
4. Bennett M.J., Cotton F.A., Foxman B.M. // *Inorg. Chem.* 1968. V. 7. № 8. P. 1563.
5. Alvarado-Soto L., Schott V.E., Zarate X. et al. // *Chem. Phys. Lett.* 2012. V. 545. P. 50.
6. Sergeeva A.P., Boldyrev A.I. // *Comment. Inorg. Chem.* 2010. V. 31. P. 2.
7. Cotton F.A., Walton R.A. Multiple bonds between metal atoms. Oxford: Clarendon Press, 1993. 787 p.
8. Sokolov M.N., Naumov N.G., Samoylov P.P., Fedin V.P. // *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, Oxford: Elsevier Ltd., 2013. P. 271.
9. Pronin A.S., Smolentsev A.I., Mironov Y.V. // *Russ. Chem. Bull.* 2019. V. 68. № 4. P. 777. [Пронин А.С., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В. // *Изв. АН. Сер. химическая.* 2019. Т. 68. № 4. С. 777.]
10. Pronin A.S., Smolentsev A.I., Kozlova S.G. et al. // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. № 11. P. 7368.
11. Pronin A.S., Gaifulin Y.M., Smolentsev A.I. et al. // *J. Cluster. Sci.* 2019. V. 30. P. 1253.
12. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Мир, 1985. С. 1612–1716.
13. Колбин Н.И., Овчинников К.В. // *Журн. неорган. химии.* 1968. Т. 13. С. 1190.
14. NETZSCH Proteus Thermal Analysis v.6.1.0–NETZSCH-Gerätebau GmbH–Selb/Bayern, Germany. 2013.
15. Bruker AXS Inc. APEX2 (Version 2.0), SAINT (Version 8.18c), SADABS (Version 2.11), Bruker Advanced X-ray Solutions. Madison, Wisconsin, USA, 2000–2012.
16. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 2015. V. 71. P. 3.
17. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. C.* 2015. V. 71. P. 3.
18. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. P. 339.
19. Malatesta L. // *Inorg. Synth.* 1963. V. 7. P. 1850.
20. Kochel A. // *Inorg. Chem. Commun.* 2007. V. 10. P. 1440.
21. Bush M.A., Druce P.M., Lappert M.F. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1973. P. 500.
22. Robinson B.H., Fergusson J.E. // *J. Chem. Soc.* 1964. P. 5683.
23. Masters A.F., Mertis, K., Gibson G.F., Wilkinson G. // *New J. Chem.* 1977. V. 1. P. 389.
24. Hoffman D.M., Lappas D., Wierda D.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1989. V. 111. P. 1531.
25. Moller A., Meyer G. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1993. V. 619. P. 1655.
26. Irmeler M., Meyer G. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1990. V. 587. P. 197.
27. Irmeler M., Meyer G. // *J. Less-Common Metals.* 1987. V. 127. P. 133.

**КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ**

УДК 548.73+546.94

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МОНОМЕРНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ
МОНООКСОКОМПЛЕКСОВ d^2 -РЕНИЯ(V) [ReO(Lⁿ_{пента})]
С ПЕНТАДЕНТАТНО-ХЕЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ,
СОДЕРЖАЩИМИ КИСЛОРОД**

© 2021 г. В. С. Сергиенко^{a, b, *}, А. В. Чураков^a^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия^bВсероссийский институт научной и технической информации РАН, ул. Усиевича, 20, Москва, 125190 Россия

*e-mail: sergienko@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 25.12.2020 г.

После доработки 08.02.2021 г.

Принята к публикации 27.02.2021 г.

Рассмотрены особенности строения 11 мономерных октаэдрических монооксокомплексов [d^2 -Re(V)], [ReO(Lⁿ_{пента})] с пентадентатно-хелатными лигандами (3O, 2N), (2O, 3N), (2O, 2N, P), (2O, 2N, S), (O, 2N, 2S). В *транс*-позициях к кратносвязанным лигандам O(оксо) всегда располагаются атомы O(Lⁿ_{пента}). В девяти соединениях с отрицательно заряженными атомами кислорода лигандов Lⁿ_{пента} в *транс*-положениях к кратносвязанным лигандам O(оксо) связи Re–O(L)_{транс} (1.960–2.065 Å) сопоставимы по длине, несколько длиннее или заметно короче, чем Re–O(L)_{цис} (1.952–2.140 Å). Эти связи Re–O(L) в *транс*-позициях к оксолигандам можно рассматривать как имеющие повышенную кратность, так как они соизмеримы по длине (а не удлинены вследствие структурного проявления трансвлияния оксолиганда (СПТВ)) с расстояниями Re–O(L)_{цис}. В данном случае можно говорить о псевдодиоксокомплексах, содержащих два лиганда (O(оксо) и O(L_{транс})) со связями Re–O повышенной кратности (соответственно ~2.5 и ~1.5). В остальных двух комплексах связи Re–O(L_{пента})_{транс} (2.200 и 2.252 Å) существенно удлинены. В этих двух случаях следует говорить о СПТВ кратносвязанного оксолиганда.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, мономерные шестикоординационные монооксо-соединения, полидентатные лиганды

DOI: 10.31857/S0044457X21070114

ВВЕДЕНИЕ

Особенности строения мономерных октаэдрических комплексов (МОК) d^0 -, d^2 -металлов V–VII групп (Nb, V, Mo, W, Re, Tc) с кратными связями Re–O(оксо) рассмотрены в работах [1–7]. Для d^2 -Re(V) методом рентгеноструктурного анализа определена кристаллическая структура более пятисот соединений (Кембриджский банк структурных данных, версия 5.42, ноябрь 2020 г. [8]). Большое количество из них — МОК ReO_{оксо}O(Lig)_{транс} с атомами кислорода моно- и полидентатных лигандов в *транс*-положениях к лигандам O(оксо). Ранее мы опубликовали обзорные статьи по МОК d^2 -Re(V) с полидентатными лигандами — бидентатно-хелатными (O, O) [9], (O, S) и (O, C) [10], (O, P) [11], (O, N) [12, 13]; тридентатно-хелатными (O, N, O) [14], (O, S, O) и (S, O, S) [15], (O, P, O) и (O, P, N) [16], (O, N, S) [17], (O, O, O) [18], (O,

N, N) [19] и тетрадентатно-хелатными (O, O, O, O) [18], (O, O, N, P) [20].

Структурное проявление трансвлияния (СПТВ) кратносвязанного оксолиганда — удлинение противоположной связи Re–L_{транс} — определяется параметром Δ (разность длины одноименных связей {[Re–L_{транс}] – [Re–L_{цис}]}).

В данной статье обсуждаются типичные особенности кристаллической структуры мономерных октаэдрических монооксокомплексов [ReO(Lⁿ_{пента})], содержащих пентадентатно-хелатные Lⁿ_{пента} лиганды пяти типов: (3O, 2N), (2O, 3N), (2O, 2N, P), (2O, 2N, S), (O, 2N, 2S). *Транс*-позиции к кратносвязанным оксолигандам всегда занимают атомы кислорода лигандов Lⁿ_{пента}. При координации с рением лиганды Lⁿ_{пента} замыкают (за одним исключением — см. далее) четыре

Таблица 1. Основные геометрические параметры (Å) в мономерных октаэдрических монооксокомплексах [ReO(Lⁿ_{пента})] (после значков ± приведены разбросы расстояний)

Комплекс	Re=O	Re—L _{цис}	Re—O(L ⁿ _{пента}) _{транс}	Δ	Ссылка
[ReO(L ¹ _{пента})] · 2C ₄ H ₈ O ₂ · O ₂ S(=O)Me ₂ · 0.5H ₂ O (I)	1.693(8)	1.993(8) ± 0.011 O(L ¹ _{пента}) 2.155(9) ± 0.009 N(L ¹ _{пента})	1.975(7)	−0.018	[21]
[ReO(L ² _{пента})] (II)	1.71(2)	2.015(20) ± 0.025 O(L ² _{пента}) 2.135(20) ± 0.015 N(L ² _{пента})	1.980(20)	−0.035	[21]
[ReO(L ³ _{пента})] · OC ₄ H ₈ · MeOH (III)	1.701(8)	1.998(13) ± 0.035 O(L ³ _{пента}) 2.164 ± 0.001 N(L ³ _{пента})	1.960(7)	−0.038	[22]
[ReO(L ⁴ _{пента})](PF ₆) (IV)	1.678(4)	1.952(3) O(L ⁴ _{пента}) 2.173(4) N(L ⁴ _{пента}), амин 2.107(4) ± 0.018 N(L _{пента} , имин)	1.999(3)	0.047	[23]
[ReO(L ⁵ _{пента})] (V)	1.72(1)	2.14(1) O(L ⁵ _{пента}) 2.05(1) ± 0.01 N(L ⁵ _{пента}), транс к O 1.91(1) N(L ⁵ _{пента}), транс к N	2.09(1)	−0.05	[24]
[ReO(L ⁶ _{пента})] · OC ₄ H ₈ (VI)	1.687(6)	2.016(7) O(L ⁶ _{пента}) 2.035(6) NH(L ⁶ _{пента}) 1.943(8) N(L ⁶ _{пента}) 2.4000(3) P(L ⁶ _{пента})	2.035(6)	0.019	[26]
[ReO(L ⁷ _{пента})] (VII)	1.672(7)	2.055(7) O(L ⁷ _{пента}) 2.037(5) N(sp ²)(L ⁷ _{пента}) 2.207(7) N(sp ³)(L ⁷ _{пента}) 2.309(2) S(L ⁷ _{пента})	2.040(7)	−0.015	[27]
[ReO(L ⁸ _{пента})] (VIII)	1.662(6)	2.078(6) O(L ⁸ _{пента}) 2.022(7) N(sp ²)(L ⁸ _{пента}) 2.253(6) N(sp ³)(L ⁸ _{пента}) 2.290(2) S(L ⁸ _{пента})	2.030(7)	−0.048	[28]
[ReO(L ⁹ _{пента})] · 1.25MeOH (IX)	1.651(8)	2.059(6) O(L ⁹ _{пента}) 2.047(7) N(sp ²)(L ⁹ _{пента}) 2.219(7) N(sp ³)(L ⁹ _{пента}) 2.294(2) S(L ⁹ _{пента})	2.065(6)	0.006	[28]
[ReO(L ¹⁰ _{пента})] · H ₂ O (X)	1.701(9)	2.159(9) ± 0.020 N(L ¹⁰ _{пента}) 2.267(3) ± 0.018 S(L ¹⁰ _{пента})	2.200(8)		[31]
[ReO(L ¹¹ _{пента})] (XI)	1.688(10)	2.154(13) ± 0.001 N(L _{пента}) 2.304(4) ± 0.011 S(L ¹¹ _{пента})	2.252(9)		[32]

Условные обозначения лигандов Lⁿ_{пента}: OC₆H₄CH₂NHC₆(OH)₂RNHCH₂C₆H₄O; R = NH₂ (n = 1) и NHC(=O)(CH₂)₃COO (n = 2); n = 3 – OC₆H₄CH₂NHC{C(OH)C(NHCH₂C₆H₄OH)}C(O)CNHCH₂C₆H₄O; n = 4 – {OC₆H₄C(Me)N(CH₂)₃}₂NH; n = 5 – {OC₆H₄C(H)N(CH₂)₂N}; n = 6 – OC₆H₄NCH₂C₆H₄P(Ph)C₆H₄CH₂NHC₆H₄O; n = 7 – OC(=C)CH₂N{CH₂C(=O)O} · CH₂C₆H₄NC(Ph)NC(ONC₄H₉)S; n = 8 – OC(=O)CH₂N{C₆H₄CH₂NC(Ph)NC(NEt)S}CH₂C(=O)O; n = 9 – OC(=O)CH₂N{C₆H₄CH₂NC(Ph)NC(NMeC₆H₄COOEt)S}CH₂C(=O)O; n = 10 – OC(=O)C{C(Me₂)S}NH(CH₂)₂NHC(COOH)C(Me₂)S; n = 11 – OC(=O)C(CH₂S)NH(CH₂)₂NHC(HOOC)CH₂S.

пяти- и шестичленных металлоцикла, попарно сочлененных двумя связями Re–N. Полициклические фрагменты $\text{Re}(\text{L}_{\text{пента}}^n)$ либо асимметричные (а), либо симметричные (б). Последние различаются в зависимости от числа мостиковых атомов углерода, связывающих иминные атомы азота (один или два). Две половинки фрагмента $\text{Re}(\text{L}_{\text{тетра}}^n)$ в варианте (б) связаны зеркальной плоскостью m (как правило, локальной), проходящей через атом Re и либо противоположащий атом N, либо центр противоположащей связи C–C. Основные длины связей в структурно исследованных комплексах приведены в табл. 1.

СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{пента}}^n)]$ ($n = 1-3$) С ПЕНТАДЕНТАТНО-ХЕЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ (3O, 2N)

Известна структура трех соединений указанного в заголовке состава: $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{пента}}^1)] \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{O}_2\text{S}(\text{=O})\text{Me}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (I) [21], $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{пента}}^2)]$ (II) [21] и $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{пента}}^3)] \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot \text{MeOH}$ (III) [22] (рис. 1). Во всех трех комплексных молекулах атомы азота расположены в *цис*-положениях друг к другу, три атома кислорода лигандов $\text{L}_{\text{пента}}^n$ – в *mer*-геометрии. Две комплексные молекулы $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{пента}}^n)]$ кристаллов I, II имеют сходное строение, различаясь лишь одним заместителем R в циклогексановом кольце: $\text{L}_{\text{пента}}^n = 1,3,5$ -тридеокси-1,3-*бис*(2-R)-*цис*-инозитол] $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHC}_6\text{OHR}$, где R = NH_2 (I), $\text{NHC}(\text{=O})\text{CH}_2\text{COO}$ (II). Циклогексановые кольца имеют разную конформацию: уплощенного кресла в I и *твист*-ванны в II. В I связи N–N координированного амина ориентированы по направлению к неподеленной электронной паре некоординированного амина. В обоих комплексах есть две пары шести- и пятичленных металлоциклов: ReOC_3N (A) и ReOC_2N (B). Пары циклов A и B сочленены по связям Re–N. Кроме того, в каждой структуре I, II формируется еще шестичленный хелатный цикл ReNC_3N . В комплексной молекуле $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{пента}}^3)]$ соединения III лиганд $\text{L}_{\text{пента}}^3 = 1,3,5$ -тридеокси-1,3,5-*трис*(2-гидроксibenзил)амино-*цис*-инозитол $[\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHC}\{\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})\}\text{C}(\text{O})\text{CNHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}]$ сопоставим с лигандами $\text{L}_{\text{пента}}^n$ ($n = 1, 2$) в соединениях I, II, формируя при координации с атомом металла сходную пентациклическую систему пяти- и шестичленных металлоциклов. В структуре III экваториальную плоскость октаэдра ReO_4N_2 образуют амино- и феноксигруппы двух гидроксibenзоаминатных единиц. Третья аналогичная единица не координирует атом рения.

В аксиальной позиции (*транс* к O4(оксо)) расположен атом O1 гидроксогруппы циклогексантриазольного фрагмента. Связи Re–O_{транс} в трех структурах (1.960–1.980 Å, средн. 1.972 Å) в среднем на 0.030 Å короче (а не длиннее), чем Re–O_{цис} (1.993–2.015 Å, средн. 2.002 Å).

СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{пента}}^n)]$ ($n = 4, 5$) С ПЕНТАДЕНТАТНО-ХЕЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ (2O, 3N)

Два комплекса указанного в заголовке состава имеют разный заряд. В структуру $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{пента}}^4)](\text{PF}_6)$ (IV) [23] входит однозарядный комплексный катион (рис. 1) ($\text{L}_{\text{пента}}^{4 2-} = \text{бис}(\text{N-метилсалицилидениминато}пропил)амин \{ \text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{CH}_2)_3\}_2\text{NH}$), а структура $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{пента}}^5)] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (V) [24] содержит комплексную молекулу ($\text{L}_{\text{пента}}^{5 3-} = \text{N,N}'\text{-3-азапентен-1,5-диил-бис}(\text{салицилидениминато}) \{ \text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{H})\text{N}(\text{CH}_2)_2\}_2\text{N}$). Оба комплекса близкого состава, симметричные; каждый состоит из двух равных половинок, связанных соответственно NH-группой и атомом N. В обеих структурах атомы кислорода находятся в *цис*-позиции друг к другу, три атома азота – в *mer*-координации. В структуре комплексов IV и V есть по две пары шестичленных металлоциклов ReNC_3N и ReNC_3O , попарно сочлененных тремя связями Re–N. Отклонения атомов рения от экваториальной плоскости (параметр Δ') равны 0.103 и 0.280 Å соответственно в IV и V. Связь Re–O_{транс} (1.999 Å) на 0.047 Å длиннее, чем Re–O_{цис} вследствие СПТВ. Обе связи попадают в интервал значений Re–O(фенолят) 1.92–2.09 Å [25]. Авторы [23] отмечают как неожиданное различие “растворов” циклов: углы NReN равны 87.2(2)° и 97.6(2)°, NReO – 82.3(1)°, 90.3(1)°. Связь Re–N3 (амин), *транс* к Re–O1 (2.173 Å), в среднем на 0.066 Å длиннее, чем Re–N1,2 (имин), *транс* друг к другу (2.107 Å). Структура IV стабилизирована межионными водородными связями C–H...F (H...F 2.38–2.55, C...F 3.26–3.44 Å, углы CHF 137°–168°), N–H...F (H...F 2.26, N...F 3.14 Å, угол NHF 156°), а также внутримолекулярной водородной связью C–H...O3(оксо) (H...O 2.52, C...O 3.04 Å, угол CHO 112°). Кристаллы V изоструктурны кристаллам $[\text{TcO}(\text{L}_{\text{пента}}^5)] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ [25]. Сольватная молекула метанола в структуре V неупорядочена. В отличие от структуры IV, в структуре V связь Re–O_{транс} (2.09 Å) не длиннее, а на 0.05 Å короче связи Re–O_{цис} (2.14 Å), а связь Re–N, *транс* к Re–O_{цис} 1.91 Å, в среднем на 0.14 Å короче (а не длиннее, как в IV) связей Re–N, *транс* друг к другу (2.05 Å).

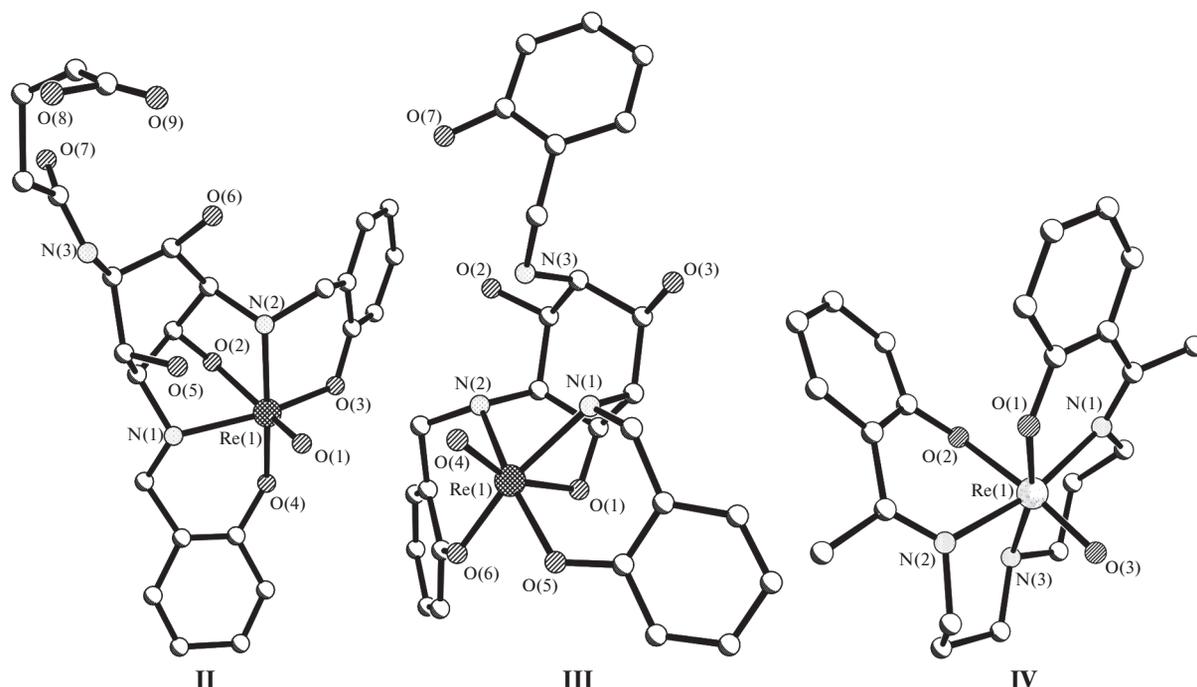


Рис. 1. Структура комплексов $[\text{ReO}(\text{L}^2_{\text{пента}})]$ (II), $[\text{ReO}(\text{L}^3_{\text{пента}})]$ (III) и $[\text{ReO}(\text{L}^4_{\text{пента}})]$ (IV).

СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСА $[\text{ReO}(\text{HL}^6_{\text{пента}})]$ С ПЕНТАДЕНТАТНО-ХЕЛАТНЫМ ЛИГАНДОМ (2O, 2N, P)

Известна одна кристаллическая структура указанного в заголовке комплекса (солюват 1 : 1 с тетрагидрофураном OC_4H_8 (VI)) [26]. В комплексе $[\text{ReO}(\text{HL}^6_{\text{пента}})]$ (рис. 2) в лиганде $\text{HL}^{6-3-}_{\text{пента}}$ [(2,2'-фенилфосфиндиил)-бис(2,1-фениленметилен-имино)дифенолято] $\text{OC}_6\text{H}_4\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{O}$ один атом азота (N1H) депротонирован. При этом связи $\text{Re}-\text{N}$ (в *транс*-позиции друг к другу) неравноценны по длине: $\text{Re}-\text{N1H}$ (2.035 Å) заметно (на 0.092 Å) длиннее, чем $\text{Re}-\text{N2}$ (1.943 Å). Связь $\text{Re}-\text{O2}_{\text{транс}}$ (2.035 Å) на 0.019 Å длиннее, чем $\text{Re}-\text{O3}_{\text{цис}}$ (2.016 Å). При координации лиганда атомом металла $\text{HL}^6_{\text{пента}}$ замыкаются четыре металлоцикла: шестичленные ReNC_3P (А) и $\text{ReN}(\text{H})\text{C}_3\text{P}$ (Б), сочлененные по связям $\text{Re}-\text{P}$, а также пятичленные ReNC_2O (В) и $\text{ReN}(\text{H})\text{C}_2\text{O}$ (Г). Хелатные циклы А и В соединены по связям $\text{Re}-\text{N}$, циклы Б и Г – по связям $\text{Re}-\text{N}(\text{H})$.

СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ $[\text{ReO}(\text{L}^n_{\text{пента}})]$ ($n = 7-9$) С ПЕНТАДЕНТАТНО-ХЕЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ (2O, 2N, S)

Известна кристаллическая структура трех комплексов указанного в заголовке состава. В со-

единении $[\text{ReO}(\text{L}^7_{\text{пента}})]$ (VII) [27] (рис. 2) $[\text{L}^7_{\text{пента}} = 2,2'-(2-(((\text{морфолин-4-ил}(\text{сульфанил})\text{метилен})\text{амино})\text{бензил})\text{имино})\text{диацетато } \text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{N}\{\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{O}\}\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}(\text{NOC}_4\text{H}_4)\text{S}]$ попарно в *транс*-позициях находятся атомы N, O и N, S. Связи $\text{Re}-\text{N2}(\text{sp}^2)$, *транс* к $\text{Re}-\text{O4}$ (2.037 Å), и $\text{Re}-\text{N4}(\text{sp}^3)$, *транс* к $\text{Re}-\text{S1}$ (2.207 Å), сильно различаются по длине: первая на 0.170 Å короче второй. Связь $\text{Re}-\text{N}-\text{C}$ фениламило-лиганда близка к линейной (соответствующий угол ReNC равен 167.3°). При координации лиганда $\text{L}^7_{\text{пента}}$ с атомом рения замыкаются четыре металлоцикла: два шестичленных ReNCNC_3S (А), ReNC_3N (Б) и два пятичленных ReNC_2O (В, Г). Циклы А, Б, как и циклы Б–Г, сочленены по связям $\text{Re}-\text{N}$. Хелатный цикл А имеет конформацию, промежуточную между “ванной” и “креслом”. Два соединения – $[\text{ReO}(\text{L}^8_{\text{пента}})]$ (VIII) [28] (рис. 2) и $[\text{ReO}(\text{L}^9_{\text{пента}})] \cdot 1.25\text{MeOH}$ (IX) [28] – содержат комплексные молекулы близкого состава: $\text{L}^8_{\text{пента}} = 2,2'-((2-(((4-\text{диэтиламино})(\text{сульфило})\text{метилен})\text{амино})\text{фенил})\text{метилен})\text{амино})\text{метилфенил})\text{имино})\text{диацетато } \text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{N}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}(\text{R})\text{S}\}\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{O}$ ($\text{R} = \text{NEt}_2$); $\text{L}^9_{\text{пента}} = 2,2'-((2-(((4-(\text{этоксикарбонил})\text{фенил})(\text{метиламино})(\text{сульфило})\text{метилен})\text{амино})\text{фенил})\text{метилен})\text{амино})\text{метилфенил})\text{имино})\text{диацетато}$

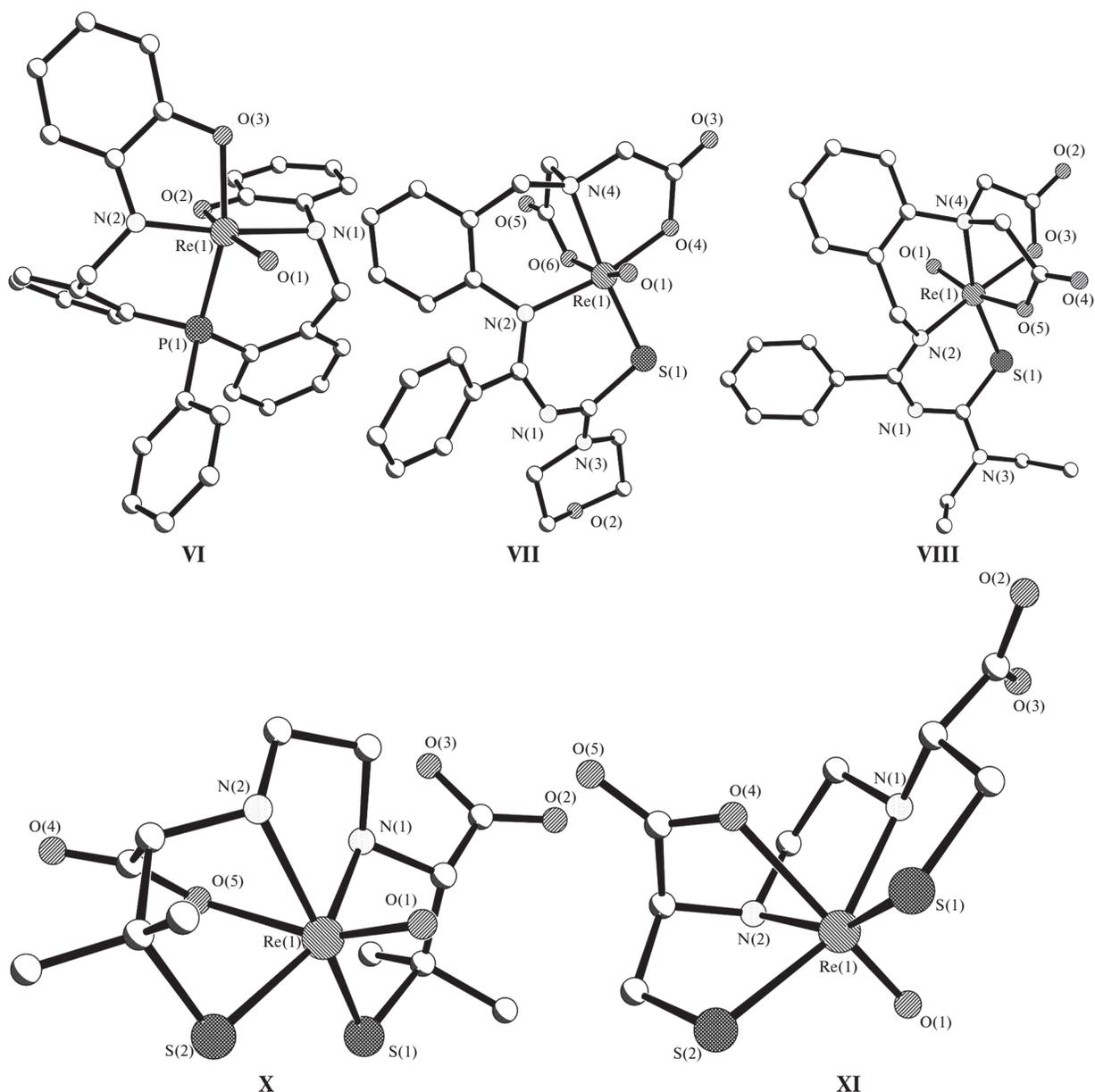


Рис. 2. Структура комплексов $[\text{ReO}(\text{HL}_{\text{пента}}^6)]$ (VI), $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{пента}}^7)]$ (VII), $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{пента}}^8)]$ (VIII), $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{пента}}^{10})]$ (X) и $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{пента}}^{11})]$ (XI).

$\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{N}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}(\text{R})\text{S}\}\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{O}$ ($\text{R} = \text{NMeC}_6\text{H}_4\text{COOEt}$). Кристаллы VIII изоструктурны кристаллам Tc-аналога [29]. Как и в структуре VII, в комплексах VIII, IX попарно в *транс*-позициях находятся атомы N, O и N, S, а связи $\text{Re}-\text{N}(sp^2)$, *транс* к $\text{Re}-\text{O}$ (2.022 и 2.047 Å соответственно в VIII и IX), намного короче, чем $\text{Re}-\text{N}(sp^3)$, *транс* к $\text{Re}-\text{S}$ (2.253 и 2.219 Å). Авторы [28] отмечают, что связи $\text{Re}-\text{N}(sp^2)$ в структуре VII–IX типичны для комплексов Re(V)-тиокарбамо-

илбензамидинато с аналогичными связями [30]. Так же как в комплексе VII, в соединениях VIII, IX при координации лиганда $\text{L}_{\text{пента}}^n$ с атомом металла формируются четыре металлоцикла: два шестичленных ReNCNCS (А), ReNC_3N (Б) и два пятичленных ReNC_2O (В, Г). При этом циклы А, Б, как и циклы Б–Г, сочленены по связям $\text{Re}-\text{N}$. Во всех трех комплексах VII–IX связи $\text{Re}-\text{O}_{\text{транс}}$ (2.030–2.065 Å, средн. 2.045 Å) несколько короче

Таблица 2. Основные геометрические параметры (Å) мономерных октаэдрических монооксокомплексов $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{пента}}^n)]$ с пентадентатно-хелатными лигандами (после значков \pm приведены разбросы расстояний)

Параметр	Интервалы значений (Å), число примеров (в фигурных скобках) и средние значения с их разбросом (в круглых скобках)
Re—O(оксо)	1.651–1.720 {11} (1.688 \pm 0.037)
Re—O(L _{пента} ⁿ) _{транс}	1.960–2.065 {9} (2.032 \pm 0.072) 2.200, 2.252 {2} (2.236 \pm 0.072)
Re—O(L _{пента} ⁿ) _{цис}	1.952–2.140 {9} (2.033 \pm 0.107)
$\Delta\{\text{Re—O}(\text{L}_{\text{пента}}^n)\}$	–0.050...0.047 {9} (–0.015 \pm 0.062)
Re—N(L _{пента} ⁿ) _{цис}	1.910–2.253 {18} (2.107 \pm 0.197)
Re—S(L _{пента} ⁿ) _{цис}	2.267–2.309 {5} (2.293 \pm 0.026)
Re—P(L _{пента} ⁿ) _{цис}	2.400 {1}

(или сопоставимы по длине) связей Re—O_{цис} (2.055–2.078 Å, средн. 2.064 Å).

СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{пента}}^n)]$ ($n = 10, 11$) С ПЕНТАДЕНТАТНО-ХЕЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ (O, 2N, 2S)

Определена кристаллическая структура двух комплексов указанного в заголовке состава и близкого строения: $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{пента}}^{10})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (X) [31] (рис. 2); $\text{L}^{10} = \text{анти-(DL-тетраметилэтилендицистеин)}$ $\text{OC(=O)C}\{\text{C}(\text{Me}_2\text{S})\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NHC}(\text{COOH})\text{C}(\text{Me}_2\text{S})\}$ и $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{пента}}^{11})]$ (XI) [32] (рис. 2); $\text{L}^{11} = (2\text{R}, 7\text{R})\text{-дикарбокси-3,6-диазо-1,8-октадитиолато}$ $\text{OC(=O)C}(\text{CH}_2\text{S})\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NHC}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{S}$. В обоих комплексах при координации лиганда $\text{L}_{\text{пента}}^n$ ($n = 10, 11$) с атомом рения замыкаются четыре пятичленных металлоцикла (по два ReNC_2S (А, Б) и ReNC_2N (В, Г)), сочлененные по двум связям Re—N (А, В, Г и Б, В) в X; два ReNC_2S (А, Б), ReNC_2N (В) и ReNC_2O (Г), также соединенные по двум связям Re—N (А, В и Б, В, Г) в XI. В обоих комплексах в *транс*-позициях к O(оксо) расположены атомы O(OCO_2^-) лиганда $\text{L}_{\text{пента}}^n$; оба атома N занимают *транс*-положения к атомам S. Связи Re—O в *транс*-позициях к O(оксо) и в X, и в XI существенно удлинены (соответственно до 2.200 и 2.252 Å) вследствие СПТВ кратносвязанного оксолиганда. Обе группы NH в обоих струк-

турах расположены в *син*-положениях к оксолигандам. Параметры Δ_{Re} в X и XI составляют 0.38 и 0.45 Å соответственно.

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МОНОМЕРНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ МОНООКСОКОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ(V) С ПЕНТАДЕНТАТНО-ХЕЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

В табл. 2 приведены средние значения основных геометрических параметров в структуре I—XI. Во всех 11 комплексах в *транс*-положениях к кратносвязанным лигандам O(оксо) находятся ацидо-атомы кислорода пентадентатно-хелатных лигандов $\text{L}_{\text{пента}}$.

Только в двух комплексах — X и XI (табл. 1, 2) — связи $\text{Re—O}(\text{L}_{\text{пента}})_{\text{транс}}$ (2.200 и 2.252 Å) существенно удлинены. В этих двух случаях резонно говорить о СПТВ кратносвязанного лиганда O(оксо).

В остальных девяти соединениях I—IX с отрицательно заряженными атомами кислорода лигандов $\text{L}_{\text{пента}}^n$ в *транс*-позициях к кратносвязанным оксолигандам имеет место принципиально другой вариант. В этих соединениях связи $\text{Re—O}(\text{L})_{\text{транс}}$ (1.960–2.065 Å, средн. 2.032 Å — здесь и далее см. табл. 2) сопоставимы по длине, несколько длиннее или заметно короче, чем $\text{Re—O}(\text{L})_{\text{цис}}$ (1.952–2.140 Å, средн. 2.033 Å, $\Delta = -0.050-0.047$ Å, средн. -0.015 Å). Казалось бы, этот факт противоречит “принципу самосогласованности” [2]. Однако на самом деле вышеупомянутые связи $\text{Re—O}(\text{L})$ в *транс*-положениях к лигандам O(оксо) можно рассматривать как имеющие повышенную кратность, так как они соизмеримы по длине (а не удлинены вследствие СПТВ) с величинами $\text{Re—O}(\text{L})_{\text{цис}}$, т.е. в данном случае можно говорить о псевдодиоксокомплексах, содержащих два лиганда (O(оксо) и O(L)_{транс}) со связями Re—O повышенной кратности (соответственно ~2.5 и ~1.5). Напомним, что в d^2 -комплексах металлов V—VII групп (в том числе рения) два кратносвязанных лиганда всегда располагаются в *транс*-позициях друг к другу. Этот случай формирования *транс*-диоксогруппы MO_2 в d^2 -переходных металлах V—VII групп (Nb, V, Mo, W, Re, Tc) подробно рассмотрен в работе [7].

Следует отметить весьма широкий интервал средних значений (1.910–2.253 Å) длин связей $\text{Re—N}_{\text{цис}}$. При этом в ряде структур, например VI—IX, два индивидуальных расстояния Re—N существенно различаются в зависимости от степени гибридизации и природы *транс*-партнера (также и в *транс*-позициях друг к другу). Подробнее об этих фактах см. при описании конкретных структур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной обзорной статье рассмотрены особенности строения мономерных октаэдрических монооксокомплексов $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{пента}}^n)]$, содержащих пентадентатно-хелатные лиганды $\text{L}_{\text{пента}}^n$ пяти разных вариантов: (3O, 2N), (2O, 3N), (2O, 2N, P), (2O, 2N, S), (O, 2N, 2S). Транс-позиции к кратно-связанным оксолигандам всегда занимают атомы $\text{O}(\text{L}_{\text{пента}}^n)$. При координации с рением лиганды $\text{L}_{\text{пента}}^n$ замыкают преимущественно четыре пяти- и шестичленных металлоцикла, попарно соединенных двумя связями $\text{Re}-\text{N}$. Полициклические фрагменты $\text{Re}(\text{L}_{\text{пента}}^n)$ либо асимметричные (а), либо симметричные (б). Фрагменты б) различаются в зависимости от числа мостиковых атомов углерода, связывающих иминные атомы азота (один или два). Две половинки фрагмента $\text{Re}(\text{L}_{\text{тетра}}^n)$ в варианте (б) связаны зеркальной плоскостью m (в основном некристаллографической), проходящей через атом рения и либо противоположащий атом азота, либо через центр противоположащей связи $\text{C}-\text{S}$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Порай-Кошиц М.А., Гилинская Э.А.* Кристаллохимия. М.: ВИНТИ. Итоги науки и техники, 1966. С. 130.
2. *Porai-Koschits M.A., Atowmian L.O.* // Russ. J. Coord. Chem. 1975. V. 1. № 8. P. 1271. [*Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О.* // Коорд. химия. 1975. Т. 1. № 8. С. 1271.]
3. *Griffith F., Wicing C.* // J. Chem. Soc. A. 1968. № 3. P. 379.
4. *Порай-Кошиц М.А.* // Изв. Югосл. Кристаллогр. Центра. 1974. Т. 9. С. 19.
5. *Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О.* Кристаллохимия координационных соединений молибдена. М.: Наука, 1974. 231 с.
6. *Shustorovich E.M., Porai-Koshits M.A., Buslaev Yu.A.* // Coord. Chem. Rev. 1975. V. 17. № 1. P. 1.
7. *Порай-Кошиц М.А., Сергиенко В.С.* // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 1. С. 86.
8. *Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot P., Ward S.C.* // Acta Crystallogr. 2016. V. 72B. № 1. P. 171.
9. *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 14. P. 1708. <https://doi.org/10.1134/S0036023616140047>
10. *Sergienko V.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 6. P. 751. [*Сергиенко В.С.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 6. С. 766.] <https://doi.org/10.1134/S0036023617060195>
11. *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 10. P. 1316. [*Сергиенко В.С., Чураков А.В.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 10. С. 1337.] <https://doi.org/10.1134/S0036023617100151>
12. *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 5. P. 631. [*Сергиенко В.С., Чураков А.В.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 5. С. 601.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618050121>
13. *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 6. P. 753. [*Сергиенко В.С., Чураков А.В.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 6. С. 718.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618060219>
14. *Sergienko V.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 14. P. 1757. <https://doi.org/10.1134/S0036023618140048>
15. *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 5. P. 332. <https://doi.org/10.1134/S1070328419030072> [*Сергиенко В.С., Чураков А.В.* // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 5. С. 276.]
16. *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 6. P. 439. [*Сергиенко В.С., Чураков А.В.* // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 6. С. 378.] <https://doi.org/10.1134/S107032841906007>
17. *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 9. P. 651. [*Сергиенко В.С., Чураков А.В.* // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 9. С. 553.] <https://doi.org/10.1134/S1070328419080074>
18. *Sergienko V.S., Strashnova S.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 7. P. 882. <https://doi.org/10.1134/S10036023619070143> [*Сергиенко В.С., Страшнова С.Б.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 7. С. 727.]
19. *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1803. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140055>
20. *Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 9. P. 1127. [*Сергиенко В.С., Чураков А.В.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 9. С. 945.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619090183>
21. *Kramer A., Alberto R., Egli A.* // Bioconjugate Chem. 1998. V. 9. № 6. P. 691.
22. *Hegetschweiler K., Egli A., Alberto R. et al.* // Inorg. Chem. 1992. V. 31. № 20. P. 4027.
23. *Abrahams A., Gerber T.I.A., Luzipo D.R., Mayer P.* // J. Coord. Chem. 2007. V. 60. № 20. P. 2215.
24. *Tisato F., Refosco F., Mazzi U. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 1991. V. 189. № 1. P. 97.

25. Gerber T.I.A., Luzipo D.R., Mayer P. // J. Coord. Chem. 2006. V. 59. № 12. P. 1149.
26. Barandov A., Abram U. // Inorg. Chem. 2009. V. 48. № 17. P. 8072.
27. Nguen H.H., Yhang P.C., Abram U. // Polyhedron. 2015. V. 99. № 2. P. 216.
28. Nguen H.H., Phan C.T., Abram U. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 5949.
29. Luo H., Liu S., Rettig S., Orvig C. // Can. J. Chem. 1995. V. 73. P. 2272.
30. Nguen H.H., Abram U. // Polyhedron. 2009. V. 28. P. 3945.
31. Hansen L., Hirota S., Xu X. et al. // Inorg. Chem. 2000. V. 39. № 25. P. 5731.
32. Mazzilli L.G., Banaszczak M.G., Hansen L. et al. // Inorg. Chem. 1994. V. 33. № 22. P. 4850.

**ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

УДК 546.161

**РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЯЧЕЕК И ПЛОТНОСТИ
КРИСТАЛЛОВ $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, $\text{Eu}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ И $\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$
(R – РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ)**

© 2021 г. Н. И. Сорокин*

*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
Ленинский пр-т, 59, Москва, 119333 Россия*

*e-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.11.2020 г.

После доработки 26.01.2021 г.

Принята к публикации 02.02.2021 г.

В рамках модели, учитывающей ионный тип связи, аддитивность свойств и размерный фактор при гетеровалентных замещениях, рассчитаны параметры элементарных ячеек $a_{\text{cal}}(x)$ и рентгенографическая плотность $\rho_X(x)$ для 45 новых нестехиометрических фаз $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, $\text{Eu}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{R} = \text{La} - \text{Lu}$, Y) на основе флюоритовых матриц SmF_2 , EuF_2 и YbF_2 (тип флюорита – CaF_2). Сравнение рассчитанных параметров решетки $a_{\text{cal}}(x)$ и имеющихся в литературе экспериментальных значений $a(x)$ для этих фаз показывает удовлетворительное совпадение. Концентрационные зависимости $a_{\text{cal}}(x)$ и $\rho_X(x)$ могут быть использованы для контроля состава выращенных из расплава кристаллов $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, $\text{Eu}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ при исследованиях их дефектной структуры и фундаментальных свойств.

Ключевые слова: фториды, редкоземельные элементы, нестехиометрические фазы, структура флюорита, параметры решетки, плотность

DOI: 10.31857/S0044457X21070138

ВВЕДЕНИЕ

Гомологический ряд дифторидов металлов с химической формулой MF_2 , относящихся к структурному типу флюорита (тип CaF_2 , пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$), включает десять кристаллов: $\text{CaF}_2 - \text{SrF}_2 - \text{CdF}_2 - \text{BaF}_2 - \text{SmF}_2 - \text{EuF}_2 - \text{YbF}_2 - \text{PbF}_2 - \text{RaF}_2 - \text{HgF}_2$. Свойства HgF_2 и RaF_2 и их взаимодействия с другими фторидами плохо изучены вследствие того, что первый сильно токсичен (к тому же обладает значительной долей ковалентной составляющей химической связи), а второй практически недоступен из-за трудностей получения. Из восьми оставшихся дифторидов, характеризующихся ионным типом химической связи, для пяти из них (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , CdF_2 , PbF_2) достаточно полно изучены фазовые диаграммы $\text{MF}_2 - \text{RF}_3$, где вторым компонентом являются трифториды редкоземельных элементов (РЗЭ) $\text{La} - \text{Lu}$, Y [1, 2]. Типичными продуктами химических взаимодействий в системах $\text{MF}_2 - \text{RF}_3$ с $\text{M} = \text{Ca}$, Sr , Ba , Cd и Pb являются флюоритовые нестехиометрические фазы $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, которые представляют собой гетеровалентные твердые растворы с переменным числом атомов в элементарной ячейке. Области гомогенности этих нестехиометрических

фаз содержат десятки мольных процентов трифторидов РЗЭ.

В физико-химических исследованиях получен большой массив экспериментальных данных по параметрам элементарных ячеек для пяти семейств флюоритовых фаз: $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$. Их концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки $a(x)$ и плотности $\rho(x)$ изучены в [3–7]. На основании этого массива экспериментальных данных с учетом размерных эффектов при гетеровалентных замещениях катионов получены общие аппроксимирующие выражения $a_{\text{cal}} = f(x)$ для параметров элементарных ячеек флюоритовых фаз в системах $\text{MF}_2 - \text{RF}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}$, Sr , Ba , Cd и Pb) [4, 8]. Используя аналогичный подход, авторы [9] вывели общее аналитическое выражение для параметров решетки флюоритовых фаз в системах $\text{NaF} - \text{RF}_3$.

В отличие от систем $\text{MF}_2 - \text{RF}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}$, Sr , Ba , Cd и Pb), фазовые взаимодействия в системах с $\text{M} = \text{Sm}^{2+}$, Eu^{2+} и Yb^{2+} практически не изучены. В основном исследованы изотермические сечения в небольшом числе таких систем [10–19]. Достаточно полно исследована только фазовая диа-

грамма системы $\text{EuF}_2\text{—GdF}_3$ при $1200\text{—}1500^\circ\text{C}$ [20]. Параметры элементарных ячеек большинства флюоритовых фаз $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, $\text{Eu}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ экспериментально не определены.

Кристаллы $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Pb}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$) занимают важное место во фторидном материаловедении. В фундаментальных исследованиях они широко используются как модельные кристаллические среды с частично разупорядоченной структурой. Обсуждаются перспективы их практического применения в разных технических устройствах в качестве фторпроводящих твердых электролитов, люминофоров, сцинтилляторов, оптических и лазерных материалов (инфракрасная и ультрафиолетовая области) [1, 21–24]. Важным преимуществом кристаллов $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ перед однокомпонентными прототипами MF_2 является возможность контролируемого изменения физических свойств путем вариации состава (x). Это позволяет конструировать фторидные материалы с эксплуатационными характеристиками, максимально отвечающими требованиям научных и технических решений.

В настоящее время кристаллы на основе флюоритовых матриц SmF_2 , EuF_2 и YbF_2 привлекают пристальное внимание и их физические свойства активно исследуются [25–30]. В связи с этим актуальной задачей является расчет параметров решетки и плотности трех новых семейств флюоритовых фаз: $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, $\text{Eu}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, где $\text{R} = \text{La}^{3+}\text{—}\text{Lu}^{3+}, \text{Y}^{3+}$. Эти данные могут быть полезны для контроля состава выращенных кристаллов (например, при выборе кристаллических подложек при эпитаксиальном росте пленок) и в исследованиях физических свойств твердых растворов на основе редкоземельных дифторидов.

Целью работы является расчет параметров элементарных ячеек и плотности для 45 флюоритовых фаз $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, $\text{Eu}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ на основе ди- и трифторидов РЗЭ.

УТОЧНЕНИЕ ИОННЫХ РАДИУСОВ КАТИОНОВ Sm^{2+} , Eu^{2+} И Yb^{2+}

Структурный тип флюорита (CaF_2) является одним из важнейших в современном материаловедении. Кроме фторидов к нему относятся вещества разных химических классов: оксиды (UO_2 , CeO_2), оксофториды (LaOF), хлориды (SrCl_2), а также оксиды (Li_2O) и сульфиды (K_2S) со структурой антифлюорита. Структуру флюоритовых кристаллов MF_2 (пр. гр. $Fm\bar{3}m, Z = 4$) можно представить в виде соединенных по ребрам анионных кубов F_8 (сторона куба F_8 равна половине параметра элементарной ячейки), центрированных катионами в шахматном порядке. Катионы рас-

положены по закону кубической плотнейшей упаковки, при этом все тетраэдрические пустоты этой упаковки заняты анионами, октаэдрические пустоты остаются свободными.

Параметры кубической решетки (a_0) флюоритовых кристаллов MF_2 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ra}, \text{Cd}, \text{Pb}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$) с доминирующим ионным типом химической связи относятся к их фундаментальным кристаллохимическим характеристикам. Высокая степень ионности химической связи кристаллов MF_2 находит отражение в высокой “чувствительности” их свойств к тонким изменениям ионных радиусов (r_2) катионов M^{2+} . Величина параметра решетки a_0 дифторидов MF_2 зависит в первую очередь от характеристик катионов M^{2+} .

В табл. 1 приведены ионные радиусы r_2 (из системы “кристаллических” радиусов [31] для координационного числа 8), заряд ядра Z и электронная структура катионов, параметры элементарных ячеек a_0 и температуры плавления T_{fus} [1] для кристаллов MF_2 со структурой флюорита. Из данных табл. 1 видно, что температуры плавления SmF_2 , EuF_2 и YbF_2 ($1401\text{—}1417^\circ\text{C}$) лишь незначительно ниже, чем SrF_2 (1464°C), но существенно выше, чем PbF_2 (825°C). Это указывает на высокую термическую стабильность редкоземельных дифторидов.

Зависимость параметра элементарных ячеек a_0 кристаллов от ионных радиусов катионов r_2 для гомологического ряда дифторидов MF_2 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ra}, \text{Cd}, \text{Pb}, \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Yb}$) показана на рис. 1. Видно, зависимость $a_0 = f(r_2)$ не приводит к общей корреляции для всего гомологического ряда флюоритовых кристаллов MF_2 . Ряд флюоритовых дифторидов разделяется на две группы кристаллов. К первой группе относятся кристаллы CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , RaF_2 и CdF_2 , вторая группа включает кристаллы PbF_2 , SmF_2 , EuF_2 и YbF_2 .

Как было показано в [4, 8], для кристаллов MF_2 с $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}$ наблюдается линейная корреляция между величинами параметра решетки a_0 (Å) и ионного радиуса r_2 (Å) (коэффициент корреляции 0.999):

$$a_0 = 2.2975 + 2.502r_2. \quad (1)$$

Эта корреляция выполняется и для RaF_2 , но нарушается для кубической модификации PbF_2 и трех редкоземельных дифторидов (рис. 1). На отклонение значений a_0 кристаллов PbF_2 и EuF_2 от уравнения (1) впервые было указано в работе [4].

На величину параметра решетки кристаллов MF_2 влияют как размерный (ионный радиус катионов), так и поляризационный (электронная структура катионов) факторы. Во второй группе кристаллов роль поляризационного фактора существенна, поэтому катионы Pb^{2+} , Sm^{2+} , Eu^{2+} и

Yb^{2+} “как бы эффективнее” увеличивают параметр решетки. Для дифторидов PbF_2 , SmF_2 , EuF_2 и YbF_2 необходимо ввести поправку, учитывающую влияние на величину параметра решетки электронной конфигурации катионов M^{2+} .

В модели ионного кристалла предполагается, что структура построена из шаровых упаковок катионов и анионов. При образовании флюоритовой структуры у ионных кристаллов MF_2 анионы раздвигают плотнейшую кубическую упаковку катионов. В результате для флюоритовых фторидов плотность катионной упаковки равна 50–60% (плотность плотнейшей кубической упаковки шаров значительно выше и составляет 74%).

В работе [4] приведены уточненные по корреляции (1) радиусы катионов Pb^{2+} и Eu^{2+} (табл. 2). Оказалось, что этот радиус для Pb^{2+} можно успешно использовать для расчета параметров элементарных ячеек нестехиометрических фаз $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ на основе флюоритовой модификации PbF_2 . Поэтому для расчета параметров элементарных ячеек гетеровалентных растворов $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, $\text{Eu}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ будем использовать уточненные по корреляции (1) ионные радиусы катионов Sm^{2+} , Eu^{2+} и Yb^{2+} , приведенные в табл. 2.

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ РЕШЕТКИ ФЛЮОРИТОВЫХ ФАЗ $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, $\text{Eu}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ И $\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$

В работе [4] получено общее аналитическое выражение $a_{\text{cal}} = f(x, r_2, r_3)$ для параметров решетки флюоритовых фаз $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ с $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ и Cd :

$$a_{\text{cal}} = 2.2975 + 2.502r_2 + [2.480(r_3 - r_2) + 0.794r_2^{-2.094}]x, \quad (2)$$

где r_2 и r_3 – ионные радиусы двух- и трехвалентных катионов соответственно. В этом исследовании показано, что уравнение (2) также справедливо для флюоритовых фаз $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ при использовании для катиона Pb^{2+} значения радиуса $r_2 = 1.456 \text{ \AA}$. Можно предположить, что уравнение (2) будет выполняться для флюоритовых фаз $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, $\text{Eu}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ с учетом уточненных по корреляции (1) значений радиусов катионов Sm^{2+} , Eu^{2+} и Yb^{2+} .

Для расчета a_{cal} преобразуем уравнение (2) к виду:

$$a_{\text{cal}}(x) = a_0 + k_a x, \quad (3)$$

где линейный коэффициент $k_a = 2.480(r_3 - r_2) + 0.794r_2^{-2.094}$. Рассчитанные по уравнениям (2) и (3) значения коэффициентов k_a для флюоритовых фаз на основе матриц SmF_2 , EuF_2 и YbF_2 даны в

Таблица 1. Характеристики катионов (ионные радиусы r_2 , заряд ядра Z , электронная структура химического элемента M), параметры элементарных ячеек (a_0) и температуры плавления (T_{fus}) кристаллов MF_2 со структурой флюорита

MF_2	Z	Электронная структура M	$a_0, \text{ \AA}$	$r_2, \text{ \AA}$	$T_{\text{fus}}, \text{ }^\circ\text{C}$
CaF_2	20	[Ar] $4s^2$	5.463 [1]	1.26	1418
SrF_2	38	[Kr] $5s^2$	5.800 [1]	1.40	1464
BaF_2	56	[Xe] $6s^2$	6.200 [1]	1.56	1354
CdF_2	48	[Kr] $4d^{10}5s^2$	5.388 [1]	1.24	1075
PbF_2	82	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$	5.940 [1]	1.43	825
SmF_2	62	[Xe] $4f^66s^2$	5.867 [18] 5.866 [19] 5.871 [32] 5.8710 [13]	1.41	1417
EuF_2	63	[Xe] $4f^76s^2$	5.840 [19] 5.840 [17] 5.842 [32] 5.836 [16] 5.8423 [14] 5.8430 [20] 5.8425 [33]	1.39	1401
YbF_2	70	[Xe] $4f^{14}6s^2$	5.599 [32] 5.5993 [15]	1.28	1407
RaF_2	88	[Rn] $7s^2$	6.381 [34]	1.62	~1200

Таблица 2. Уточнение ионных радиусов катионов Sm^{2+} , Eu^{2+} , Yb^{2+} и Pb^{2+}

MF_2	$a_0, \text{ \AA}$	$r_2, \text{ \AA}$ в системе радиусов [31]	$r_2, \text{ \AA}$ по уравнению (1)
SmF_2	5.871	1.41	1.428
EuF_2	5.842 5.840	1.39	1.417 1.415 [4]
YbF_2	5.599	1.28	1.320
PbF_2	5.940	1.43	1.456 [4]
RaF_2	6.381	1.62	1.632

табл. 3, из которой видно, что возрастание параметра решетки при увеличении состава (x) сменяется его падением для твердых растворов $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ между $\text{R} = \text{Ce}$ и Pr , для $\text{Eu}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ между $\text{R} = \text{Pr}$ и Nd , для $\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ между $\text{R} = \text{Er}$ и Tm .

Рассчитанные и экспериментальные параметры решетки для некоторых нестехиометрических фаз на основе флюоритовых матриц SmF_2 , EuF_2 и YbF_2 приведены в табл. 4 и на рис. 2. Их сравне-

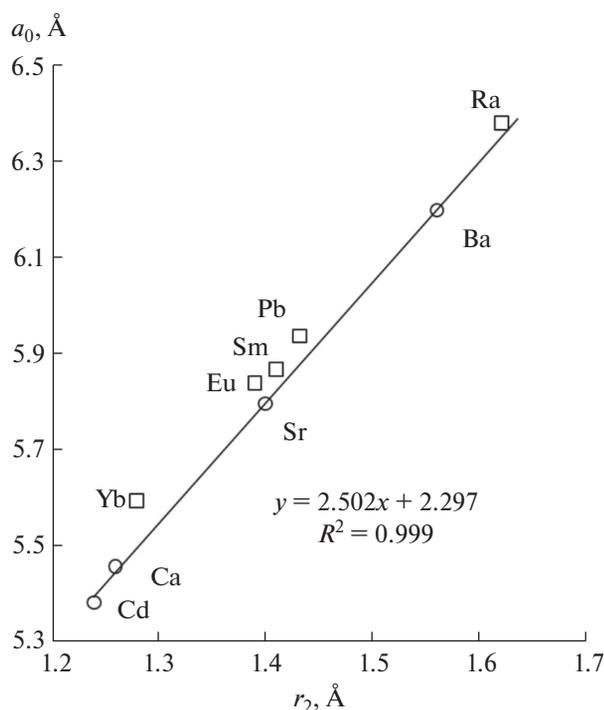


Рис. 1. Зависимость параметра элементарных ячеек a_0 кристаллов от ионного радиуса катиона r_2 (по Шеннону [31]) для кристаллов MF_2 со структурой флюорита: кружки – CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 и CdF_2 ; квадраты – PbF_2 , SmF_2 , EuF_2 , YbF_2 и RaF_2 ; прямая – корреляция (1) для CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 и CdF_2 .

ние показывает хорошее совпадение (за исключением сильно выпадающих данных [12, 16]).

Сильные зависимости $a_{cal}(x)$ могут быть использованы для контроля состава твердых растворов на основе флюоритовых матриц SmF_2 , EuF_2 и YbF_2 в исследованиях концентрационных зависимостей их физических свойств. Однако для фаз $Sm_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($R = Ce, Pr$), $Eu_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($R = Pr, Nd$) и $Yb_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($R = Er, Tm$) и соседних фаз, близких к ним, концентрационная зависимость параметра решетки слабая, что не позволяет ее использовать для контроля состава флюоритовых кристаллов. В этом случае для контроля состава нестехиометрических фаз могут быть использованы денситометрические данные.

РАСЧЕТ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ ФЛЮОРИТОВЫХ ФАЗ

$Sm_{1-x}R_xF_{2+x}$, $Eu_{1-x}R_xF_{2+x}$ И $Yb_{1-x}R_xF_{2+x}$

Рентгеновскую плотность рассчитывали по формуле:

$$\rho_x = ZM/(a^3 N_A), \quad (4)$$

где число формульных единиц в элементарной ячейке (Z) равно 4, a – параметр решетки, M –

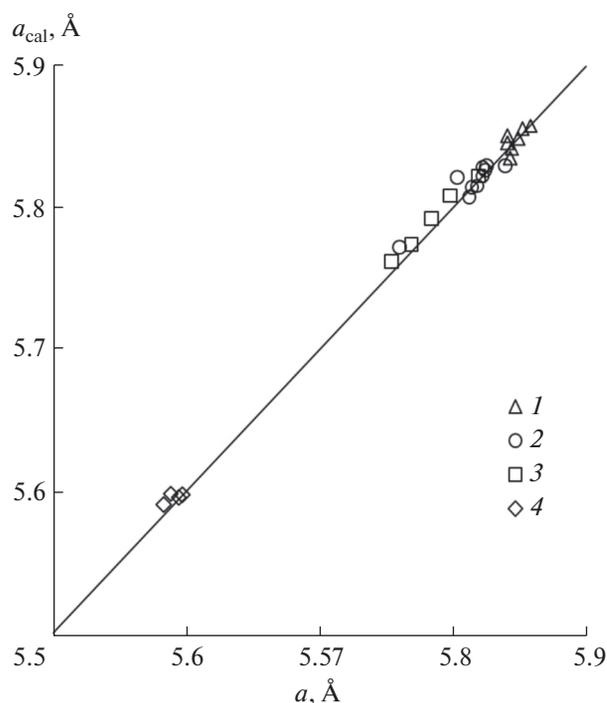


Рис. 2. Экспериментальные (a) и рассчитанные (a_{cal}) значения параметра решетки для флюоритовых фаз: 1 – SmF_{2+x} [13, 18, 19], 2 – EuF_{2+x} [11, 14, 17, 19, 29, 35, 36], 3 – $Eu_{1-x}Gd_xF_{2+x}$ [20], 4 – YbF_{2+x} [11, 15, 29], прямая – уравнение $y = x$.

молярная масса, N_A – число Авогадро. Расчет молярной массы предусматривал схему изоморфного замещения в структуре твердого раствора с компенсацией разницы в зарядах катионов за счет образования междоузельных ионов фтора F_i^- [18, 19]:



В работе [3] показано, что для флюоритовых твердых растворов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($M = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$) зависимости плотности от состава удовлетворяют линейным уравнениям. Этот факт позволяет предположить, что и в случае флюоритовых фаз на основе MF_2 ($M = Sm^{2+}, Eu^{2+}, Yb^{2+}$) экспериментальные значения плотности будут совпадать с рентгеновской плотностью, рассчитанной по междоузельной модели образования анионных дефектов.

Тогда в первом приближении, по крайней мере в области невысоких концентраций трифторидов ($x \leq 0.2$), зависимости плотности флюоритовых твердых растворов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($M = Sm^{2+}, Eu^{2+}, Yb^{2+}$) от состава можно описать линейным законом:

$$\rho_x(x) = \rho_0 + k_p x, \quad (6)$$

Таблица 3. Рассчитанные значения линейного коэффициента k_a в уравнении (3) для флюоритовых фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($M = Sm, Eu, Yb$)

R	Значения коэффициента k_a при разном R, Å		
	$Sm_{1-x}R_xF_{2+x}$, $a_0 = 5.871 \text{ Å}$ [13]	$Eu_{1-x}R_xF_{2+x}$, $a_0 = 5.842 \text{ Å}$ [14]	$Yb_{1-x}R_xF_{2+x}$, $a_0 = 5.599 \text{ Å}$ [15]
La	0.059	0.092	0.394
Ce	0.017	0.050	0.352
Pr	-0.025	0.008	0.310
Nd	-0.067	-0.034	0.268
Sm	-0.142	-0.108	0.193
Eu	-0.174	-0.141	0.161
Gd	-0.206	-0.173	0.129
Tb	-0.238	-0.205	0.097
Dy	-0.271	-0.237	0.064
Ho	-0.300	-0.267	0.035
Er	-0.328	-0.294	0.007
Tm	-0.353	-0.319	-0.017
Yb	-0.375	-0.341	-0.040
Lu	-0.395	-0.361	-0.059
Y	-0.291	-0.257	0.044

где ρ_0 – плотность MF_2 , k_p – линейный коэффициент изменения плотности. С учетом уравнений (2)–(6) имеем:

$$k_p = -3k_a\rho_0/a_0. \quad (7)$$

Значения линейного коэффициента k_p для флюоритовых фаз на основе матриц SmF_2 , EuF_2 и YbF_2 , рассчитанные по уравнению (7), даны в табл. 5.

Рассчитанные и экспериментальные [19] плотности для нестехиометрических флюоритовых фаз SmF_{2+x} и EuF_{2+x} ($x \leq 0.2$) приведены в табл. 6 и показывают удовлетворительное совпадение.

Измерения плотности можно использовать в качестве экспресс-метода определения содержания примесного компонента в нестехиометрических фторидных фазах. Денситометрический метод не приводит к разрушению кристаллов и позволяет использовать их в дальнейших исследованиях. Этот метод можно применять для определения количественного состава даже таких твердых растворов, в которых параметры решетки меняются лишь в незначительной степени, и по этой причине их нельзя использовать для нахождения концентрации RF_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована зависимость между параметрами решетки a_0 кристаллов и ионными радиусами r_2 катионов в гомологическом ряду дифторидов металлов MF_2 ($M = Ca, Sr, Ba, Ra, Cd, Pb^{2+}, Eu^{2+}, Sm^{2+}, Yb^{2+}$) со структурой типа флюорита. Для ионных радиусов из системы Шеннона не выполняется общее уравнение для всех соединений MF_2 . Ряд флюоритовых кристаллов разделяется на две группы. Для дифторидов щелочноземельных элементов (Ca, Sr, Ba , а также, по-видимому, Ra) и Cd , катионы которых характеризуются стабильной степенью окисления $2+$, выполняется уравнение (1). Электронная структура катионов Pb^{2+} и Eu^{2+} , Sm^{2+} , Yb^{2+} с нетипичной для этих редкоземельных элементов степенью окисления $2+$ приводит к отклонению от корреляционного уравнения (1).

В рамках модели шаровых упаковок по корреляции (1) уточнены ионные радиусы катионов Sm^{2+} , Eu^{2+} и Yb^{2+} , которые позволяют рассчитать параметры элементарных ячеек и плотность для 45 новых флюоритовых фаз $Sm_{1-x}R_xF_{2+x}$, $Eu_{1-x}R_xF_{2+x}$ и $Yb_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($R = La-Lu, Y$). Показано хорошее совпадение рассчитанных параметров решетки a_{cal} и имеющегося в литературе не-

Таблица 4. Рассчитанные и экспериментальные параметры решетки для нестехиометрических фаз на основе флюоритовых матриц SmF_2 , EuF_2 и YbF_2

Фаза	Значения параметра решетки, Å	
	a_{cal} , расчет по уравнению (2)	a , эксперимент
$\text{Sm}_{1-x}^{2+}\text{Sm}_x^{3+}\text{F}_{2+x}$:		
$x = 0.07$	5.860	5.811 [29]
$x = 0.09$	5.858	5.858 [19]
$x = 0.10$	5.856	5.852 [13]
$x = 0.14$	5.851	5.841 [18]
$x = 0.15$	5.849	5.849 [19]
$x = 0.17$	5.846	5.841 [13]
$x = 0.20$	5.842	5.844 [19]
$x = 0.25$	5.835	5.843 [19]
$\text{Eu}_{1-x}^{2+}\text{La}_x^{3+}\text{F}_{2+x}$:		
$x = 0.50$	5.889	5.830 [12]
$\text{Eu}_{1-x}^{2+}\text{Eu}_x^{3+}\text{F}_{2+x}$:		
$x = 0.09$	5.830	5.834 [19]
$x = 0.10$	5.829	5.825 [11]
$x = 0.11$	5.827	5.822 [14]
$x = 0.14$	5.823	5.824 [29]
$x = 0.15$	5.822	5.822 [19]
$x = 0.19$	5.816	5.803 [17]
$x = 0.20$	5.815	5.818 [35]
$x = 0.25$	5.808	5.814 [19]
$x = 0.5$	5.773	5.812 [19]
$\text{Eu}_{1-x}^{2+}\text{Gd}_x^{3+}\text{F}_{2+x}$:		
$x = 0.113$	5.823	5.76 [36]
$x = 0.198$	5.809	5.819 [20]
$x = 0.291$	5.793	5.798 [20]
$x = 0.33$	5.786	5.784 [20]
$x = 0.394$	5.775	5.752 [16]
$x = 0.462$	5.763	5.769 [20]
$\text{Eu}_{1-x}^{2+}\text{Y}_x^{3+}\text{F}_{2+x}$:		
$x = 0.33$	5.758	5.754 [20]
$\text{Yb}_{1-x}^{2+}\text{Yb}_x^{3+}\text{F}_{2+x}$:		
$x = 0.01$	5.600	5.729 [16]
$x = 0.03$	5.599	5.589 [29]
$x = 0.07$	5.597	5.598 [11, 29]
$x = 0.194$	5.592	5.595 [11, 29]
		5.584 [15]

большого числа экспериментальных значений параметров решетки a для кристаллов $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{M} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$).

Рассчитана рентгенографическая плотность этих флюоритовых фаз. Показано удовлетворительное совпадение рассчитанных и экспериментальных значений плотности ρ_x для кристаллов SmF_{2+x} и EuF_{2+x} ($x \leq 0.2$). Измерения плотности можно использовать в качестве экспресс-метода

контроля состава нестехиометрических фторидных фаз.

Для практической реализации контроля состава нестехиометрических кристаллов в исследованиях физических свойств нами приведены в табл. 3 и 5 рассчитанные значения линейных коэффициентов в концентрационных зависимостях параметра решетки и плотности для 45 новых флюоритовых фаз $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ в бинарных системах

Таблица 5. Рассчитанные значения линейного коэффициента k_p в уравнении (6) для флюоритовых фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($M = Sm, Eu, Yb$)

R	Значения коэффициента k_p при разном R, г/см ³		
	$Sm_{1-x}R_xF_{2+x}$ $\rho_0 = 6.18 \text{ г/см}^3$	$Eu_{1-x}R_xF_{2+x}$ $\rho_0 = 6.33 \text{ г/см}^3$	$Yb_{1-x}R_xF_{2+x}$ $\rho_0 = 7.99 \text{ г/см}^3$
La	-0.187	-0.301	-1.688
Ce	-0.054	-0.164	-1.508
Pr	0.080	-0.027	-1.327
Nd	0.213	0.110	-1.147
Sm	0.448	0.352	-0.828
Eu	0.550	0.457	-0.690
Gd	0.651	0.562	-0.552
Tb	0.753	0.667	-0.414
Dy	0.855	0.771	-0.276
Ho	0.949	0.868	-0.149
Er	1.035	0.957	-0.032
Tm	1.113	1.037	0.074
Yb	1.184	1.110	0.170
Lu	1.247	1.174	0.255
Y	0.918	0.836	-0.191

MF_2-RF_3 при $M = Sm^{2+}, Eu^{2+}, Yb^{2+}$ и $R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y$.

работ по государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения

Таблица 6. Рассчитанные и экспериментальные плотности для нестехиометрических фаз на основе флюоритовых матриц SmF_2 и EuF_2

Фазы	Значения плотности, г/см ³	
	ρ_x , расчет по уравнению (2)	ρ , эксперимент [19]
$Sm_{1-x}^{2+}Sm_x^{3+}F_{2+x}$:		
$x = 0$	6.18	6.11
$x = 0.03$	6.19	6.15
$x = 0.09$	6.22	6.19
$x = 0.15$	6.25	6.30
$x = 0.20$	6.27	6.38
$Eu_{1-x}^{2+}Eu_x^{3+}F_{2+x}$:		
$x = 0$	6.33	6.32
$x = 0.04$	6.35	6.33
$x = 0.09$	6.37	6.37
$x = 0.14$	6.39	6.44
$x = 0.20$	6.42	6.56

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. Barcelona: Moscow Institute of Crystallography and Institut d’Estudis Catalans, 2000–2001. Pt. 1–2. 980 p.
2. *Бучинская И.И., Федоров П.П.* // Успехи хим. наук. 2004. Т. 73. № 4. С. 404.
3. *Сорокин Н.И., Кривандина Е.А., Жмурова З.И.* // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 6. С. 952. [*Sorokin N.I., Krivandina E.A., Zhmurova Z.I.* // Crystallogr. Rep. 2013. V. 58. № 6. P. 948. <https://doi.org/10.1134/S1063774513060217> <https://doi.org/10.7868/S0023476113060222>]
4. *Федоров П.П., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 1992. Т. 37. № 5. С. 1210.
5. *Sobolev B.P., Fedorov P.P.* // J. Less-Common Metals. 1978. V. 60. P. 33.
6. *Sobolev B.P., Seiranian K.B.* // J. Solid State Chem. 1981. V. 39. P. 337.
7. *Sobolev B.P., Tkachenko N.L.* // J. Less-Common Metals. 1982. V. 85. P. 155.
8. *Сорокин Н.И.* // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 3. С. 775.
9. *Федоров П.П., Александров В.Б., Бондарева О.С. и др.* // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 2. С. 280.
10. *Бучинская И.И., Каримов Д.Н., Иванова А.Г. и др.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 5. С. 755. [*Buchinskaya I.I., Karimov D.N., Ivanova A.G. et al.* // Crystallogr. Rep. 2018. V. 63. № 5. P. 774.

- <https://doi.org/10.1134/S1063774518050073>
<https://doi.org/10.1134/S0023476118050077>
11. *Иваненко А.П., Компаниченко Н.М., Омельчук А.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 6. С. 902. [*Ivanenko A.P., Kompanichenko N.M., Omelchuk A.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 6. P. 841. <https://doi.org/10.1134/S0036023610060045>]
 12. *Виноградова–Жаброва А.С., Финкельштейн Л.Д., Бамбуров В.Г. и др.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1990. Т. 26. № 2. С. 389.
 13. *Greis O.* // J. Solid State Chem. 1978. V. 24. P. 227.
 14. *Greis O.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1978. B. 441. S. 39.
 15. *Greis O.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1977. B. 430. S. 175.
 16. *Banks E., Nemiroff M.* // Mater. Res. Bull. 1974. V. 9. P. 965.
 17. *Tanguy B., Portier J., Vlasse M., Powchard M.* // Bull. Soc. Chim. Fr. 1972. T. 3. P. 946.
 18. *Stezowski J.J., Eick H.A.* // Inorg. Chem. 1970. V. 9. P. 1102.
 19. *Catalano E., Bedford R.G., Silveira V.G., Wickmann H.H.* // Phys. Chem. Solids. 1969. V. 30. P. 1613.
 20. *Petzel T., Ahnen Th.* // Termochim. Acta. 1985. V. 90. P. 61.
 21. *Sobolev B.P., Sorokin N.I., Bolotina N.B.* // Photonic & Electronic Properties of Fluoride Materials / Eds. Tressaud A., Poeppelmeier K. Amsterdam: Elsevier, 2016. P. 465.
 22. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 5. С. 870. [*Sorokin N.I., Sobolev B.P.* // Crystallogr. Rep. 2007. V. 52. № 5. P. 842. <https://doi.org/10.1134/S1063774507050148>]
 23. *Соболев Б.П., Голубев А.М., Эрреро П.* // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 1. С. 148. [*Sobolev B.P., Golubev A.M., Herrero P.* // Crystallogr. Rep. 2003. V. 48. № 1. P. 141. <https://doi.org/10.1134/1.1541755>]
 24. *Sobolev B.P.* (ed). Multicomponent crystals based on heavy metal fluorides for radiation detectors. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, 1994. 261 p.
 25. *Mirinov E.A., Palashov O.V., Karimov D.N.* // Scripta Materialia. 2019. V. 162. P. 54. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.10.039>
 26. *Mironov E.A., Volkov M.R., Palashov O.V. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2019. V. 114. № 7. P. 073506. <https://doi.org/10.1063/1.5084024>
 27. *Каримов Д.Н., Гребенев В.В., Иванова А.Г. и др.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 4. С. 586. [*Karimov D.N., Grebenev V.V., Ivanova A.G. et al.* // Crystallogr. Rep. 2018. V. 63. № 4. P. 614. <https://doi.org/10.1134/S1063774518040107>]
<https://doi.org/10.1134/S0023476118040100>
 28. *Попов П.А., Моисеев Н.В., Каримов Д.Н. и др.* // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 5. С. 806. [*Popov P.A., Moiseev N.V., Karimov D.N. et al.* // Crystallogr. Rep. 2015. V. 60. № 5. P. 740. <https://doi.org/10.1134/S1063774515050090>]
<https://doi.org/10.7868/S0023476115050094>
 29. *Компаниченко Н.М., Омельчук А.А., Иваненко А.П. и др.* // Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86. № 12. С. 1887. [*Kompanichenko N.M., Omelchuk A.A., Ivanenko A.P. et al.* // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. № 12. P. 1835. <https://doi.org/10.1134/S1070427213120069>]
 30. *Соболев Б.П., Туркина Т.М., Сорокин Н.И. и др.* // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 702. [*Sobolev B.P., Turkina T.M., Sorokin N.I. et al.* // Crystallogr. Rep. 2010. V. 55. № 4. P. 657. <https://doi.org/10.1134/S1063774510040206>]
 31. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751.
 32. *Petzel T., Greis O.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1973. B. 398. S. 95.
 33. *Petzel T.* // J. Less-Common. Metals. 1985. V. 108. P. 241.
 34. *Schulze G.E.R.* // Z. Phys. Chem. 1936. V. 32B. № 1. P. 430.
 35. *Petzel T., Greis O.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1972. B. 388. S. 137.
 36. *Бамбуров В.Г., Панова М.В., Виноградова А.С.* // 2-ой Всесоюз. симп. по химии неорган. фторидов. М.: Изд-во АН СССР, 1979. С. 206.

**ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

УДК 546.161

**КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПАРАМЕТРОВ РЕШЕТКИ
И ПЛОТНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТРЕХКОМПОНЕНТНОГО
ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Sr_{0.8}La_{0.2-x}Lu_xF_{2.2}$ ($0 \leq x \leq 0.2$)**

© 2021 г. Н. И. Сорокин^{a, *}

^aИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
Ленинский пр-т, 59, Москва, 119333 Россия

*e-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.11.2020 г.

После доработки 22.01.2021 г.

Принята к публикации 25.01.2021 г.

Изучены концентрационные зависимости параметра решетки $a = f(x)$ и плотности $\rho = f(x)$ для монокристаллов трехкомпонентного твердого раствора $Sr_{0.8}La_{0.2-x}Lu_xF_{2.2}$ (тип флюорита – CaF_2 , $0 \leq x \leq 0.2$, x – мольная доля LuF_3), полученных из расплава по методу Бриджмена. Экспериментальные зависимости $a(x)$ и $\rho(x)$ подчиняются закону аддитивности. Денситометрические данные подтверждают схему гетеровалентного изоморфизма в твердом растворе $Sr_{0.8}La_{0.2-x}Lu_xF_{2.2}$: $Sr^{2+} \rightarrow (1-5x)La^{3+} + 5xLu^{3+} + F_i^-$. Избыток положительного заряда в катионной подрешетке кристаллов компенсируется образованием междоузельных ионов F_i^- . Эти закономерности позволяют рассчитать параметры кристаллической решетки и плотность большого числа новых функциональных фторидных материалов – флюоритовых твердых растворов $M_{1-x}R'_{(1-x)x}R''_{zx}F_{2+x}$ в тройных системах $MF_2-R'F_3-R''F_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$; $R', R'' = La-Lu, Y$).

Ключевые слова: фториды, редкоземельные элементы, твердые растворы, структура флюорита, параметры решетки

DOI: 10.31857/S0044457X21060180

ВВЕДЕНИЕ

Монокристаллические фторидные материалы представляют большой интерес для фундаментальной и прикладной науки. Они используются в качестве конструкционных оптических элементов, химических сенсоров, твердых электролитов для источников тока, детекторов для ионизирующих излучений и др. До сих пор поиск и активные исследования фторидных материалов проводились главным образом в бинарных системах MF_2-RF_3 , где M – щелочноземельные элементы Ca, Sr, Ba и R – редкоземельные элементы (РЗЭ) $La-Lu, Y$. В этих системах наиболее многочисленными продуктами высокотемпературных химических взаимодействий являются двухкомпонентные твердые растворы $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ со структурой типа флюорита (CaF_2) [1]. Поэтому росту и физико-химическим свойствам кристаллов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ уделяется повышенное внимание [1–3].

Изоморфные двойные замещения катионов РЗЭ в матрицах MF_2 многократно увеличивают число флюоритовых трехкомпонентных твердых

растворов $M_{1-x}R'_{(1-x)x}R''_{zx}F_{2+x}$ в тройных системах $MF_2-R'F_3-R''F_3$. Однако свойства кристаллов

$M_{1-x}R'_{(1-x)x}R''_{zx}F_{2+x}$ практически не исследованы. Изучение большого числа трех- и более компонентных фторидных систем потребует значительных временных затрат, поэтому необходимо развивать прогнозирующие подходы в исследованиях многокомпонентных фторидов.

Для поиска таких подходов в качестве модельной системы нами выбрана тройная система $SrF_2-LaF_3-LuF_3$ [3, 4], в которой реализуется максимальное различие в ионных радиусах катионов РЗЭ (радиус Lu^{3+} по отношению к La^{3+} меньше на 15.1% [5]). В структурных исследованиях обнаружено, что флюоритовые кристаллы $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ [6, 7] и $Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x}$ [8–10] имеют разный тип дефектной (кластерной) структуры, в них образуются тетраэдрические $[La_4F_{26}]$ и октаэдро-кубические $[Sr_8Lu_6F_{69}]$ кластеры соответственно.

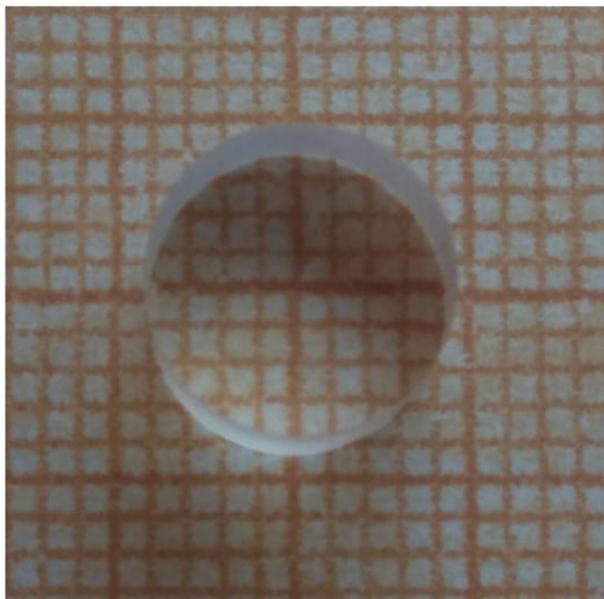


Рис. 1. Вид монокристаллического образца $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.03}\text{Lu}_{0.17}\text{F}_{2.2}$.

Согласно физико-химическим данным [11], в бинарных системах $\text{SrF}_2\text{--RF}_3$ ($R = \text{La}$ и Lu) предельные области гомогенности флюоритовых твердых растворов простираются до 49 мол. % LaF_3 и 37 мол. % LuF_3 при нормальном давлении. Это позволяет получить непрерывный ряд трехкомпонентных твердых растворов $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$ при полном замещении катионов La^{3+} на Lu^{3+} . Ранее [3, 4] нами обнаружено, что для кристаллов $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$ зависимость ионной проводимости является сложной функцией состава, в то время как экспериментальные зависимости параметров элементарных ячеек и плотности являются линейными функциями. В этих работах не исследовали влияние гетеровалентного изоморфизма на концентрационные зависимости параметров решетки и плотности трехкомпонентного твердого раствора и не проводили расчет величины их параметра элементарной ячейки и плотности с привлечением экспериментальных данных для двухкомпонентных фаз $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$.

Цель настоящей работы – определение расчетной величины параметра элементарной ячейки и плотности трехкомпонентных твердых растворов $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$ в предположении закона аддитивности и механизма компенсации разницы в зарядах замещающихся катионов за счет образования междоузельных ионов фтора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для выращивания кристаллов трехкомпонентного твердого раствора использовали коммерче-

ские реактивы SrF_2 марки “ос. ч.”, LaF_3 и LuF_3 марки “ч”. Очистку реактивов от примеси кислорода осуществляли предварительным фторированием расплава продуктами пиролиза политетрафторэтилена. Кристаллы $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$ (x – мольная доля LuF_3) с $x = 0, 0.03, 0.06, 0.1, 0.14, 0.17$ и 0.2 были получены из расплава по методу Бриджмена в двухзонной установке КРФ-1 с графитовыми нагревателями сопротивления (конструкция и изготовление СКБ ИК РАН). Температуры плавления компонентов SrF_2 , LaF_3 и LuF_3 равны 1464 ± 5 , 1500 ± 10 и $1182 \pm 10^\circ\text{C}$ [1] соответственно. Рост кристаллов проводили в графитовом тигле, содержащем семь отдельных ячеек без затравочных каналов.

Осевой температурный градиент между горячей и холодной зонами печи равен $\sim 30^\circ\text{C}/\text{см}$, радиальный градиент в ростовой зоне не превышал $5^\circ\text{C}/\text{см}$. Для подавления характерной для фторидов реакции пирогидролитического выращивания кристаллов проводили в атмосфере He с добавлением в шихту дифторида PbF_2 с низкой температурой плавления ($825 \pm 5^\circ\text{C}$) марки “ос. ч.” в количестве 5 мас. %. Скорость опускания тигля составляла 5.3 ± 0.2 мм/ч.

Выращенные монокристаллические булы представляли собой цилиндры диаметром 10 мм и длиной ~ 30 мм. Потери массы шихты при кристаллизации составили 0.7% для твердых растворов с $x = 0.1, 0.14, 0.17, 0.2$; 2.5% для твердых растворов с $x = 0.03, 0.06$ и 4% для кристалла SrF_2 ($x = 0$).

Образцы вырезали из средней части выращенных монокристаллов, вид образца показан на рис. 1. По данным рентгенофлуоресцентного анализа [12], содержание трифторидов РЗЭ RF_3 в средних частях выращенных монокристаллов $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ соответствует составу шихты с точностью ± 1 мол. % RF_3 .

Однофазность образцов подтверждена рентгенографически на порошковом дифрактометре Philips PW1710 (CuK_α -излучение, внутренний стандарт Si). Регистрацию дифрактограмм проводили в диапазоне углов 2θ $20^\circ\text{--}110^\circ$. Рентгенограммы образцов относятся к кубической фазе со структурой типа CaF_2 (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$). Полученные рентгеноструктурные данные для кубической сингонии обработаны с использованием программы DECO1877 (E. Halwax, TU Wien). Погрешность определения параметров элементарных ячеек твердых растворов равна $\pm 6 \times 10^{-4}$ Å. Параметры элементарной ячейки $a(x)$ кристаллов $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$ приведены в табл. 1. Зависимость параметров решетки от состава показана на рис. 2.

Таблица 1. Характеристики кристаллов SrF₂ и Sr_{0.8}La_{0.2-x}Lu_xF_{2.2}

Кристалл	Масса, г/моль	Параметр решетки <i>a</i> , Å	Плотность, г/см ³		Молярный объем, см ³ /моль	
			ρ	ρ_{cal}	<i>V</i>	<i>V</i> _{cal}
SrF ₂	125.616	5.800	—	4.277	—	29.37
Sr _{0.8} La _{0.2-x} Lu _x F _{2.2} :						
<i>x</i> = 0	139.679	5.8314(5)	4.688	4.679	29.80	29.85
<i>x</i> = 0.03	140.755	5.8195(4)	4.768	4.744	29.52	29.67
<i>x</i> = 0.06	141.837	5.8021(6)	4.823	4.823	29.41	29.41
<i>x</i> = 0.1	143.279	5.7831(3)	4.922	4.921	29.11	29.11
<i>x</i> = 0.14	144.722	5.7633(4)	5.018	5.021	28.84	28.82
<i>x</i> = 0.17	145.804	5.7466(4)	5.117	5.103	28.49	28.57
<i>x</i> = 0.2	146.885	5.7327(3)	5.180	5.178	28.36	28.37

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Концентрационная зависимость экспериментальных значений параметров решетки *a* = *f*(*x*) удовлетворяет линейному уравнению (правилу Вегарда) с коэффициентом корреляции 0.999 [3]:

$$a(x) = 5.832 - 0.5x, \quad (1)$$

где концентрация *x* выражается в мольных долях LuF₃, величина *a* – в Å. Параметр решетки двухкомпонентного кристалла Sr_{0.8}Lu_{0.2}F_{2.2} по сравнению с параметром решетки Sr_{0.8}La_{0.2}F_{2.2} меньше на 1.7%, это существенно меньше соотношения между ионными радиусами Lu³⁺ и La³⁺ с учетом концентрации последних. Параметр решетки трехкомпонентного твердого раствора Sr_{0.8}La_{0.2-x}Lu_xF_{2.2} с *x* = 0.064 соответствует параметру решетки матрицы SrF₂ (*a*₀ = 5.800 Å).

Расчет параметра решетки трехкомпонентного твердого раствора Sr_{0.8}La_{0.2-x}Lu_xF_{2.2} проведен из данных для двухкомпонентных растворов в предположении выполнения закона аддитивности:

$$a_{cal}(x) = a_0 + 0.2k_{Sr,La} - [k_{Sr,La} - k_{Sr,Lu}]x, \quad (2)$$

где *a*₀ – параметр решетки матрицы SrF₂, *k*_{Sr,La} – и *k*_{Sr,Lu} – линейные коэффициенты в концентрационных зависимостях параметров для твердых растворов Sr_{1-x}La_xF_{2+x} и Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x} соответственно. Значения коэффициентов *k*_{Sr,La} = 0.1357 Å и *k*_{Sr,Lu} = -0.3442 Å взяты из [13]. Сравнение экспериментальных и рассчитанных значений параметров решетки для кристаллов Sr_{0.8}La_{0.2-x}Lu_xF_{2.2} приведено на рис. 3. Из рисунка видно, что значения экспериментальных (*a*) и теоретических (*a*_{cal}) параметров решетки хорошо совпадают между собой. Таким образом, с учетом приведенных в литературе характеристик двухкомпонентных твердых растворов M_{1-x}R_xF_{2+x} (M = Ca, Sr, Ba; R = La–Lu, Y) [13] можно аналогичным способом рассчитать параметры кристаллической решетки большого семейства флюоритовых твердых рас-

творов M_{1-x}R_(1-x)R_xF_{2+x} в тройных системах MF₂–R'F₃–R''F₃.

Денситометрические измерения проводили на образцах в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной 1–2 мм. Плотность ρ измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде на приборе Mettler ME-33360 с точностью $\pm 10^{-3}$ г/см³. Экспериментальные значения плотности ρ и молярного объема *V* = μ/ρ (μ – молярная масса) приведены в табл. 1. По мере увеличения содержания LuF₃ плотность кри-

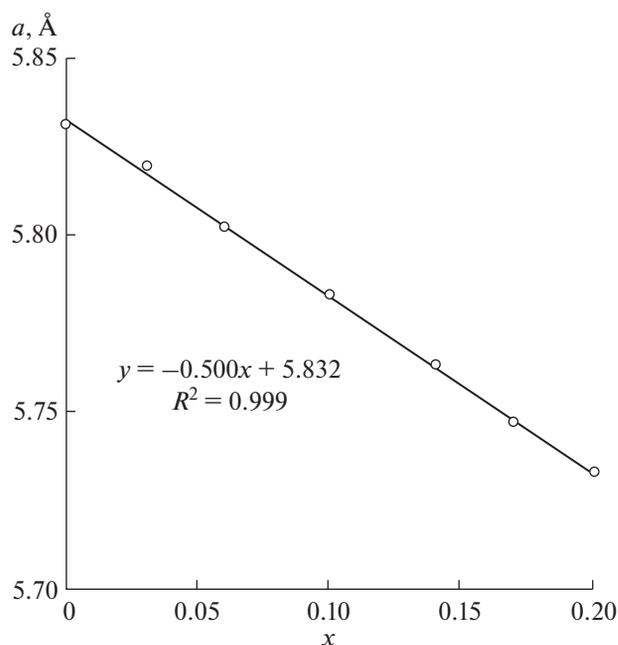


Рис. 2. Зависимость параметра решетки кристаллов Sr_{0.8}La_{0.2-x}Lu_xF_{2.2} от состава: кружки – эксперимент, прямая – аппроксимация экспериментальных данных линейным уравнением.

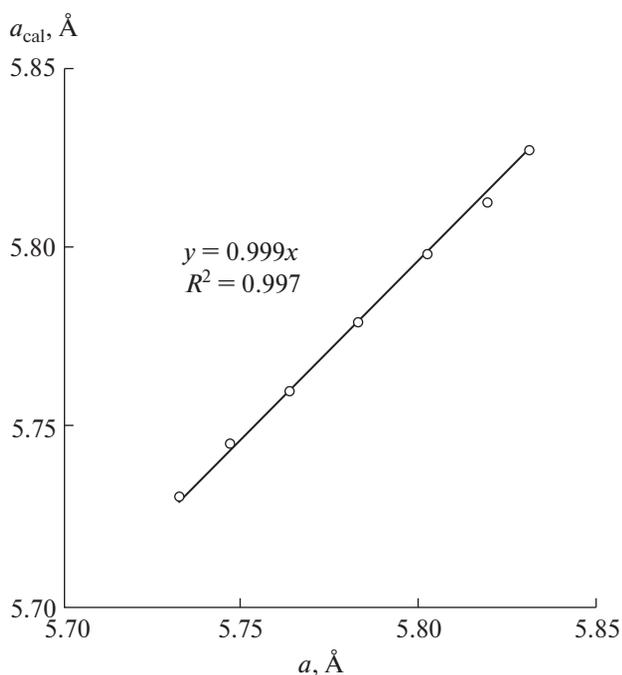


Рис. 3. Сравнение рассчитанных (a_{cal}) и экспериментальных (a) параметров элементарной ячейки для кристаллов $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$.

сталлов $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$ растет от 4.69 г/см³ для $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{F}_{2.2}$ до 5.18 г/см³ для $\text{Sr}_{0.8}\text{Lu}_{0.2}\text{F}_{2.2}$, что составляет 10,4% по отношению к меньшему значению плотности. Увеличение плотности в ряду кристаллов $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$ значительно превышает соответствующее изменение параметра решетки.

Концентрационная зависимость экспериментальной плотности $\rho = f(x)$ также удовлетворяет правилу аддитивности (рис. 4) и может быть аппроксимирована линейным уравнением (коэффициент корреляции 0.997) [3]:

$$\rho = 4.68 + 2.47x, \quad (3)$$

где плотность ρ задана в г/см³. Теоретическую рентгенографическую плотность кубических кристаллов $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$ рассчитывали по формуле:

$$\rho_{\text{cal}} = 4\mu/(a^3 N_A), \quad (4)$$

где μ – молярная масса и N_A – постоянная Авогадро. Расчет молярной массы μ выполнен в предположении, что компенсация разницы в зарядах замещающихся катионов происходит за счет образования междоузельных ионов F_i^- . При этом с увеличением x от 0 до 0.2 в структуре твердых растворов происходит замена тетраэдрических кластеров $[\text{La}_4\text{F}_{26}]$ на октаэдро-кубические кластеры $[\text{Sr}_8\text{Lu}_6\text{F}_{69}]$ [6–10].

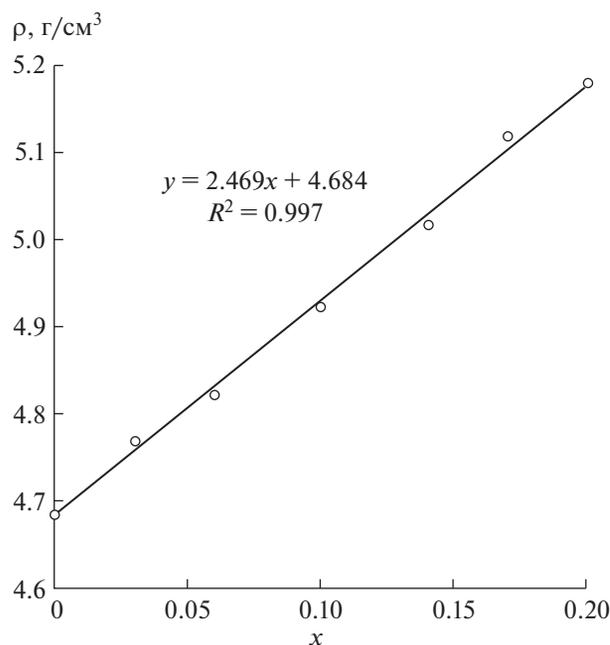
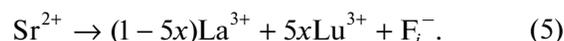


Рис. 4. Зависимость плотности кристаллов $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$ от состава: кружки – эксперимент, прямая – аппроксимация экспериментальных данных линейным уравнением.

Схема изоморфных замещений для компенсации избыточного заряда в структуре трехкомпонентного твердого раствора $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) имеет вид:



Расчетные значения плотности ρ_{cal} и молярного объема $V_{\text{cal}} = \mu/\rho_{\text{cal}}$ приведены в табл. 1, из которой видно, что значения экспериментальной (ρ) и теоретической (ρ_{cal}) плотности хорошо совпадают между собой (рис. 5). Это подтверждает справедливость использования междоузельной модели гетеровалентного изоморфизма для трехкомпонентных кристаллов $\text{M}_{1-x}\text{R}'_{(1-x)}\text{R}''_{x}\text{F}_{2+x}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из расплава методом направленной кристаллизации Бриджмена выращена концентрационная серия ($0 \leq x \leq 0.2$) флюоритовых кристаллов трехкомпонентного твердого раствора $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$. Особенности используемого метода получения кристаллов $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$: 1) очистка коммерческих реактивов SrF_2 , LaF_3 и LuF_3 от примеси кислорода предварительным фторированием расплава этих соединений продуктами пиролиза политетрафторэтилена, 2) подавление пиролиза фторидных кристаллов при их росте путем добавления в шихту фторида PbF_2 , 3) одновременное

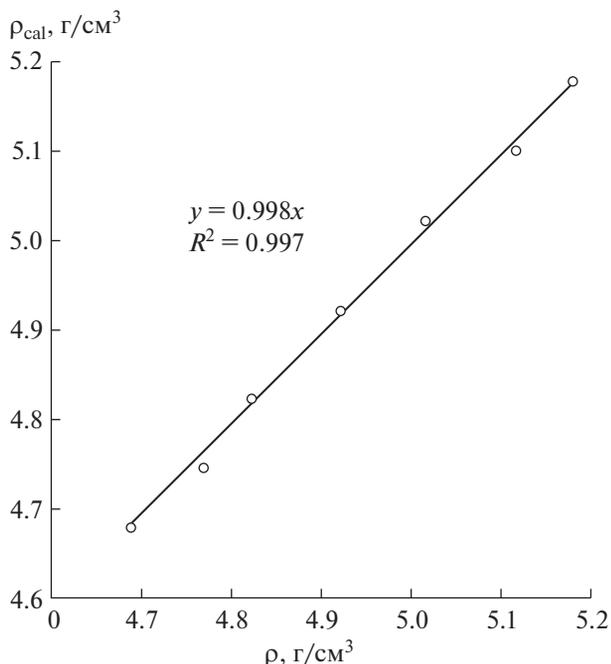


Рис. 5. Сравнение рентгенографической (ρ_{cal}) и экспериментальной (ρ) плотности для кристаллов $Sr_{0.8}La_{0.2-x}Lu_xF_{2.2}$.

выращивание семи кристаллов твердого раствора разного состава, 4) низкие потери массы шихты при кристаллизации твердых растворов.

Экспериментальные зависимости параметра решетки $a = f(x)$ и плотности $\rho = f(x)$ трехкомпонентного твердого раствора от состава подчиняются закону аддитивности. Этот факт позволяет на основании характеристик двухкомпонентных твердых растворов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($M = Ca, Sr, Ba$; $R = La-Lu, Y$) рассчитать параметры кристаллической решетки и плотность большого числа флюоритовых трехкомпонентных твердых рас-

творов $M_{1-x}R'_{(1-z)x}R''_zF_{2+x}$ в тройных системах $MF_2-R'F_3-R''F_3$. Такие расчеты необходимы для конструирования новых функциональных фторидных материалов с характеристиками, максимально отвечающими требованиям научных и технических решений, использующих такие материалы.

Монокристаллы $Sr_{0.8}La_{0.2-x}Lu_xF_{2.2}$, содержащие в кристаллической структуре тетраэдрические $[La_4F_{26}]$ и октаэдро-кубические $[Sr_8Lu_6F_{69}]$ кластеры, можно использовать в качестве модельной системы для изучения связи дефектной

(кластерной) структуры и физических свойств многокомпонентных флюоритовых фаз.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. Автор благодарит Е.А. Кривандину и З.И. Жмурову за помощь в проведении ростового эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides. Barcelona: Moscow Institute of Crystallography and Institut d'Estudis Catalans, 2000–2001. 980 p.
2. Sobolev B.P., Sorokin N.I., Bolotina N.B. // Photonic & Electronic Properties of Fluoride Materials / Eds. Tressaud A., Poeppelmeier K. Amsterdam: Elsevier, 2016. P. 465.
3. Сорокин Н.И., Кривандина Е.А., Жмурова З.И. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 6. С. 952. [Sorokin N.I., Krivandina E.A., Zhmurova Z.I. // Crystallogr. Rep. 2013. V. 58. № 6. P. 948.] <https://doi.org/10.1134/S1063774513060217>
4. Sorokin N.I., Breiter M.W. // Solid State Ionics. 1997. V. 104. P. 325.
5. Shannon R.D. // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751.
6. Сульянова Е.А., Болотина Н.Б., Калюканов А.И. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 1. С. 47. [Sulyanova E.A., Bolotina N.B., Kalukanov A.I. et al. // Crystallogr. Rep. 2019. V. 64. № 1. P. 41.] <https://doi.org/10.1134/S1063774519010279>
7. Мурадян Л.А., Максимов Б.А., Мамин Б.Ф. и др. // Кристаллография. 1986. Т. 31. № 2. С. 248.
8. Сульянова Е.А., Верин И.А., Соболев Б.П. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 1. С. 79. [Sulyanova E.A., Verin I.A., Sobolev B.P. // Crystallogr. Rep. 2012. V. 57. № 1. P. 73.] <https://doi.org/10.1134/S1063774512010130>
9. Сульянова Е.А., Молчанов В.Н., Верин И.А. и др. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 3. С. 554. [Sulyanova E.A., Molchanov V.N., Verin I.A. et al. // Crystallogr. Rep. 2009. V. 54. № 3. P. 516.] <https://doi.org/10.1134/S1063774509030249>
10. Лошманов А.А., Максимов Б.А., Мурадян Л.А. и др. // Коорд. химия. 1989. Т. 15. № 8. С. 1133.
11. Sobolev B.P., Seiranian K.B. // J. Solid State Chem. 1981. V. 39. № 2. P. 17.
12. Туркина Т.М., Федоров П.П., Соболев Б.П. // Кристаллография. 1986. Т. 31. № 1. С. 146.
13. Федоров П.П., Соболев Б.П. // Кристаллография. 1992. Т. 37. № 5. С. 1210.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 550.382.3:621.318.1

ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПИРИТА
И УСЛОВИЙ ЕГО ФОРМИРОВАНИЯ

© 2021 г. В. В. Онуфриенко^{a, *}, А. В. Чжан^{a, b}

^aКрасноярский государственный аграрный университет, пр-т Мира, 90, Красноярск, 660049 Россия

^bСибирский федеральный университет, Свободный пр-т, 79, Красноярск, 660041 Россия

*e-mail: VOnufriyuk@yandex.com

Поступила в редакцию 22.12.2020 г.

После доработки 28.02.2021 г.

Принята к публикации 01.03.2021 г.

Методами ядерного гамма-резонанса, рентгенофазового и термогравиметрического анализа в совокупности с термомагнитными исследованиями изучен процесс формирования пирита. Установлено, при каком содержании серы в шихте начинает образовываться пирит, плавно или прерывисто происходит рост этой фазы с увеличением содержания серы, какие еще при этом образуются минералы, а также при каком содержании серы в шихте сопутствующие минералы практически исчезают и формируется пирит (и, очевидно, остается в шихте сера). Согласно диаграмме Fe–S, пирит образуется в интервале от 37.4 до 60.05 мас. % серы, т.е. появляется только выше некоторой критической массы серы в образцах. Чистый пирит получен при содержании серы в шихте от 60.05 мас. % и выше. Синтез проведен в вакууме (~1 Па) в кварцевых ампулах при температуре 1273 К. Согласно результатам исследований, пирит (FeS₂) образуется из пирротина и в пирротине. Возможно применение полученных данных в космохимии.

Ключевые слова: сульфидные минералы, синтез, термогравиметрический анализ

DOI: 10.31857/S0044457X21070102

ВВЕДЕНИЕ

Минерал сульфида железа – пирит (FeS₂) – широко распространен в горных породах, особенно среди золотоносных руд. Считается, что он сформирован в результате гидротермальных процессов и влияния различных экзогенных факторов [1–3]. Например, распространенные подводные пиритовые отложения в иловом слое упоминаются в работах [4, 5]. Генезис и история происхождения этого минерала очень важны с точки зрения понимания процессов образования не только золотоносных, но и других руд.

Атомы железа в структуре пирита создают графенцентрированную кубическую подрешетку, в то время как атомы серы занимают как центр элементарной ячейки, так и центры ее краев. Структура пирита может рассматриваться как структура типа NaCl, где натрий замещен железом, а хлор – серой. Оси “гантели” из двух атомов серы наклонены к направлению (100) вдоль четырех тройных непересекающихся осей конструкции. Параметр *a* идеальной элементарной ячейки пирита равен 5.41 Å. Следовательно, пирит имеет кубическую кристаллическую структуру, где анионы образуют двухвалентные “гантели” из двух атомов серы [6].

Отметим, что в базовой ячейке такого минерала сульфида железа, как пирротин (Fe_{1–n}S), сера представлена одним двухвалентным ионом, а в структуре пирита атомы серы образуют дублеты – двухвалентные фигуры в форме гантелей [7, 8]. Таким образом, анионные вакансии в структуре пирита, в отличие от пирротина, означают отсутствие серных дублетов, а не только ионов серы, как в пирротине. Рождение анионных и катионных вакансий искажает кристаллическую структуру минерала, иногда настолько сильно, что его элементарные ячейки теряют свою кубическую форму. Исследования симметрии кристаллических ячеек таких кристаллов пирита позволили выявить триклинную сингонию элементарных ячеек, не характерную для обычного пирита [9].

Идеально структурированный пирит в мессбауэровских спектрах показывает две четко расположенные линии одинаковой интенсивности (дублет). Мессбауэровские спектры реальных кристаллов пирита демонстрируют две линии различной интенсивности и ширины. Кроме того, в некоторых случаях может появиться и третья линия [10]. Все это указывает на искажение кристаллической структуры и образование катионных и анионных вакансий в кристаллической

структуре пирита. Влияние вакансий на кристаллическую матрицу пирита изучалось фрагментарно, хотя существуют такие исследования для других материалов [11]. Например, влияние катионных вакансий на кристаллохимические свойства неорганических материалов подробно описано в статьях [12–15]. Все это важно для понимания условий формирования соединений пиритовой группы.

Существует точка зрения, что при определенных условиях пирит может образоваться в результате самопроизвольной реакции железа и серы при низкой температуре. Некоторые авторы утверждают, что хотя низкотемпературный синтез и возможен, он неизбежно приведет к образованию анизотропного пирита [16]. Это означает, что процесс образования пирита в таких условиях имманентно создает анионные или катионные вакансии в его структуре, которые и создают искажения кристаллической решетки [17, 18].

В работах [19, 20] показано, что в условиях высоких температур возникают более симметричные кристаллы пирита, хотя вакансии в их структуре могут возникать и в этом случае. Согласно многолетним экспериментальным исследованиям, предположение о самопроизвольном образовании пирита в результате реакции железа с серой представляется обоснованным. Необходимо наличие промежуточных звеньев – цепочки минеральных превращений. Этот факт подтверждается рядом экспериментальных работ [21, 22], в которых детально представлен процесс последовательной конверсии некоторых минералов, приводящий к образованию пирита. Перед образованием пирита ионы серы должны сначала создать фигуры в виде гантелей. Это связано с определенными процессами, которые заставляют ионы серы создавать такие связи. Например, низкотемпературное образование пирита может произойти естественным образом из пирротина с высокой плотностью катионных вакансий в его структуре, т.е. пирротина в неравновесном состоянии [17]. Отметим, что пирит не может существовать при температуре выше 398°C, поэтому и высокотемпературный синтез пирита невозможен. Таким образом, вопрос о происхождении пирита до сих пор остается актуальным.

Цель настоящей работы – уточнить границы возникновения пирита на диаграмме Fe–S; показать наличие прерывистых и непрерывных областей образования пирита в системе Fe–S при изменении серы от 0 до 65%, а также дать объяснение этому явлению; предложить метод синтеза пирита, не содержащий других минералов, кроме чистой серы; установить сульфидные минералы, сопутствующие образованию пирита, а также указать участки на диаграмме Fe–S, где они реализуются.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент осуществляли в муфельной печи с пошаговой установкой температуры от 100 до 1200°C с интервалом 100°C. Исходными веществами служили медицинский порошок кристаллической серы (х. ч.) и порошок железа (х. ч.). Размер зерен порошков железа и серы составлял $<10^{-4}$ м, однако они не были рентгеноаморфными, и чистоту порошков контролировали рентгеновскими методами. Для создания вакуума применяли форвакуумный насос, а для изготовления ампул для синтеза пирита использовали кварцевые трубки с толщиной стенок не менее 4 мм. Ампулы изготавливали в стеклодувной мастерской (с таким расчетом, чтобы образец массой ~2 г занимал не более 1/10 объема ампулы) и после загрузки отмеренных на весах компонентов и откачивания воздуха запаивали.

Фактический материал был представлен в виде образцов, полученных в результате синтеза в вакууме (~1 Па) прямым спеканием в муфельной печи тщательно перемешанной медицинской серы и железа, помещенных в кварцевые ампулы, при температуре 1273 К.

Таким образом был синтезирован не только пирит, но и сопутствующие его формированию минералы: троилит, а также различные фазы пирротина.

Термомагнитные измерения проводили в вакууме (~1 Па) на баллистической установке в магнитном поле напряженностью 1 кЭ при температурах от 20 до 360°C.

Спектры ядерного гамма-резонанса (мессбауэровские спектры) регистрировали на спектрометре с равноускоренно движущимся источником $\text{Cr}(\text{Co}^{57})$ активностью ~20 мкюри в интервале температур 77–300 К.

Рентгеноструктурный анализ синтезированных образцов проводили на приборе XRD-7000S (Shimadzu), работающем при 40 кВ и 40 мА. Использовали CuK_α -излучение с длиной волны $\lambda = 1.541840 \text{ \AA}$, а также CoK_α -излучение с длиной волны $\lambda = 1.788996 \text{ \AA}$. Полученные данные обрабатывали с использованием программного обеспечения прибора и международных картотек рентгеновских дифрактограмм ICDD.

Термогравиметрический анализ проводили с помощью системы SDTQ600 V20.5 Build 15 при нагревании до 720°C в потоке аргона (30 мл/мин). Образец содержался в тигле Al_2O_3 для дифференциальной сканирующей калориметрии. Используемая методика измерения и оборудование позволяли обнаружить изменение веса с точностью ± 0.1 мкг. Температуру контролировали с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$.



Рис. 1. Синтезированный (а) и природный (б) пирит.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате опытов получены образцы, содержащие пирит. На рис. 1 показан синтезированный и природный пирит.

На рис. 2б представлена рентгеновская дифрактограмма образца, содержащего 28.6% серы и 71.3% железа. Он состоит из 19.4% чистого железа (α -Fe), доля которого зависит от содержания серы и падает до нуля при содержании серы ~36.47%. В образце присутствуют также фазы β_1 и β_2 , содержание которых составляет 75.0 и 3.8%. Химический состав этих фаз представляют формулами FeS и $\text{Fe}_{0.975}\text{S}$. Фазы β_1 и β_2 отличаются параметрами элементарной ячейки, а их соотношение зависит от содержания серы шихте. Следует отметить наличие в образце фазы β_7 (~1.8%), состав которой отвечает формуле $\text{Fe}_{0.875}\text{S}$ (Fe_7S_8). В узкой области 36.47% S существует одна антиферромагнитная β_1 -фаза (FeS , троилит). С повышением содержания серы процентное соотношение фаз изменяется. В интервале 36.47–37.36 мас. % серы существуют три фазы: β_1 , β_2 и β_7 , содержание которых зависит от содержания серы шихте.

На рис. 2а представлена рентгеновская дифрактограмма образца, содержащего 36.9% серы и 63.0% железа. В образце исчезает чистое железо (α -Fe), однако присутствуют фазы β_1 , β_2 и β_7 , содержание которых составляет 75.1, 12.9 и 11.8% соответственно. В интервале от 37.4 до 40.8% серы в некоторых образцах отмечается появление пирита, содержание которого имеет тенденцию к росту при увеличении содержания серы шихте.

На рис. 2в представлена рентгеновская дифрактограмма образца, содержащего 40.7% серы и 56.8% железа. В образце исчезает β_2 -фаза и фиксируется наличие 19.1% пирита (γ), в спектре присутствуют рефлексы β_1 - и β_7 -фаз, содержание которых в данном образце составляет 7.4 и 73.4% соответственно. Фаза троилита определяется достаточно уверенно, и это вызывает определенный интерес, поскольку в образцах с таким содержанием серы троилит раньше не наблюдался.

Область составов от 37.36 до 40.8% серы интересна не только появлением пирита, но и тем, что рефлексы пирита исчезают в ряде рентгеновских дифрактограмм. Это происходит в тех случаях, когда образуются сульфидные минералы гомогенного состава, например, пирротин состава $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$, $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$, Fe_9S_{10} или Fe_7S_8 .

На рис. 2г представлена рентгеновская дифрактограмма подобного гомогенного образца, содержащего 39.6% серы и 60.3% железа. В образце фиксируется наличие только одной β_7 -фазы, содержание которой составляет 100%. В образцах, в которых содержание серы составляет 37.61 мас. %, в результате синтеза образуется только одна антиферромагнитная фаза β_3 . Состав фазы β_3 можно представить формулой $\text{Fe}_{0.95}\text{S}$, с увеличением содержания серы эта фаза быстро исчезает.

При дальнейшем увеличении серы в системе образуется ферромагнитная фаза β_6 , в которой, как показали спектры ядерного гамма-резонанса, степень упорядочения вакансий по подрешеткам зависит от состава. Фаза β_6 образуется в области от 38.7 до 39.6% Fe. При этом параметры элементарной ячейки этой фазы изменяются плавно в зависимости от процентного содержания Fe.

В образцах, содержащих более 40.8% серы, зафиксировано наличие двух фаз: пирротина (Fe_7S_8) и пирита (FeS_2).

На рис. 3 представлены кривые термогравиметрического анализа образца, содержащего 44.03% серы в шихте, т.е. состоящего из пирита и пирротина. На оси x показаны температура, выраженная в $^{\circ}\text{C}$, и время от начала эксперимента, через которое она достигнута.

Кривая 2 на рис. 3, снятая при нагревании образца до 560°C в проточном аргоне, показывает наличие четырех эндотермических эффектов (A , B , D , F) с начальной/максимальной температурой $92/106$, $223/238$, $304/315$ и $470/515^{\circ}\text{C}$ соответственно, а кривая 1 – изменение массы образца при этих эффектах (точки A' , B' , D' , F' соответственно). Точка C (C') соответствует полиморфному переходу β_7 – β_7' , но в данном случае он не

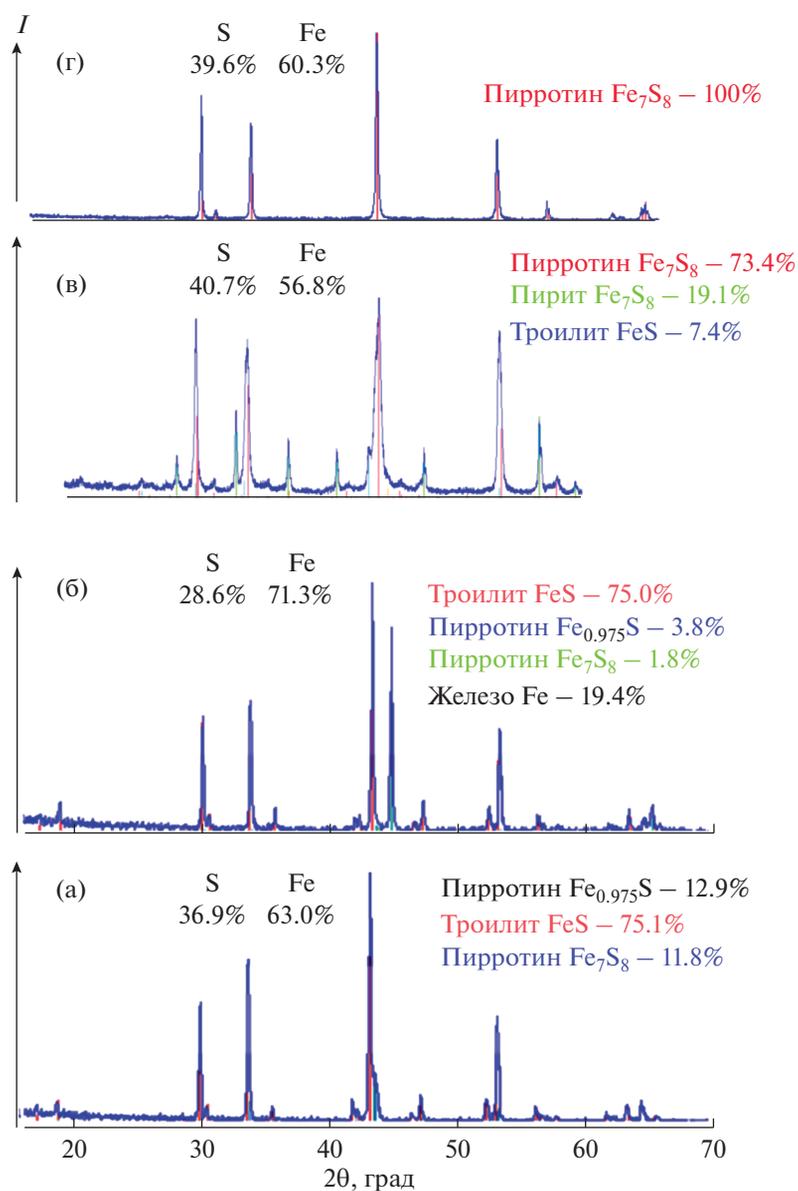


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы синтезированных сульфидов железа разного фазового состава с различным содержанием серы в образцах.

фиксируется (этот переход описан ниже при рассмотрении рис. 4).

Из этих четырех эндотермических эффектов только последний не вызывает никаких вопросов и индексируется однозначно — этот эффект соответствует процессу разложения пирита (F и F'). Этот факт хорошо согласуется с фазовыми диаграммами сульфидов.

В работе [23] показано, что самая низкая температура эндотермического эффекта ($\sim 100^\circ\text{C}$) обусловлена удалением влаги, сорбированной высушенным образцом на этапе подготовки (точка A' на кривой 1 и точка A на кривой 2). В этой же работе [23] утверждается, что пик при 238°C (точ-

ка B' на кривой 1 и точка B на кривой 2) обусловлен γ -переходом, сопровождающимся резким увеличением магнитной восприимчивости гексагонального пирротина при структурных переходах от NC- к NA-политипам. Хотя данный факт и вызывает сомнения, так как температура γ -перехода заметно выше ($\sim 275^\circ\text{C}$), у авторов нет объяснения, поэтому вынуждены согласиться. Этот пик (точка B на кривой 2) в работе [24] трактуется как процесс перераспределения катионных вакансий в базисных плоскостях кристаллической структуры типа NiAs , что, на взгляд авторов, является более убедительным. Согласно [25], γ -переход сопровождается перераспределением кати-

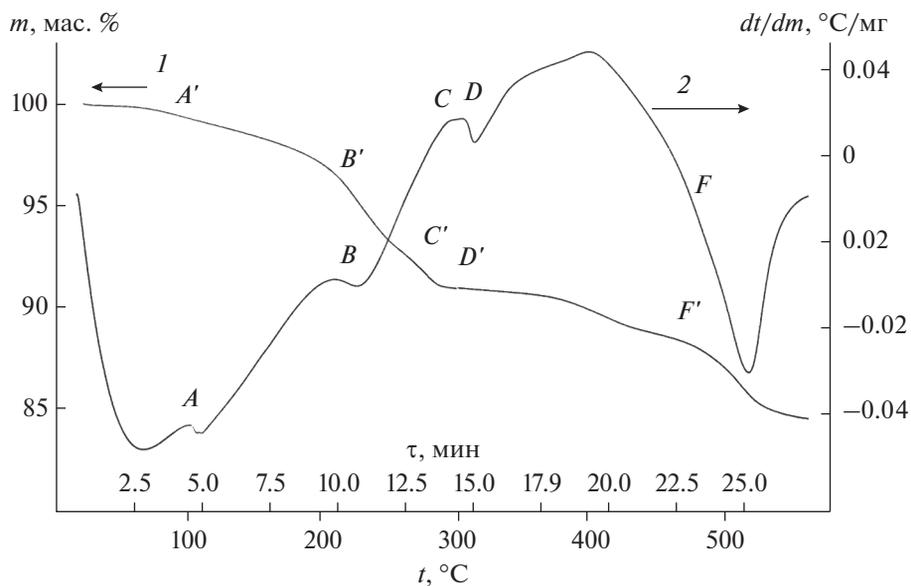


Рис. 3. Кривые термогравиметрического анализа образца, содержащего 44.03% серы.

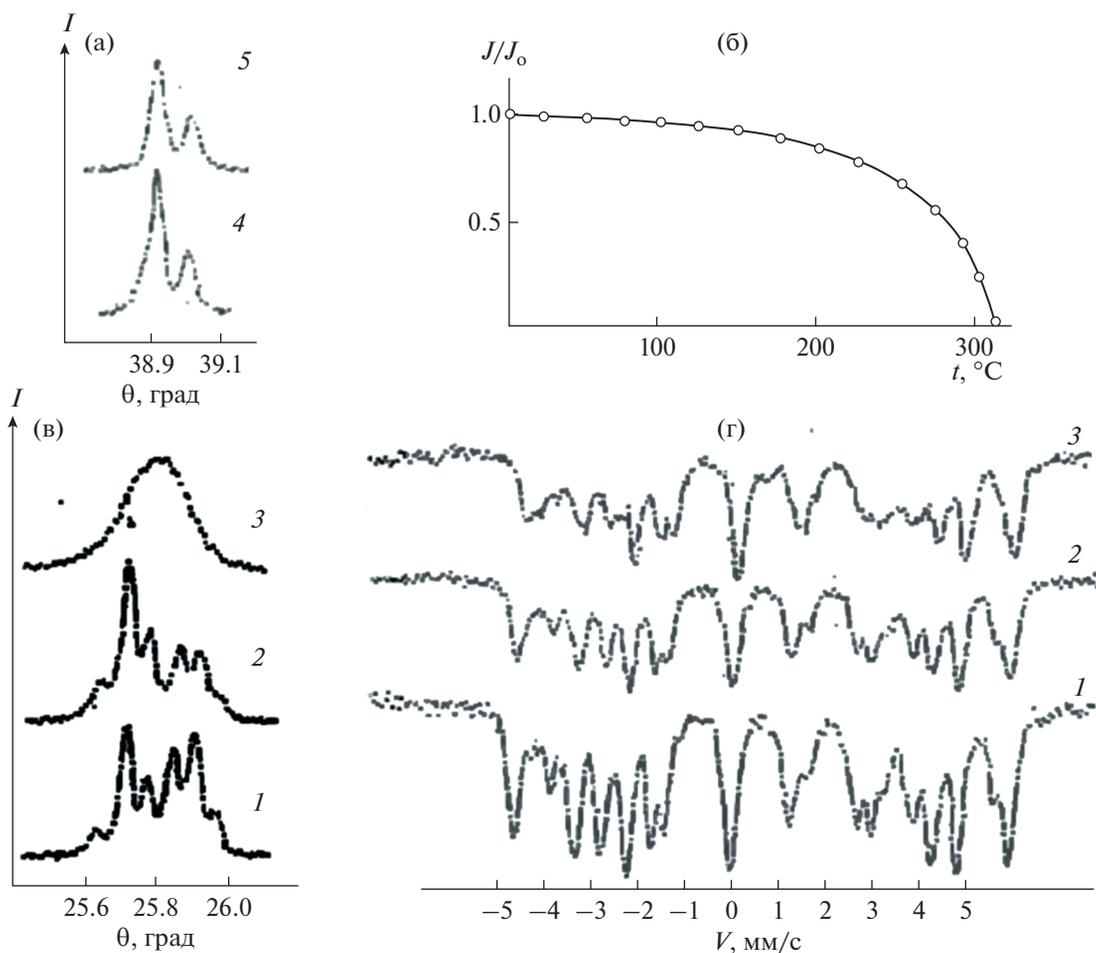


Рис. 4. Мессбауэровские спектры (г) и рентгеновские рефлексы (102) (v) пирротина Fe_7S_8 в исходном состоянии (1), после закаливания от 320°C (3), последующего нагревания до 20°C и медленного охлаждения до 20°C (2); соответствующие рентгеновские рефлексы (004) пирротина (a) в исходном (4) и конечном (5) состояниях; кривая относительной намагниченности пирротина Fe_7S_8 при нагревании до 320°C и медленном охлаждении до 20°C (б).

онных вакансий между базисными плоскостями (вдоль кристаллографической оси c). Этот процесс вызывает резкий рост намагниченности, в то время как при перераспределении вакансий в базисных плоскостях рост намагниченности не наблюдается. Спад на кривой I в районе точки B' можно объяснить выходом из образца свободной серы. Отметим, что при структурных переходах от NC - к NA -политипам у гексагонального пирротина изменяется и распределение вакансий.

Эндотермический эффект с началом при 302°C и минимумом при 315°C состоит из одного пика (точки D' и D). В работе [23] утверждается, что этот эндотермический эффект обусловлен переходом пирротина в структуру $1C$ (базисная структура типа $NiAs$, состоящая из двух анионов и двух катионов и не содержащая структурных искажений), образованием пирита (β -превращение), а также магнитным разупорядочением (антиферромагнитный—парамагнитный переход) в пирротине при температуре Нееля (T_N). С этим утверждением можно было согласиться, если бы не один факт — образование пирита из пирротина при данной температуре. Изучение образования пирита является задачей настоящей работы.

Были проведены детальные исследования пирротина, представленного фазой β_7 . Из синтезированных образцов был отобран пирротин, обладающий моноклинной структурой. Для повышения чувствительности мессбауэровские исследования проводили при температуре жидкого азота (-195.8°C). Для этой же цели в рентгеновском аппарате лампа с медным антикатодом была заменена на лампу с антикатодом из кобальта. Анализ термоманнитных свойств проводили на термобаллистической установке в поле 1 кЭ в интервале температур 20 – 320°C с созданием вакуума в ампуле с образцом при помощи форвакуумного насоса.

Факт, что пирротин состава Fe_7S_8 может существовать в двух полиморфных фазовых состояниях (β_7 и β_7') известен давно (например, работа [8]), однако образование пирита неизбежно должно привести к изменению химического состава пирротина, и этот факт необходимо проверить.

Пирротин в фазовом состоянии β_7 подвергали нагреванию в вакууме до температуры 320°C (рис. 4в, 4г, кривые I), затем резко охлаждали до температуры жидкого азота $\sim -195.8^\circ\text{C}$ (закалка). В результате пирротин переходил в другое фазовое состояние — β_7' (рис. 4в, 4г, кривые 3). После этого пирротин снова нагревали до 320°C и медленно охлаждали до комнатной температуры со скоростью 10 град/мин (рис. 4в, 4г, кривые 2).

Рефлекс (102) наиболее чувствителен к изменению сингонии пирротина. Вид профилей этого

рефлекса на рис. 4в (кривая I) доказывает, что исходный пирротин действительно обладает моноклинной структурой: одиночный рефлекс (102) гексагонального пирротина расщеплен на несколько близкорасположенных рефлексов, из которых четыре имеют хорошее разрешение на рентгеновских дифрактограммах. После полиморфного превращения образовался пирротин с гексагональной структурой (одиночный рефлекс (102) на рис. 4в (кривая 3), который после нагревания образца опять превращался в моноклинный пирротин (рис. 4в (кривая 2)).

На рис. 4а (кривые 4 и 5) показан рентгеновский рефлекс (004) пирротина в исходном и конечном состояниях соответственно. По угловому положению этого рефлекса состав пирротина можно контролировать с точностью до третьего знака после запятой (значение x в формуле FeS_x). Данный рефлекс особо чувствителен к составу пирротина. Это объясняется тем, что при изменении химического состава от FeS до Fe_7S_8 межатомные расстояния $Fe-Fe$ в направлении оси c изменяются от 2.85 до 2.82 \AA , при этом межатомные расстояния вдоль оси a остаются практически неизменными (3.44 \AA). В угловом положении данного рефлекса заметных изменений не наблюдается, что невозможно при выпадении пиррита. Можно заключить, что угловое положение рефлекса (004) и химический состав пирротина практически не изменяются, следовательно, пиррит не образуется.

В мессбауэровских спектрах моноклинного пирротина при этой температуре хорошо разрешаются линии от ионов железа в трех позициях: Ω_1 , Ω_2 и Ω_3 (рис. 4г, кривая I). Эти позиции соответствуют упорядоченному состоянию вакансий в четных (нечетных) базисных плоскостях.

Катионы в такой структуре имеют соответственно 0 , 2 и 4 вакансии во второй координационной сфере (в позициях Ω_1 , Ω_2 и Ω_3). Такие позиции соответствуют локальным магнитным полям 305 , 275 и 225 кЭ на ядрах. Расчет заселенности позиций в этой структуре: $N_0 = 0.47$, $N_1 = 0$, $N_2 = 0.39$, $N_3 = 0$, $N_4 = 0.23$. Заметим, что вакансии при случайном законе распределения должны иметь заселенности $N_0 = 0.21$, $N_1 = 0.3$, $N_2 = 0.31$, $N_3 = 0.14$, $N_4 = 0.05$ (N_0 , N_1 , N_2 , N_3 , N_4 — заселенности позиций без вакансий, с одной вакансией, двумя, тремя и четырьмя вакансиями соответственно).

После полиморфного превращения $\beta_7-\beta_7'$ образовался пирротин с гексагональной структурой. Мессбауэровский спектр этого пирротина представлен на рис. 4г (кривая 3). В этом спектре можно заметить линии, обусловленные ионами железа в позициях Ω_1 , Ω_2 , Ω_3 . Однако разрешение этих линий значительно хуже, чем в спектре ядер-

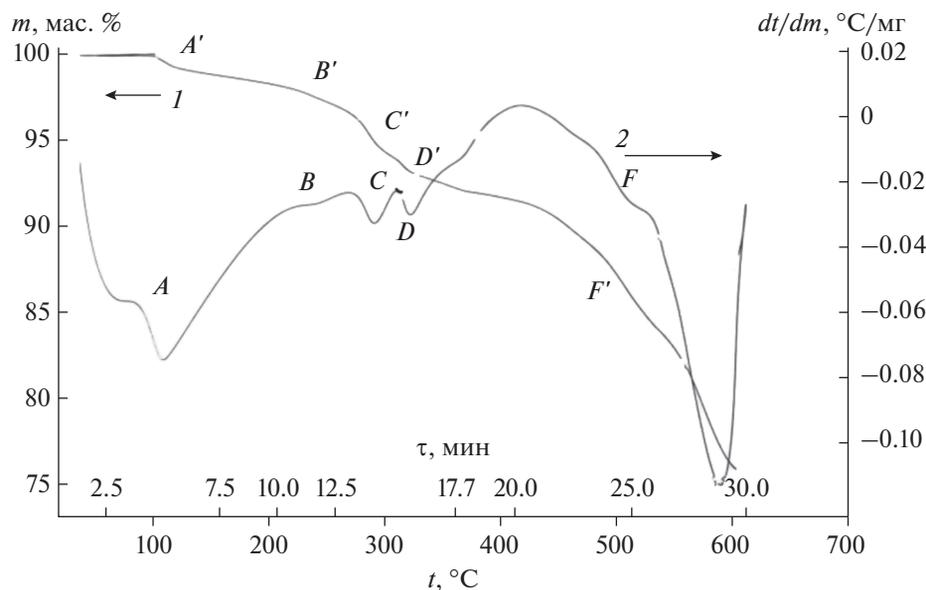


Рис. 5. Кривые термогравиметрического анализа образца, содержащего 40.06% серы.

ного гамма-резонанса моноклинного пирротина вследствие их уширения.

Уширение линий в мессбауэровском спектре этого пирротина может произойти в том случае, если вакансии в структуре гексагонального пирротина находятся в более разупорядоченном состоянии. Поэтому ионы железа, кроме позиций $\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3$, занимают позиции с одной и тремя вакансиями во второй координационной сфере, хотя заселенность этих позиций гораздо меньше, чем в позициях $\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3$.

На рис. 46 представлена экспериментально полученная зависимость I/I_0 от температуры сульфида железа состава Fe_7S_8 , обладающего моноклинной структурой в исходном состоянии. При температуре 290°C полиморфное превращение $\beta_7-\beta'_7$ произошло, однако никаких изменений на кривой относительной намагниченности J/J_0 не наблюдается. Этот результат позволяет предположить, что в пирротине не образуется пирит-парамагнитная γ -фаза. При охлаждении Fe_7S_8 с различными скоростями (1, 40 град/мин) резкие изменения I/I_0 при температурах $270-320^\circ\text{C}$ также не наблюдались.

Таким образом, можно заключить, что моноклинный пирротин — это низкотемпературная фаза сульфида железа состава Fe_7S_8 (β_7), которая может существовать только до 290°C . Поэтому и при закаливании, и при медленном охлаждении моноклинного пирротина от 320°C зависимость I/I_0 от температуры практически не изменяется несмотря на то, что при 290°C происходит переход $\beta_7-\beta'_7$. Таким образом, экспериментальные

данные (измерение кривой намагниченности при росте температуры, закаливании образца от 320°C и т.д.) не подтверждают факт образования пирита в пирротине при температуре β -превращения.

На рис. 5 представлены кривые термического анализа образца, содержащего 40.06% серы в шихте. Образец состоит из пирита (5.07%), серы (8.31%) и пирротина (86.6%). Кривая 2, снятая при нагревании образца до 700°C в проточном аргоне, показывает пять эндотермических эффектов с начальной/максимальной температурой $85/100, 213/238, 283/298, 304/315$ и $570/595^\circ\text{C}$ (точки A, B, C, D, F соответственно), а кривая 1 — изменение массы образца при этих пиках (точки A', B', C', D', F' соответственно).

Из пяти эндотермических эффектов последних ($570/595^\circ\text{C}$) индексируется как процесс разложения пирротина и его переход в другие фазовые состояния (точка F на кривой 2 и точка F' на кривой 1). Большая ширина эндотермического эффекта может быть связана с разнообразием фазовых переходов в пирротине ($\beta_7-\beta_6-\beta_5-\beta_4$). Потеря массы (точка F' на кривой 1) связана в том числе с выходом серы.

Первый и второй эндотермические эффекты уже объяснены выше; они имеют те же причины, что и представленные на рис. 3, а третий эндотермический эффект ($283/298^\circ\text{C}$) как раз и объясняется наличием полиморфного превращения β_7-

β'_7 (точка C на кривой 2). Четвертый эндотермический эффект ($304/315^\circ\text{C}$), как отмечалось выше, соответствует магнитному разупорядочению (антиферромагнитный—парамагнитный переход) в

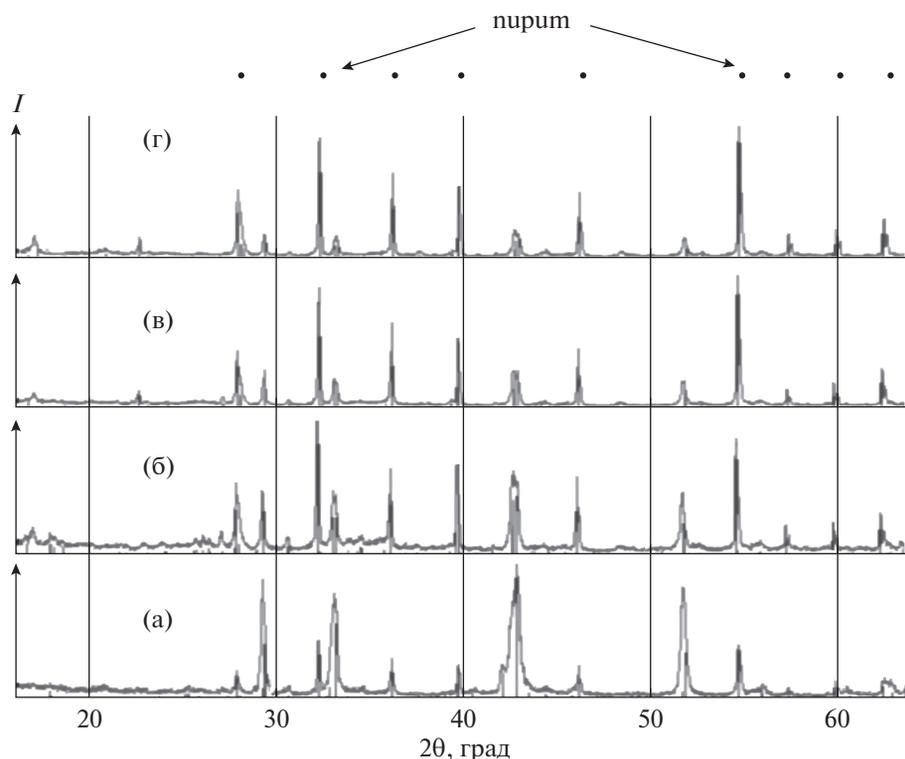


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы образцов с содержанием серы: 40.8 (а), 44.7 (б), 49.4 (в), 51.5% (г).

пирротине при температуре Нееля (точка *D* на кривой 2). Потеря массы в этих двух случаях (точки *C'* и *D'* на кривой 1) обусловлены умень-

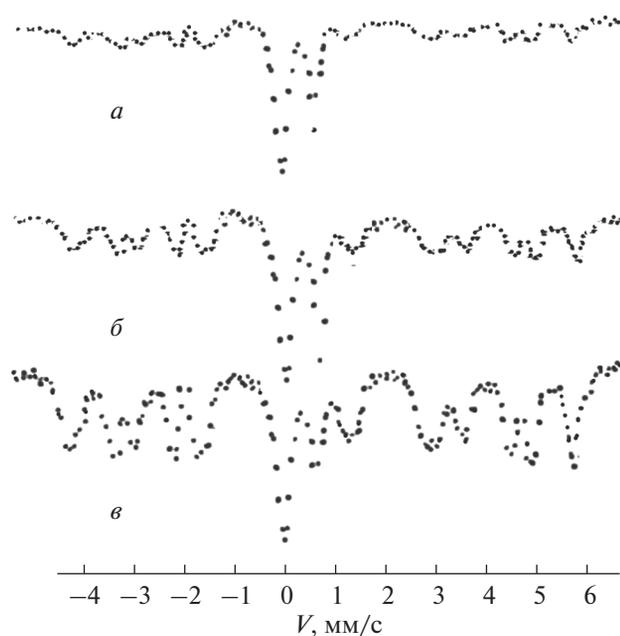


Рис. 7. Мессбауэровские спектры образцов с содержанием серы 40.8 (а), 49.4 (б), 51.5% (в).

шением свободной серы, которая фиксировалась в образце.

Как отмечалось выше, в образцах, содержащих более 43.0% серы, помимо кристаллической серы присутствуют еще две фазы – пирротин (Fe_7S_8) и пирит (FeS_2). На рис. 6 и 7 представлены соответственно рентгеновские дифрактограммы и мессбауэровские спектры образцов, у которых содержание серы меняется от 40.8 до 51.5%. Видно, как постепенно уменьшается содержание пирротина в образцах и растет содержание пирита. Чистый пирит получен при содержании серы в образцах 60.05%. Пирит присутствовал вместе с кристаллической серой.

На рис. 8 представлена кривая роста пиритовой фазы в зависимости от содержания серы в образцах. Видно, что она не является линейной, а описывается формулой:

$$Y = 0.094X^2 + 13.826X - 387.874 \quad (1)$$

при стандартном отклонении -4.24 и значении второго момента (R^2) -0.98 .

Таким образом, схему образования пирита на этом участке можно представить как:



если содержание серы в образцах более 40.8%.

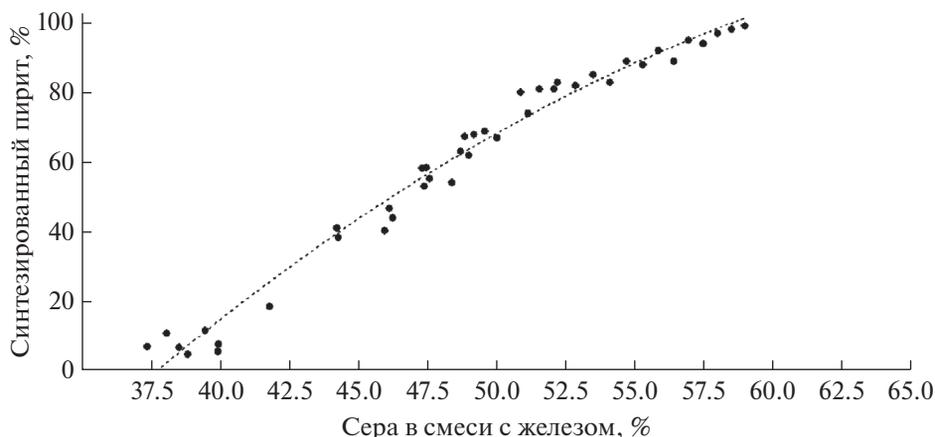


Рис. 8. Кривая роста пиритовой фазы в зависимости от содержания серы в образцах.

По аналогичной схеме после синтеза распадается пирротин с меньшим содержанием серы. Например, для образца, содержащего 36.9% серы и 63.0% железа, схему распада можно представить как:



Содержание этих фаз в данном образце, как отмечалось выше, составляет 75.1, 12.9 и 11.8% соответственно.

Общим, как уже отмечалось выше, для пирротина и пирита является наличие ионов железа в двухвалентном состоянии. Пирротин обладает структурой со слабыми искажениями, в которой часть катионных позиций вакантна. Следовательно, минерал подобен твердому раствору катионных вакансий в псевдогексагональной кристаллической структуре. Очевидно, что даже при неизменном химическом составе тип распределения вакансий может существенно влиять на физические свойства минерала. В свою очередь, распределение вакансий в структуре зависит от разного рода внешних воздействий и времени. Этим объясняется широкий спектр политипных и полиморфных превращений пирротина.

Идея трехвалентного железа постоянно возникает из-за наличия достаточно высокой (в среднем до 0.125 на один узел) концентрации катионных вакансий в структуре пирротина. Заметим, что радиус ионов трехвалентного железа существенно меньше радиуса ионов железа в двухвалентном состоянии. Следовательно, эти ионы, отличные от ионов материнской матрицы, должны быть как-то упорядочены в кристаллической структуре, образуя новые сверхструктурные состояния пирротина. Также отметим, что у трехвалентного железа заметно отличается величина локального магнитного поля на ядре. Таким образом, как методами рентгеноструктурного анализа, так и методами мессбауэровской спектроскопии

легко можно было бы обнаружить трехвалентные ионы, но в действительности они не наблюдаются в экспериментах.

Остается вопрос — как объяснить отсутствие в структуре пирротина ионов трехвалентного железа при недостаточной концентрации ионов двухвалентного железа? Образование катионной вакансии нарушает электрическую нейтральность молекулы. Происходит последующее обобществление валентных электронов и образование отличного от нуля и среднего по времени отрицательного заряда на вакантном узле. Электрическое поле на вакантном узле и отвечает за взаимодействие между вакансиями. Отчасти поэтому метастабильные минералы при неизменном химическом составе и внешних термодинамических параметрах могут переходить из одной сверхструктуры в другую, пока не достигнут минимума свободной энергии. Очевидно, что если внешние условия изменятся, то и распределение вакансий в структуре также может измениться.

По-видимому, ионы серы в зонах с повышенной концентрацией катионных вакансий образуют между собой ковалентную связь, т.е. формируется двухвалентная гантель из двух атомов серы. В этом случае два электрона присоединяют для связи уже не один ион серы, а сразу два. Таким образом, с образованием гантелей из ионов серы понижается необходимая концентрация двухвалентных ионов железа и отпадает необходимость в трехвалентном железе. Пока концентрация гантелей из атомов серы достаточно мала, фазовый переход пирротин—пирит не происходит. Но когда их концентрация достигает некоторого критического значения, реализуется фазовый переход пирротин—пирит. Следовательно, пирротин является необходимым звеном в формировании двухвалентных гантелей из атомов серы, необходимых для образования пирита. Минувя это состояние, ионы серы никогда не станут образовывать

гантели, необходимые для формирования кубической гранцентрированной структуры пирита, где они расположены на ребрах куба.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при температуре β -перехода (переход моноклинной структуры пирротина в гексагональную структуру) пирит не образуется из пирротина, находящегося в стабильном фазовом состоянии. Формирование пирита из пирротина возможно только из метастабильных фазовых состояний пирротина. Из стабильных фазовых состояний при нагревании пирротина пирит не образуется. Отсутствие в структуре пирротина ионов трехвалентного железа объясняется образованием двухвалентных гантелей из двух атомов серы. Получена закономерность процентного содержания пирита от содержания серы в шихте. Подтверждена возможность образования пирита не гидротермальным путем.

Можно отметить также значение проведенных экспериментов для космохимии. Например, на Венере высокая температура (500°C) и много серы (из облаков идут дожди из серной кислоты), т.е. достаточно распылить железо (Земля состоит в основном из железа), чтобы в итоге получить снижение температуры на поверхности, океаны воды и пирит на дне, образованный не гидротермальным путем¹.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института физики им. Киренского СО РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gait R.I., Dumka D.* // Can. Mineralogist. 1986. V. 24. P. 685.
2. *Lynch G.* // Can. Mineralogist. 1995. V. 33. P. 105.
3. *Новиков Г.В., Шульга Н.А., Лобус Н.В., Богданова О.Ю.* // Литология и полезные ископаемые. 2020. № 1. С. 65.
4. *Vaughan D.J., Craig J.R.* Mineral chemistry of metal sulfides. Cambridge: Cambridge University Press, 1978. 493 p.
5. *Larocque A.C.L., Hodgson C.J., Cabri L.J., Jackman J.A.* // Can. Mineralogist. 1995. V. 33. P. 373.
6. *Pearson W.B.* The crystal chemistry and physics of metal and alloys. N.Y.: Wiley, 1972. 826 p.
7. *Rickard D., Luther G.* // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 514.
<https://doi.org/10.1021/cr0503658>
8. *Fleet M.E.* // Can. Mineralogist. 1970. V. 10. P. 225.
9. *Bayliss P.* // Am. Mineral. 1977. V. 62. P. 1168.
10. *Manning P.G., Ash L.A.* // Can. Mineralogist. 1979. V. 17. P. 111.
11. *Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Иони Ю.В.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 1. С. 3.
12. *Barma, Santosh Deb.* // Ultrasonics Sonochemistry. 2019. V. 50. P. 15.
13. *Agheli S., Hassanzadeh A., Behzad V. et al.* // Int. J. Mining Sci. Technol. 2018. V. 28. P. 167.
14. *Chen S., Xiong P., Zhan W. et al.* // Miner. Eng. 2018. V. 122. P. 38.
15. *Galukhin A., Gerasimov A., Nikolaev I. et al.* // Energy Fuels. 2017. V. 31. P. 6777.
16. *Bai F., Liu Y., Lai C. et al.* // Energy Fuels. 2020. V. 34. P. 296.
17. *Дорогина Г.А., Гуляева Р.И., Селиванов Е.Н., Балакирев В.Ф.* // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 3. С. 349.
<https://doi.org/10.1134/S003602361503002X>
18. *Dosovitskii A.E., Grishechkina E.V., Mikhlin A.L. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. P. 702. [Досовицкий А.Е., Гришечкина Е.В., Михлин А.Л. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 6. С. 715.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023617060055>
19. *Звегинцев А.Г., Онуфриенок В.В.* // Геомагнетизм и аэрономия. 1981. Т. 21. № 4. С. 763.
20. *Онуфриенок В.В., Чжан А.В.* Точечные дефекты и их влияние на физические свойства кристаллов. Красноярск, 2018. 144 с.
<https://doi.org/10.36718/978-5-94617-446-6>
21. *Onufrienok V.V., Zvegintsev A.G.* // Inorg Mater. 1982. V. 18. № 3. P. 301.
22. *Onufrienok V.V.* // Inorg Mater. 2005. V. 41. № 6. P. 650.
<https://doi.org/10.1007/s10789-005-0184-z>
23. *Селиванов Е.Н., Гуляева Р.И., Вершинин А.Д.* // Неорган. материалы. 2008. № 4. С. 506.
<https://doi.org/10.1007/s10789-008-4020-0>
24. *Onufrienok V.V.* // Soviet Phys. J. 1989. V. 32. № 4. P. 283.
<https://doi.org/10.1007/BF00897269>
25. *Onufrienok V.V.* // ФТТ. 1981. V. 23. № 10. P. 3193.

¹ Википедия: Венера покрыта непрозрачным слоем облаков из серной кислоты с высокой отражающей способностью. Высокая температура поверхности обусловлена действием парникового эффекта. Основной серосодержащий газ на Венере — это двуокись серы.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.031,544.032.4

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ФТОРИДОВ ХРОМА.
I. НИЗШИЕ ФТОРИДЫ CrF, CrF₂, CrF₃

© 2021 г. М. И. Никитин^а, И. П. Малкерова^а, Д. Б. Каюмова^а, А. С. Алиханян^а, *

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: alikhan@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 16.02.2021 г.

После доработки 04.03.2021 г.

Принята к публикации 05.03.2021 г.

Проведен детальный анализ совокупности экспериментальных данных с учетом наиболее поздних работ о газовых и гетерогенных равновесиях реакций с участием низших фторидов хрома. Объяснены причины расхождения полученных в них величин одинаковых термодинамических характеристик соединений. Результаты анализа представлены в виде уточненных энтальпий образования кристаллических и газообразных соединений: $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}, \text{г}, 0) = -42.5 \pm 15.1$ кДж/моль, $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_2, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = -780.7 \pm 2.5$ кДж/моль, $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_2, \text{г}, 0) = -454.7 \pm 4.6$ кДж/моль, $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_3, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = -1146.7 \pm 4.2$ кДж/моль, $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_3, \text{г}, 0) = -799.9 \pm 12.1$ кДж/моль. Подтверждена возможность образования кристаллического Cr₂F₅ при восстановлении CrF₃(к).

Ключевые слова: 3d-элементы, эффузионный метод, масс-спектрометрия

DOI: 10.31857/S0044457X21070096

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на важность свойств низших фторидов, например для оценки свойств хромистых сталей в аппаратах, работающих при высоких температурах в агрессивных средах, в последние десятилетия они экспериментально не уточнялись и даже не пересматривались.

Представленный в [1] выбор термодинамических характеристик низших фторидов хрома(I)–(III) можно рассматривать как сжатый обзор экспериментальных работ, опубликованных до 1988 г. Наиболее полный и подробный анализ с учетом результатов более новых исследований проведен в [2].

Характерной чертой работ [1, 2] является стремление включить в базу данных для выбора рекомендованных величин максимальное число значений этих величин из оригинальных работ. Часто их значительные расхождения не объясняются и маскируются большими погрешностями, которые рассматриваются как случайные, хотя при этом не исключен и значительный вклад систематической составляющей, а иногда являются экспертными оценками. В некоторой степени такой подход носит формальный характер и приводит к увеличению итоговой погрешности. Причиной является использование только заключительных (в лучшем случае промежуточных) результатов оригинальных работ. Часто это связано с недостатком информации о методике экс-

перимента и объективными трудностями интерпретации получаемых первичных данных. Практически это означает, что целесообразнее рекомендовать надежный (даже менее точный) результат одной работы, чем десяти других с необъясненными причинами расхождения конечных результатов.

В настоящей работе основное внимание уделено как раз первичным экспериментальным данным и отнесению их к равновесиям различных реакций, протекание которых возможно в конкретном опыте, и определены термодинамические характеристики молекул, позволяющие количественно оценить их термическую устойчивость и реакционную способность.

Для обработки данных о газовых и гетерогенных равновесиях, полученных по 3-му закону термодинамики, использовали термодинамические функции участников равновесий из работ [1, 3]. Приведенные погрешности полученных энтальпий реакций, фазовых переходов и образования веществ соответствуют 95%-ному доверительно-му интервалу средних значений.

АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ

Фторид хрома(II)

Равновесия реакций с участием кристаллического дифторида хрома исследовали методом ЭДС [4, 5]. Их энтальпии использовали в настоя-

шей работе для расчета рекомендованных энтальпий образования $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_2, \text{к}, 0) = -780.0 \pm 2.5$ и $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_2, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = -780.7 \pm 2.5$ кДж/моль (средневзвешенное значение). Здесь и далее индексы к, ж, г при формулах означают: к – кристалл; ж – жидкость; г – газ. Подробности выбора приведены в [2].

Давление насыщенного пара CrF_2 было определено в [6, 7] эффузионным методом с масс-спектрометрическим определением его состава. В обеих работах была использована электронная ионизация, причем и в [6], и в [7] были сняты кривые эффективности ионизации и определены энергии появления ионов. Несмотря на максимальное сходство экспериментальных методик, были получены различающиеся на порядок величины. Заниженное давление в [6] объясняется в [7] уменьшением активности CrF_2 из-за взаимодействия препарата дифторида хрома с материалом эффузионной камеры танталом. О взаимодействии можно судить по его продуктам [6]: 1) в масс-спектре электронной ионизации помимо ионов Cr^+ , CrF^+ и CrF_2^+ в небольших количествах присутствует ион TaF_4^+ из молекулы TaF_5 ; 2) в паре обнаружен атомарный хром. Однако в [1] на основании только качественного замечания о малой доле ионов хрома в суммарном масс-спектре ионов категорически утверждается, что заметного понижения активности фторида хрома(II) не происходит.

Данных, приведенных в [6], недостаточно для точных расчетов равновесий реакций с участием TaF_5 , поэтому проиллюстрируем возникшую ситуацию на похожем примере испарения фторида железа(II) [8]. В [8], как и в [6], те же авторы, используя тот же метод и то же экспериментальное оборудование, установили малую долю ионов TaF_4^+ в суммарном масс-спектре, но получили сильно завышенную энтальпию сублимации FeF_2 . Следует отметить, что при выборе энтальпии сублимации FeF_2 в [1] эти результаты не учитывались.

И все же количественная оценка взаимодействия фторида хрома(II) и тантала возможна. Рассмотрим равновесие реакции:



При расчете термодинамических характеристик реакции (1) использовали данные [9] для TaF_5 и данные [10] для $\text{Ta}(\text{к})$ и $\text{Cr}(\text{к})$. Последняя из полученных характеристик – $\Delta_f H^\circ(1), 298 \text{ К}) = -1356.7$ кДж/моль; $\Delta_f \Phi^\circ(1), 1100 \text{ К}) = -644.7$ Дж/моль К; $\Delta_f G^\circ(1), 1100 \text{ К}) = -2065.9$ кДж/моль – означает, что восстановление фторида хрома(II) танталом идет до металлического хрома при практически полном расходе-

вании одного из исходных реагентов, несмотря на то что $\Delta_f G^\circ(1)$ является сильно отрицательной величиной.

Приведенные факты и расчеты убедительно показывают, что тантал непригоден для изготовления эффузионных камер, предназначенных для исследования даже устойчивых фторидов, из-за исключительной термодинамической устойчивости легколетучего пентафторида.

В работе [7] проводилось исследование испарения фторида хрома(II) из молибденовой, хромовой и платиновой эффузионных камер в интервале температур 1030–1280 К. Прежде всего следует отметить принципиальное отличие масс-спектра насыщенного пара, который оказался более сложным, чем в [6]. Его количественная расшивка по кривым эффективности ионизации показала присутствие в паре молекул CrF_2 (основной компонент), CrF_3 и CrF . Примеры приведены в табл. 1. Одинаковые масс-спектры пара из молибденовой и хромовой камер указывают на инертность их материала по отношению к фториду хрома(II) и его диспропорционирование на трифторид, монофторид и кристаллический хром с единичной активностью. Из-за хорошей растворимости хрома в платине его активность оказывается меньше единицы и доля CrF_3 в паре возрастает. Очевидно, тантал является настолько сильным восстановителем, что молекулы CrF_2 гибнут на его поверхности, намного превышающей площадь эффузионного отверстия, превращаясь в CrF и хром. Это приводит к уменьшению потока молекул CrF_2 из камеры, несмотря на сохранение постоянства активности кристаллического CrF_2 , близкого к единице. Внешне же создается видимость снижения активности CrF_2 из-за неустановления в системе гетерогенных равновесий. Дополнительная информация приведена в разделах “Фторид хрома(I)” и “Фторид хрома(III)”.

Энтальпия сублимации фторида хрома(II) рассчитана нами с использованием температурной зависимости давления насыщенного пара из [7]:

$$\begin{aligned} \lg p^\circ(\text{CrF}_2)[\text{атм}] = \\ = -(16760 \pm 200)/T + (9.06 \pm 0.1) \quad (2) \\ (1042-1160 \text{ К}). \end{aligned}$$

По 2-му закону $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_2, 0) = 335.9 \pm 4.3$ кДж/моль, по 3-му закону – 325.4 ± 3.8 кДж/моль. Последняя величина и принятая в этой работе $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_2, \text{к}, 0)$ дает $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_2, \text{г}, 0) = -454.6 \pm 4.6$ кДж/моль.

Для жидкого фторида хрома(II) в [7] приведено уравнение:

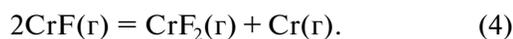
$$\lg p^\circ(\text{CrF}_2, \text{ж}) [\text{атм}] = - (15080 \pm 590)/T + (7.48 \pm 0.2) \quad (3)$$

(1170–1280 К).

Соответствующая энтальпия испарения, рассчитанная по 2-му закону, равна $\Delta_v H^\circ(\text{CrF}_2, 0) = 306.3 \pm 11.3$, по 3-му закону – 323.1 ± 11.3 кДж/моль. Энтальпия плавления CrF_2 (2.3 кДж/моль, 3-ий закон) явно мала, очевидно, она имеет большую погрешность и нуждается в уточнении. Величина $\Delta_m H^\circ(\text{CrF}_2) = 48$ кДж/моль, использованная в [1], представляется более предпочтительной.

Фторид хрома(I)

Для увеличения парциального давления CrF в насыщенном паре CrF_2 в [6] исследована система $\text{CrF}_2\text{—Cr}$. В остальном, за исключением температурного интервала, методика и условия измерений были такими же, как при определении давления насыщенного пара CrF_2 . Константу равновесия реакции



$$K^\circ(4) = \frac{i(\text{CrF}_2^+)i(\text{Cr}^+)}{i(\text{CrF}^+)^2} \frac{\sigma(\text{CrF})^2}{\sigma(\text{CrF}_2)\sigma(\text{Cr})}$$

рассчитывали по парциальным давлениям компонентов газовой фазы над системой $\text{CrF}_2(\text{к})\text{—Cr}(\text{к})$, сублимирующей из танталовой эффузионной камеры, по формуле:

$$p = kiT/\sigma, \quad (5)$$

где i – ток молекулярного иона, измеренный при энергиях ионизирующих электронов, на 5 эВ больше энергии ионизации; k – коэффициент чувствительности прибора; T – температура; σ – полное сечение ионизации молекулы.

Первичные экспериментальные данные в виде ионных токов в относительных единицах (две точки в относительных единицах) при неуказанных температурах, взятые с рис. 1 и 3 работы [6], представлены в табл. 2 совместно с $K^\circ(4)$.

Видно, что добавка металлического хрома к фториду хрома(II) не только не увеличила, но даже уменьшила парциальное давление CrF по сравнению с CrF_2 (табл. 1). При температурах опыта в системе Cr—Ta существует соединение Cr_2Ta и твердые растворы [11]. Это может приводить к заметным и даже большим ошибкам при априорном выборе активностей компонентов конденсированной фазы. В данном случае произошло уменьшение активности тантала и, соответственно, уменьшение его восстановительной способности.

Таблица 1. Масс-спектры насыщенного пара CrF_2 , $T = 1100$ К, $E_{\text{иониз}} = 60$ эВ

Материал эффузионной камеры	CrF_3^+	CrF_2^+	CrF^+	Cr^+
Тантал [6, рис. 1]*	–	1.0	9	1.4
Молибден [7]	0.031	1.0	1.6	0.45
Хром [7]	0.031	1.0	1.6	0.45
Платина [7]	0.23	1.0	0.35	0.19

* Энергия ионизирующих электронов 25 эВ.

Таблица 2. Ионные токи (относительные единицы) и $K^\circ(4)$ с рис. 1, 3 [6]

Конденсированная фаза	CrF_2^+	CrF^+	Cr^+	$K^\circ(4)$
CrF_2 , рис. 1	397	46.9	15.6	2.7
$\text{CrF}_2\text{—Cr}$, рис. 3	1737	74.9	5.99	1.8

Как отмечено в [1], проблема расчета энтальпии реакции (4) состоит в том, что константы ее равновесия в табл. 2 совершенно не соответствуют величинам, приведенным авторами [6] в табл. 3, ни при каких температурах. В настоящей работе данный факт рассмотрен более подробно.

Ограниченный качественный объем исходного материала не дает возможности объяснить это расхождение. Как нулевое приближение для всего температурного интервала принята среднеарифметическая величина $K^\circ(4)$ из табл. 2. Это соответствует $\Delta_r S^\circ(4) T = 6.6$ (рассчитано по 2-му закону по данным из табл. 3), которая не согласуется с расчетной величиной -17.8 Дж/моль К при 1300 К по 3-му закону. Попытки уточнить результаты введением учета температурной зависимости $K^\circ(4)$ в пределах температурного интервала не приводят к существенным изменениям.

Использование определенных в [6] значений энергии появления ионов хрома и его фторидов для расчетов энтальпий реакций нецелесообразно из-за больших погрешностей (± 0.3 эВ).

Другие равновесия реакций с участием CrF рассмотрены в разделе “Фторид хрома(II)б”.

Фторид хрома(III)

Две работы по определению энтальпии образования кристаллического фторида хрома(III), проанализированные в [1], дают плохо согласующиеся результаты. Усреднять их вряд ли целесообразно, поэтому окончательный выбор можно будет сделать на основании дополнительной информации из рассмотренных в этой работе материалов.

Таблица 3. Константы равновесия и энтальпия (кДж/моль) реакции (4) [6]

T, К	$\lg K^\circ(4)$	$-\Delta_r H^\circ((4), 0)$	$K^\circ(4)$	$-\Delta_r H^\circ((4), 0)$
	[6]	по данным [6]	наст. работа	
1259	1.530	68.2	2.2	39.6
1286	1.696	73.6	2.2	40.3
1307	1.596	72.1	2.2	40.8
1269	1.839	76.2	2.2	39.8
1272	1.681	72.5	2.2	39.9
1290	1.668	73.1	2.2	40.4
1294	1.303	64.3	2.2	40.5
1317	1.311	65.4	2.2	41.0
Среднее арифметическое		70.7 ± 4.2		40.3 ± 0.5

Давление насыщенного пара CrF_3 было определено в [12] в температурном интервале 906–1058 К и приведено в виде уравнения:

$$\lg p^\circ(\text{CrF}_3)[\text{атм}] = - (12640 \pm 120)/T + (7.20 \pm 0.12). \quad (6)$$

Использована та же методика и аппаратура, что и при исследовании $\text{CrF}_2(\text{к})$ в [6] (см. выше). Взаимодействие с материалом эффузионной камеры (танталом) не отмечено. В паре присутствовал только мономер CrF_3 , что позволило проводить измерения при энергии ионизирующих электронов 50 эВ. Кроме трифторида хрома в [12] измерено давление насыщенного пара фторидов железа(III) и марганца(III).

Аналогичные измерения были выполнены в [7] при испарении фторида хрома(III) из платиновой эффузионной камеры:

$$\lg p^\circ(\text{CrF}_3)[\text{атм.}] = - (16580 \pm 600)/T + (9.80 \pm 0.15) \quad (7)$$

в интервале температур 1040–1160 К.

Прежде всего обращают на себя внимание относительно низкие температуры измерений при сравниваемых давлениях CrF_3 : 906 К при 1.8×10^{-7} атм. [12] и 1040 К при 7.2×10^{-7} атм. [7]. При одинаковой температуре, например 1050 К, данные [12] и [7] расходятся в 14.2 раза. Объяснение этого явления в [1] не дано и при выборе энтальпии сублимации предложена величина $\Delta_s H^\circ(\text{CrF}_3, 0) = 330.0 \pm 15.0$ кДж/моль. Однозначно прокомментировать такой выбор невозможно. Более подробно этот вопрос рассмотрен в [13], но сводится только к обоснованию погрешности.

Тем не менее существует простое и разумное объяснение результатов [12] – большая систематическая погрешность измерения температуры, а именно ее занижение. Эта погрешность определяется не возможным градиентом температуры

по эффузионной камере (единицы К) или другими факторами, вносящими отклонения такого же порядка, и составляет десятки К. Точно указать, из-за чего это произошло, невозможно, но причина чисто техническая: состояние термпары, ее контакта с камерой, полярность ее соединения с выводами из испарителя, неисправность системы измерения и т.п.

Обоснованием этого предположения является практически полное испарение фторида марганца(III) с разложением до дифторида, рассмотренное в [14], и рекордно высокое давление насыщенного пара фторида железа(III), больше нигде не подтвержденное. В [1] надежность полученных результатов основана на совпадении величин энтальпий и энтропий сублимации FeF_3 , рассчитанных по 2-му и 3-му законам. Однако этот часто используемый в литературе критерий не абсолютен. Согласие результатов обработки по 2-му и 3-му законам является необходимым, но недостаточным условием, подтверждающим правильность исходных данных и рассчитанных с их использованием термодинамических характеристик. Искусственное увеличение температур измерения на 70–100 К заметно увеличивает расчетную величину $\Delta_s H^\circ(\text{FeF}_3, T)$, а согласие разных методов расчетов практически не меняет.

В настоящей работе для фторида хрома(III) получены: по 2-му закону величина $\Delta_s H^\circ(\text{CrF}_3, 0) = 335.9 \pm 11.5$ кДж/моль, по 3-му закону величина 343.4 ± 11.5 кДж/моль, рассчитанные по уравнению (7) [7].

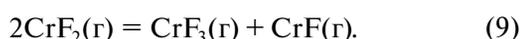
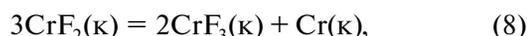
Фторид хрома(II)б

В разделе “Фторид хрома(II)а” рассмотрено испарение фторида хрома(II) из молибденовой и хромовой камер (табл. 1) [7]. Его диспропорционирование с образованием трех фторидов в газовой фазе и существование в конденсированной

Таблица 4. Ионные токи $\Sigma I^+(i)$, константы равновесия и энтальпии (кДж/моль) реакций (8), (9)

T, К	$\Sigma I^+(i)$, В [7]			$a(\text{CrF}_3)$ $\times 10^3$	$K^0(8)$ $\times 10^6$	$\Delta_r H^0((8),$ 298.15 К)	$K^0(9)$ $\times 10^3$	$\Delta_r H^0((9), 0)$
	CrF	CrF ₂	CrF ₃					
1139	0.21	1.51	0.025	1.83	3.35	53.9	2.35	61.7
1245	2.23	16.51	0.5	2.03	4.12	51.6	4.18	60.9
1179	1.62	39.43	0.74	2.10	4.41	52.8	0.787	74.4
1219	0.48	12.49	0.83	4.73	2.24	36.5	2.61	64.5
1235	0.52	16.42	0.59	2.46	6.07	48.4	1.16	73.6

фазе CrF₂ (возможно, жидкий) и Cr позволяют рассмотреть равновесия двух реакций:



При $a(\text{Cr}) = a(\text{CrF}_2) = 1$ константы равновесия этих реакций можно записать в следующем виде:

$$K_p(8) = \frac{a^2(\text{CrF}_3)a(\text{Cr})}{a^3(\text{CrF}_2)} =$$

$$= a^2(\text{CrF}_3) = \left(\frac{p^0(\text{CrF}_2)i(\text{CrF}_3)\sigma(\text{CrF}_2)}{p^0(\text{CrF}_3)i(\text{CrF}_2)\sigma(\text{CrF}_3)} \right)^2,$$

$$K_p(9) = \frac{i(\text{CrF}_3)i(\text{CrF})}{i(\text{CrF}_2)^2} \frac{\sigma(\text{CrF}_2)^2}{\sigma(\text{CrF}_3)\sigma(\text{CrF})}.$$

Выбор этих реакций обусловлен независимостью расчета их констант равновесия от константы чувствительности прибора. Для первых двух измерений константы равновесия рассчитывали по молекулярным ионам при энергиях электронов, на 4 эВ превышающих энергии ионизации, в остальных случаях – по расшифрованным с использованием индивидуальных масс-спектров суммарных ионных токов. Предполагалось, что температура плавления CrF₂ ниже 1180 К, поэтому давление насыщенного пара рассчитывалось, соответственно, по уравнениям (2) и (3). Результаты представлены в табл. 4.

Средняя арифметическая величина $\Delta_r H^0((8), 298.15 \text{ К}) = 48.7 \pm 6.8$, $\Delta_r H^0((9), 0) = 67.0 \pm 6.2$ кДж/моль. С принятыми энтальпиями образования кристаллического фторида хрома(II) и реакции (8) получено значение $\Delta_r H^0(\text{CrF}_3, \text{к}, 0) = -1143.5 \pm 4.2$ и $\Delta_r H^0(\text{CrF}_3, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = -1146.7 \pm 4.2$ кДж/моль.

При исследовании насыщенного пара систем Cr–CrF₃ и Cr–VF₃ в работе [15] эффузионным методом с масс-спектрометрическим анализом состава пара были обнаружены молекулы CrF₃, CrF₂ и CrF. Последние идентифицированы по остаточному масс-спектру после вычитания из суммарного масс-спектра индивидуальных масс-

спектров CrF₃, CrF₂, полученных в этой же работе. Действительно, проведение этой процедуры дает для CrF (табл. 2 в [15]) отношение $i(\text{CrF}^+)/i(\text{Cr}^+) = 0.78 \pm 0.39$, близкое к 0.6 [7]. Пересчет с принятыми в данной работе термодинамическими функциями дает величину $\Delta_r H^0((9), 0) = 47 \pm 9$, практически согласующуюся в пределах погрешностей с найденной по данным [7].

Окончательный выбор энтальпий образования низших фторидов хрома(I)–(III) сделан ниже.

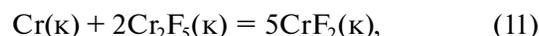
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Отмеченные в разделах “Фторид хрома(II)” и “Фторид хрома(I)” недостатки работы [6] делают нецелесообразным использование извлеченной из нее информации для определения энтальпий образования CrF₂ и CrF. Для кристаллического CrF₃ принята энтальпия образования из данной работы $\Delta_r H^0(\text{CrF}_3, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = -1146.7 \pm 4.2$ кДж/моль. Эта величина очень хорошо согласуется с полученной в [16, 1] при исследовании равновесия реакции:



методом переноса (-1145 ± 11 кДж/моль) и заметно отличается от найденной методом э.д.с. [17, 1] (-1167.8 ± 8.0 кДж/моль) по реакции (8). Рассчитанная в настоящей работе по данным [7] энтальпия сублимации CrF₃ дает значение $\Delta_r H^0(\text{CrF}_3, \text{к}, 0) = -799.9 \pm 12.1$ кДж/моль.

Заниженная в [17] величина энтальпии образования кристаллического фторида хрома(III) может быть следствием образования промежуточного продукта восстановления – Cr₂F₅. Термодинамические свойства аналогичных соединений подробно рассмотрены в [18]. При этом потенциалобразующей оказывается реакция:



для которой приведенный термодинамический потенциал такой же, как для реакции (8). Учет этого приводит к увеличению энтальпии образования CrF₃(к) на 10–15 кДж/моль и сокращению

Таблица 5. Стандартные энтальпии образования* (кДж/моль) фторидов хрома в газовой ($-\Delta_f H^\circ(0)$) и конденсированной ($-\Delta_f H^\circ(298.15\text{ K})$) фазах

CrF	CrF ₂ (к)	CrF ₂	CrF ₃ (к)	CrF ₃	Данные
-18.5 ± 10.1	778.2	434.0 ± 12.4	1173.2	836.1 ± 14.4	[2, 19]**
-33.4 ± 42	775.3 ± 12.6	414.6 ± 17.6	1159.0 ± 4.2	906.2 ± 13.4	[20]
-11.6 ± 10.2	780 ± 5	439.3 ± 15.8	1160.0 ± 10.0	826.8 ± 18.0	[1]
<u>42.5 ± 15.1</u>	<u>780.7 ± 2.5</u>	<u>454.7 ± 4.6</u>	<u>1146.7 ± 4.2</u>	<u>799.9 ± 12.1</u>	Наст. работа

* Рекомендованные величины подчеркнуты.

** Для расчета энтальпий образования газообразных фторидов в [2] использованы данные [19], выделенные курсивом.

расхождения данных [16, 17] до определяемых погрешностями.

Теперь становится возможным по энтальпии реакции (9) найти $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}, \text{г}, 0) = -42.5 \pm \pm 15.1$ кДж/моль. Эта величина и принята в качестве рекомендованной.

Наиболее объективной оценкой $K^\circ(4)$, по первичным экспериментальным данным [6], является $K^\circ(4, T) = 2.2$ и соответствующая ей $\Delta_f H^\circ(4, 0) = -40.3$ кДж/моль. При этом величина $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}, \text{г}, 0) = -10.0$ кДж/моль оказывается ближе к рекомендованной. Еще ближе она оказывается, если приведенные в [6] величины $\lg K^\circ(4)$ относятся к обратной реакции. В этом случае $\Delta_f H^\circ(4, 0) = 7.1 \pm \pm 3.5$ и $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}, \text{г}, 0) = -33.7$ кДж/моль.

Ограниченный объем первичных экспериментальных данных в [15] не позволяет провести расшифровку суммарных масс-спектров пара других систем, например CrF₃–Cr–ScF₃ (см. предыдущий раздел), и индивидуального CrF₂ с целью однозначного установления величин вклада ионных токов из молекул CrF. Если в [7] для этого применялась ионизация электронами с энергией, незначительно превышающей энергию ионизации CrF, то для данных [15] можно использовать только статистическую обработку.

Основанные на данных из [7] и приведенные в литературе рекомендованные величины энтальпий образования низших фторидов хрома представлены в табл. 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рекомендованные величины позволяют объяснить термическое поведение фторидов хрома и возможность проведения некоторых процедур с ними, могут быть использованы в научно-технических расчетах и включены в справочные издания.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Электронное справочное издание. Т. 5. Элементы Mn, Cr, V, Sc и их соединения (2004). <http://www.chem.msu.su/rus/tsiv/>
2. *Ebbinghaus B.B.* // Combust. Flame. 1995. V. 101. P. 311. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(94\)00215-E](https://doi.org/10.1016/0010-2180(94)00215-E)
3. *Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х т. М.: Наука, 1982. Т. IV. Кн. 1 и 2. 623 с.
4. *Вечер Р.А., Вечер А.А., Зильберман Т.Б.* // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1975. Т. 11. № 8. С. 1520.
5. *Резухина Т.Н., Горшкова Т.И., Цветков А.А.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 8. С. 1887.
6. *Kent R.A., Margrave J.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87. № 16. P. 3582. <https://doi.org/10.1021/ja01094a010>
7. *Малкерова И.П., Алиханян А.С., Первов В.С. и др.* // Журн. неорганической химии. 1979. Т. 24. № 12. С. 3191.
8. *Kent R.A., Margrave J.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87. № 21. P. 4754. <https://doi.org/10.1021/ja00949a016>
9. *Lau K.H., Hildenbrand D.L.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 71 № 4. P. 1572. <https://doi.org/10.1063/1.438482>
10. JANAF <https://janaf.nist.gov/>
11. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник / Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1–3. 996 с.

12. *Zmbov K.F., Margrave J.L.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. V. 29. P. 673.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(67\)80322-1](https://doi.org/10.1016/0022-1902(67)80322-1)
13. *Гусаров А.В.* // ТВТ. 2013. Т. 51. № 2. С. 318.
14. *Никитин М.И., Раков Э.Г., Цирельников В.В., Хаустов С.В.* // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 7. С. 1154.
15. *Болталиня О.В., Борщевский А.Я., Сидоров Л.Н.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 4. С. 884.
16. *Jellinek K., Rudat A.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1928. B. 175. № 4. S. 281.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19281750120>
17. *Tanaka H., Yamaguchi A., Moriama J.* // J. Jpn. Inst. Met. 1971. V. 35. № 12. P. 1161.
https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.35.12_1161
18. *Nikitin M.I., Chilingarov N.S., Alikhanyan A.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 1. P. 89. [*Никитин М.И., Чилингаров Н.С., Алиханян А.С.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 1. С. 81.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023621010058>
19. Thermochemical properties of inorganic substances / Ed. Barin I. N.Y.: Springer, 1977. 861 p.
20. Термические константы веществ. Справочник в 10 вып. / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1974. Т. 7. Ч. 1. <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl>

УДК 544.31

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ГАФНАТА ЛАНТАНА

© 2021 г. А. В. Гуськов^{a, *}, П. Г. Гагарин^a, В. Н. Гуськов^a, А. В. Хорошилов^a, К. С. Гавричев^a

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: a.gus@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 09.02.2021 г.

После доработки 15.03.2021 г.

Принята к публикации 16.03.2021 г.

Молярная теплоемкость гафната лантана структурного типа пирохлора измерена методом дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур 310–1380 К. Установлена температурная зависимость параметра кристаллической решетки a в области 303–1273 К. Показано отсутствие структурных превращений и проведена оценка коэффициентов термического расширения в этом температурном интервале.

Ключевые слова: гафнат лантана, пирохлор, теплоемкость, термическое расширение

DOI: 10.31857/S0044457X21070059

ВВЕДЕНИЕ

Проблема термической и коррозионной защиты газоэнергетических установок и авиационных двигателей остается актуальной на протяжении последних десятилетий [1–5]. Одним из претендентов на роль защитного материала является гафнат лантана структурного типа пирохлора [6]. Среди положительных качеств следует отметить высокую температуру конгруэнтного плавления, низкие теплопроводность и давление паров, относительно широкую область гомогенности [7–10]. Высокотемпературная химическая стойкость гафната лантана к газообразным и твердым веществам, содержащимся в воздухе, особенно к оксидам группы CMAS (calcium-magnesium-alumina-silicate) [11], требует тщательного экспериментального исследования, объем которого в значительной мере может быть сокращен предварительным термодинамическим моделированием [12]. Основой для проведения модельных расчетов служит температурная зависимость свободной энергии Гиббса, которую рассчитывают с учетом энтальпии образования гафната лантана, и температурная зависимость теплоемкости в широком температурном диапазоне. Энтальпия образования $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ структурного типа пирохлора ($Fd3m$) определена в работах [13, 14]. Низкотемпературная теплоемкость (0–346 К) и рассчитанные термодинамические функции представлены нами ранее [15] по результатам адиабатической калориметрии на синтезированном и охарактеризованном образце $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (пирохлор). Молярная теплоемкость при более высоких температурах приведена в работах [6, 10, 16]. Однако эти данные не согласуются между собой, поэтому

целью настоящей работы было измерение температурных зависимостей теплоемкости в интервале 310–1380 К. Второй задачей исследований являлось определение термического расширения путем изучения температурной зависимости параметра a кристаллической решетки гафната лантана структурного типа пирохлора в области 303–1273 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Особенности синтеза методом обратного осаждения и последующего ступенчатого отжига, идентификации образца гафната лантана методами рентгеновской дифрактометрии, химического и рентгенофлуоресцентного анализа и растровой электронной микроскопии, а также дифференциального термического анализа подробно описаны в работе [15]. Молекулярная масса образца 746.78933 г/моль определена из атомной массы элементов [17]. Молярную теплоемкость гафната лантана измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на установке STA 449 F1 Jupiter Netzsch в атмосфере газообразного аргона высокой чистоты (99.995%). Температурную зависимость параметра кристаллической решетки изучали методом высокотемпературной дифракции с использованием приставки HA-1001 и дифрактометра Shimadzu X-ray (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) в интервале температур 303–1273 К с шагом 100 К и предварительной выдержкой 20 мин при каждой температуре измерений [18].

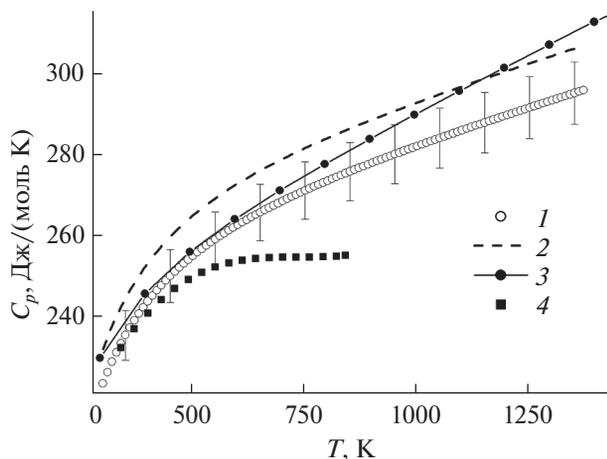


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости гафната лантана (пирохлор): 1 – настоящая работа, 2 – расчет по Нейману–Коппу из теплоемкости La_2O_3 [22] и HfO_2 [23], 3 – данные [16], 4 – [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Окончательный отжиг образца гафната лантана проводили при температуре 1773 К в течение 4 ч. Эта процедура необходима для полного взаимодействия исходных компонентов и формирования кристаллической структуры пирохлора, не являющейся наноразмерной [14, 19]. По данным элементного анализа, полученный образец имеет состав $\text{La}_{1.992}\text{Hf}_{2.008}\text{O}_{7.004}$. Как было показано нами в работе [20], такое отклонение от стехиометрии не может внести существенных искажений в расчет молярной теплоемкости для рационального состава из экспериментальных данных.

Измерения молярной теплоемкости методом дифференциальной сканирующей калориметрии были выполнены в интервале температур 310–1380 К и приведены на рис. 1 (кривая 1) с интервалом неопределенности метода ДСК (~2.5%). Полученные результаты хорошо описываются уравнением Майера–Келли [21]:

$$C_p(\text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})) = 252.70 + 0.03253159T - 3682068.4/T^2, R^2 = 0.9999. \quad (1)$$

На рис. 1 показана оценка теплоемкости $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ по правилу Неймана–Коппа из теплоемкостей индивидуальных оксидов La_2O_3 [22] и HfO_2 [23] (кривая 2):

$$C_p(\text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})) = 263.15 + 0.0329683T - 3878855.8/T^2, \quad (2)$$

приведен результат расчета из экспериментальных измерений приращения энтальпии в интервале 988–1773 К [16] (кривая 3):

$$C_p(\text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})) = 237.08 + 0.054532T - 2135800/T^2, \quad (3)$$

а также результаты ДСК-исследований теплоемкости (кривая 4) из работы [10]:

$$C_p(\text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})) = 111.94 + 0.57T - 7.60 \times 10^{-4}T^2 + 3.38 \times 10^{-7}T^3. \quad (4)$$

Температурную зависимость теплоемкости в работе [6] также измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии, однако приведенное в этой работе аналитическое выражение содержит явные опечатки, не соответствует графическому изображению и не поддается сравнению с другими данными.

Как видно из рис. 1, кривая расчета по Нейману–Коппу (кривая 2) располагается практически параллельно и выше доверительного интервала для экспериментальной теплоемкости, начиная со значения 229.3 Дж/(моль К) при 298 К, которое отличается от экспериментального значения $C_p(\text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К}), 298.15 \text{ К}) = 221.8 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$, найденного нами методом адиабатической калориметрии в работе [15]. Рассчитанное по Нейману–Коппу значение теплоемкости использовано в работе [16] при расчете теплоемкости из приращения энтальпии $H_T^\circ - H_{298.15}^\circ$ (уравнение (3)). Как было отмечено нами в [24], дифференцирование приращения энтальпии не всегда дает удовлетворительный результат. Необходимо отметить, что, хотя кривая 3 (уравнение (3)) до 1000 К находится в пределах доверительного интервала наших данных, она является более крутой, что при экстраполяции в область высоких температур может внести существенные искажения в расчеты.

Термическое расширение гафната лантана со структурой пирохлора изучали методом высокотемпературной рентгеновской дифракции. Температурная зависимость параметра a приведена на рис. 2 и имеет близкий к линейному вид, но более точно может быть описана квадратичной зависимостью:

$$a(\text{Å}) = 10.7469 + 7.9785 \times 10^{-5}T + 1.4099 \times 10^{-8}T^2, R^2 = 0.9986. \quad (5)$$

На основании этой зависимости можно оценить коэффициенты термического расширения: текущий $\alpha_T = (da/dT)/a_T$, относительный $\alpha_{298} = (da/dT)/a_{298}$ и линейный относительный $TE, \% = 100 \times (a_T - a_{298})/a_{298}$.

Рассчитанные коэффициенты и параметр кристаллической решетки при температурах 303–1273 К с интервалом в 100 К приведены в табл. 1. Термическое расширение носит положительный характер: $(da/dT) > 0$, а структурный тип $Fd3m$ сохраняется во всем температурном интервале.

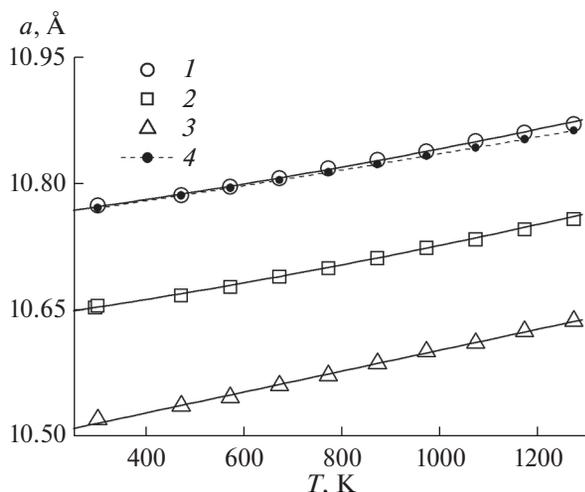


Рис. 2. Температурная зависимость параметра кристаллической решетки (пирохлор): 1 – $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, 2 – $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ [24], 3 – $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ [25], 4 – данные [26].

Как видно из рис. 2, температурные зависимости параметров решеток гафната лантана и полученные ранее кривые для гафната неодима (кривая 2) [24] и гадолиния (кривая 3) [25] практически параллельны, следовательно, коэффициенты термического расширения, рассчитанные с помощью производной (da/dT), имеют близкие зависимости от температуры. Здесь же показана зависимость $a(T)$ (кривая 4), взятая из работы [26] при условии, что аргументом в приведенном в статье уравнении является $(T - 273 \text{ K})$, но не T . При такой замене температурная зависимость приобретает смысл и фактически совпадает с полученной нами.

Таблица 1. Температурная зависимость параметра a кристаллической решетки $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ и коэффициентов термического расширения: текущего (α_T) относительно (α_{298}) и линейного относительного (TE), $P = 101.3 \text{ кПа}$

$T, \text{ K}$	$a, \text{ \AA}$	$\alpha_T \times 10^{-6}, \text{ K}^{-1}$	$\alpha_{298} \times 10^{-6}, \text{ K}^{-1}$	$TE, \%$
303	10.774	8.20	8.20	0.02
473	10.786	8.63	8.65	0.13
573	10.796	8.89	8.91	0.22
673	10.806	9.14	9.17	0.32
773	10.818	9.39	9.43	0.43
873	10.828	9.64	9.69	0.52
973	10.838	9.89	9.95	0.61
1073	10.850	10.14	10.22	0.72
1173	10.860	10.39	10.48	0.82
1273	10.870	10.64	10.74	0.91

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован и идентифицирован поликристаллический образец $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ структурного типа пирохлора и с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии измерена его теплоемкость в интервале температур 310–1380 К, которая согласуется с полученными ранее методом адиабатической калориметрии результатами. Температурная зависимость молярной теплоемкости представлена в виде уравнения Майера–Келли. При температурах 303–1273 К методом высокотемпературной дифрактометрии рассчитано изменение параметра кристаллической решетки гафната лантана, показан положительный характер термического расширения и отсутствие структурных превращений, проведена оценка коэффициентов термического расширения. Результаты исследований могут быть использованы в термодинамических расчетах фазовых равновесий с участием гафната лантана, определении его химической стойкости в агрессивных средах, а также в разработках технологий синтеза и нанесения защитных покрытий.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят к. х. н. А.А. Ашмарина за помощь в проведении высокотемпературных дифракционных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 18-13-00025) с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G.V. // Prog. Solid State Chem. 1983. V. 15. P. 55. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(83\)90001-8](https://doi.org/10.1016/0079-6786(83)90001-8)
2. Vaßen R., Jarligo M.O., Steinke T. et al. // Surf. Coat. Technol. 2010. V. 205. P. 938. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.151>
3. Padture N.P., Gell M., Jordan E.H. // Science. 2002. V. 296. P. 280. <https://doi.org/10.1126/science.1068609>
4. Tejero-Martin D., Bennett C., Hussain T. // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. P. 1747. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.057>
5. Chen H.-F., Zhang C., Liu Y.-C. et al. // Rare Metals. 2019. <https://doi.org/10.1007/s12598-019-01307-1>

6. *Liang P., Dong S., Zeng J. et al.* // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. P. 22432. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.235>
7. *Арсеньев П.А., Глушкова В.Б., Евдокимов А.А. и др.* Соединения редкоземельных элементов. Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты. М.: Наука, 1985. 261 с.
8. *Andrievskaya E.R.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008. V. 28. P. 2363. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.009>
9. *Ushakov S.V., Saradhi P.M., Navrotsky A. et al.* // *Meet. Abstr.* 2012. MA2012-02. 2329. <https://doi.org/10.1149/MA2012-02/24/2329>
10. *Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Chislov M. et al.* // *J. Mater. Res.* 2019. P. 1. <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.206>
11. *Costa G., Harder B.J., Wiesner V.L. et al.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2019. V. 102. P. 2948. <https://doi.org/10.1111/jace.16113>
12. *Summers W.D., Poerschke D.L., Begley M.R. et al.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. <https://doi.org/10.1111/jace.17187>
13. *Глушко В.П.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. М.: Изд-во АН СССР, 1978.
14. *Ushakov S.V., Navrotsky A.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. V. 90. P. 1171. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01592.x>
15. *Гуськов В.Н., Гагарин П.Г., Гуськов А.В. и др.* // *Журн. неорганической химии.* 2019. Т. 64. С. 1210. [*Guskov V.N., Gagarin P.G., Guskov A.N. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. P. 1436.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619110068>
16. *Babu R., Nagarajan K.* // *J. Alloys Compd.* 1998. V. 265. P. 137. [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(97\)00430-1](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(97)00430-1)
17. *Wieser M.E.* // *Pure Appl. Chem.* 2006. V. 78. P. 2051. <https://doi.org/10.1351/pac200678112051>
18. *Коломиец Т.Ю., Тельнова Г.Б., Ашмарин А.А. и др.* // *Неорганические материалы.* 2017. Т. 53. С. 890. [*Kolomiets T.Yu., Tel'nova G.B., Ashmarin A.A., et al.* // *Inorg. Mater.* 2017. V. 53. P. 874. <https://doi.org/10.1134/s0020168517080076>]
19. *Popov V.V., Menushenkov A.P., Yaroslavtsev A.A. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 689. P. 669. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.019>
20. *Gagarin P.G., Guskov A.V., Guskov V.N. et al.* // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. P. 2892. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09072>
21. *Maier C.G., Kelley K.K.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1932. V. 54. P. 3243. <https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
22. *Konings R.J.M., Beneš O., Kovács A. et al.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2014. V. 43. Art. 013101. <https://doi.org/10.1063/1.4825256>
23. *Pankratz L.B.* // *U.S. Bureau of Mines Bulletin.* 1982. V. 672. P. 188.
24. *Guskov V.N., Gagarin P.G., Guskov A.V. et al.* // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. P. 20733. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.057>
25. *Guskov V.N., Tyurin A.V., Guskov A.V. et al.* // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 128229. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.052>
26. *Govindan Kutti, Rajagopalan S., Mathews C.K., Varadaraju U.V.* // *Mater. Res. Bull.* 1994. V. 29. P. 759. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(94\)90201-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(94)90201-1)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.013+544.016.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО КОМПЛЕКСА ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ
ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$

© 2021 г. А. В. Бурчаков^{а, *}, И. К. Гаркушин^а, И. М. Кондратюк^а, Е. М. Егорова^а, С. Н. Милов^а

^аСамарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

*e-mail: turnik27@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.11.2020 г.

После доработки 20.02.2021 г.

Принята к публикации 20.02.2021 г.

Проведено моделирование фазовых равновесий для трехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$ в программе КОМПАС-3D в виде трехмерной фазовой диаграммы. Система была изучена ранее и координаты неинвариантных точек использованы для построения модели. Наибольшее поле кристаллизации занимает вольфрамат стронция вследствие высокой температуры плавления компонента (1535°C). В системе образуется конгруэнтно плавящееся соединение Na_3ClWO_4 , фазовый комплекс разбивается на три стабильных треугольника. С помощью модели построены прогностические сечения (изотермические и политермические), а также получены изотермы поверхности ликвидуса системы. Кроме того, в работе описан мольный баланс компонентов и фаз системы и алгоритм расчета в программе MS Excel, позволяющий для смеси с произвольным составом описать химические реакции в количественном виде и рассчитать продукты взаимодействия.

Ключевые слова: 3D-моделирование, фазовая диаграмма, вольфраматы, прогноз фазовых равновесий, древо фаз

DOI: 10.31857/S0044457X21070047

ВВЕДЕНИЕ

Изучение взаимодействия солей щелочных металлов в расплавленном состоянии имеет как теоретический, так и практический интерес. Ликвидусы изучаемых солевых систем дают отражение химических равновесий, имеющих место в расплавах этих солей. В практическом отношении изучение этих систем важно при выборе солевых смесей для ванн печей и электродно-соляных ванн печей, широко применяемых при термической обработке металлов [1]. В настоящее время твердые кристаллические соединения привлекают большое внимание в связи с исследованиями их внутренней структуры, механизма образования зародышей в жидкой фазе и при решении задач получения новых неорганических материалов различного целевого назначения [2]. Ионные расплавы вольфраматов щелочных металлов важны и интересны с точки зрения высокой активности взаимодействия с оксидами, солями других *p*- и *d*-элементов, образования наноструктур в виде нитей, стержней, трубок и др. Изученные диаграммы плавкости тройных систем на основе вольфраматов позволяют значительно расширить и модифицировать область использования расплавов для синтеза многих моно-

кристаллов, их изучения и применения [3, 4]. Дальнейшее развитие получил метод электрохимического осаждения щелочных оксидных бронз вольфрама [3]. Установлено, что выбор составов электролитов, пригодных для получения бронз, необходимо рационально осуществлять на основе применения таких диаграмм [5, 6]. Расчет, моделирование фазовых равновесий и исследование систем позволяют выявить оптимальные составы для синтеза функциональных материалов [7–15].

АНАЛИЗ ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ

Трехкомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$ образована четырьмя индивидуальными солями, в ней образуется одно соединение конгруэнтного плавления Na_3ClWO_4 . Температуры плавления и полиморфных превращений указаны в табл. 1. Элементами ограничения являются четыре двухкомпонентные системы эвтектического типа плавления. Внутри системы в каждом стабильном треугольнике образуется трехкомпонентная эвтектика. Данные по составу и температуре плавления эвтектик представлены в табл. 1. Приведены дополнительные сведения

Таблица 1. Исходные данные по системе $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$ для построения 3D-модели фазового комплекса

Символ	Состав, экв. %				$t_{\text{превращения}}, ^\circ\text{C}$	Фазовая реакция	Источник
	Na_2WO_4	SrWO_4	SrCl_2	NaCl			
Na_2WO_4	100	0	0	0	696	$L \rightleftharpoons \gamma\text{-Na}_2\text{WO}_4$	[16, 17]
Na_2WO_4	100	0	0	0	589	$\gamma\text{-Na}_2\text{WO}_4 \rightleftharpoons \beta\text{-Na}_2\text{WO}_4$	
Na_2WO_4	100	0	0	0	576	$\beta\text{-Na}_2\text{WO}_4 \rightleftharpoons \alpha\text{-Na}_2\text{WO}_4$	
SrWO_4	0	100	0	0	1535	$L \rightleftharpoons \text{SrWO}_4$	[17]
SrCl_2	0	0	100	0	874	$L \rightleftharpoons \text{SrCl}_2$	[16]
NaCl	0	0	0	100	801	$L \rightleftharpoons \text{NaCl}$	[16, 17]
e 785	0	1.7	0	98.3	785	$L \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{SrWO}_4$	[18]
e 780	0	93	7	0	780	$L \rightleftharpoons \text{SrWO}_4 + \text{SrCl}_2$	[18]
e 685	98	2	0	0	685	$L \rightleftharpoons \gamma\text{-Na}_2\text{WO}_4 + \text{SrWO}_4$	[19]
$\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-SrWO}_4$	97.5	2.5	0	0	690	Ликвидус: $L \rightleftharpoons \text{SrWO}_4$	
$\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-SrWO}_4$	95	5	0	0	820	Ликвидус: $L \rightleftharpoons \text{SrWO}_4$	
$\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-SrWO}_4$	90	10	0	0	922	Ликвидус: $L \rightleftharpoons \text{SrWO}_4$	
$\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-NaCl}$	32.8	0	0	67.2	731	Ликвидус: $L \rightleftharpoons \text{NaCl}$	[20]
e 662	50.7	0	0	49.3	662	$L \rightleftharpoons \gamma\text{-Na}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_3\text{ClWO}_4$	
$\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-NaCl}$	57.1	0	0	42.9	672	Ликвидус: $L \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{ClWO}_4$	
D 680 (Na_3ClWO_4)	66.7	0	0	33.3	680	$L \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{ClWO}_4$	
$\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-NaCl}$	75	0	0	25	672.46	Ликвидус: $L \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{ClWO}_4$	
e 630	88.3	0	0	11.7	630	$L \rightleftharpoons \gamma\text{-Na}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_3\text{ClWO}_4$	
$\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-NaCl}$	94.7	0	0	5.3	667	Ликвидус: $L \rightleftharpoons \gamma\text{-Na}_2\text{WO}_4$	
e 553	0	0	68.5	31.5	553	$L \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{SrCl}_2$	[21, 22]

Примечание. Здесь фазы α , β и γ – полиморфные модификации.

по линиям ликвидуса двухкомпонентных систем для более точного моделирования.

ФАЗОВАЯ 3D-МОДЕЛЬ СИСТЕМЫ

На основании экспериментальных данных, представленных в табл. 1, в программе КОМПАС-3D [23] сконструирована пространственная модель фазового комплекса трехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$ (рис. 1) [24].

3D-Модель позволила выполнить прогноз фазовых равновесий. С помощью модели получена проекция поверхности ликвидуса на квадрат составов с изотермами с шагом в 100°C (рис. 2). Из диаграммы квадрата составов видно, что большую область кристаллизации занимает поле вольфрамата стронция из-за высокой температуры плавления соединения. Вследствие этого трехкомпонентные эвтектики прижаты к двухкомпонентным эвтектикам, т.е. вырождены по содержанию SrWO_4 .

Кроме того, модель позволяет прогнозировать изотермические сечения для произвольной температуры в диапазоне моделирования $500\text{--}1600^\circ\text{C}$ (рис. 1). Они получаются в результате сечения модели горизонтальными плоскостями с соответствующей температуре аппликатором. На рис. 3 представлены сечения при температурах 700 и 600°C . С понижением температуры в системе уменьшается область жидкой фазы и увеличивается двухфазная область сосуществования жидкой фазы и твердой фазы SrWO_4 . При температуре 700°C отмечается появление трехфазных треугольных областей жидкой фазы и двух твердых фаз: $L + \text{SrWO}_4 + \text{SrCl}_2$ и $L + \text{SrWO}_4 + \text{NaCl}$, причем область гомогенности жидкой фазы невелика. Также образуются двухфазные области $L + \text{SrCl}_2$ и $L + \text{NaCl}$.

Пространство двухфазных областей описывается набором конод-отрезков, соединяющих составы равновесных фаз. При дальнейшем понижении температуры область жидкой фазы продолжает уменьшаться до исчезновения, одновременно увеличиваются трехфазные области. Двухфазные об-

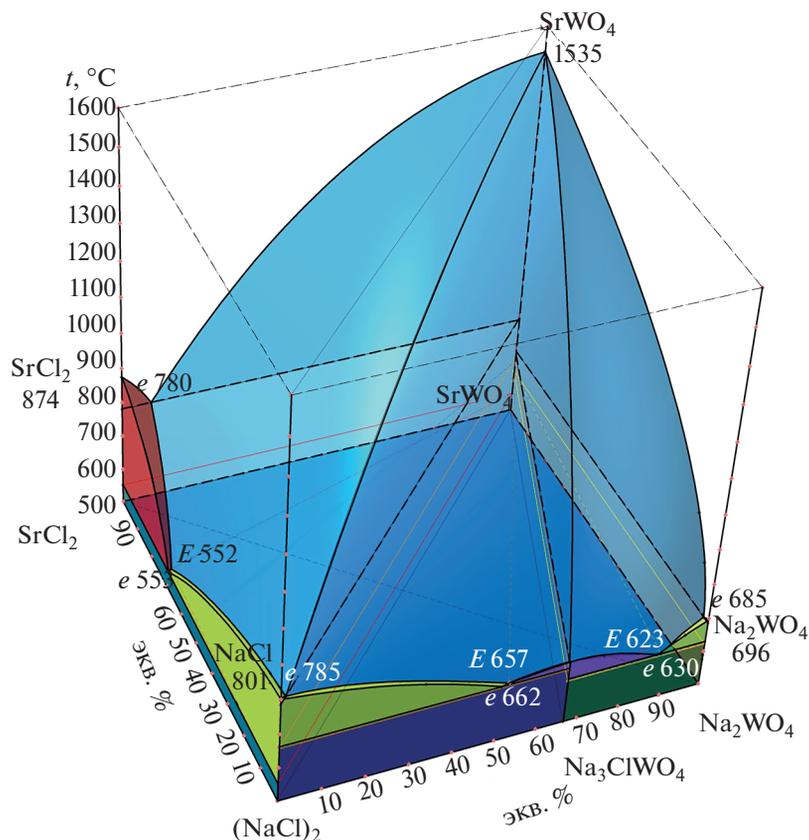


Рис. 1. Проекция 3D-модели фазового комплекса трехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+}||\text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$ на плоскость.

ласти обычно вначале увеличиваются, затем уменьшаются и исчезают.

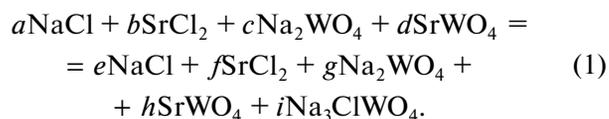
Из 3D-модели получено политермическое сечение нестабильной диагонали $\text{SrCl}_2\text{--Na}_2\text{WO}_4$ (рис. 4). Данное сечение получено рассечением модели вертикальной плоскостью. Из разреза выявлены направления на все три трехкомпонентные эвтектики, образующиеся в системе: $\bar{E}552, \bar{E}657, \bar{E}623$.

ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СИСТЕМЫ

Под химической моделью системы подразумевается совокупность систем уравнений, устанавливающих связь количеств реагирующих веществ и продуктов реакций в системе. При получении химической модели составляется система линейных уравнений, основанная на мольном балансе компонентов системы. Далее для каждого стабильного элемента дерева фаз определяется решение, которое представляет собой совокупность уравнений, позволяющих рассчитать коэффициенты при продуктах взаимодействия (количество кристаллизующихся фаз) и коэффициенты хими-

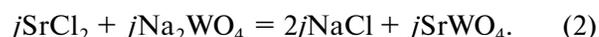
ческих реакций (количество прореагировавших веществ) через коэффициенты (количество) исходных веществ [24–26].

Суммарное уравнение, описывающее мольный баланс в системе, представлено в общем виде (для всех возможных продуктов реакций в мольном количестве):

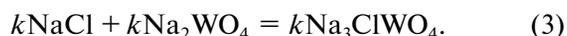


Элементарные реакции, протекающие в системе (рис. 2):

Для точки K_1 :



Для точки D (Na_3ClWO_4):



Мольный баланс по непрореагировавшим веществам:

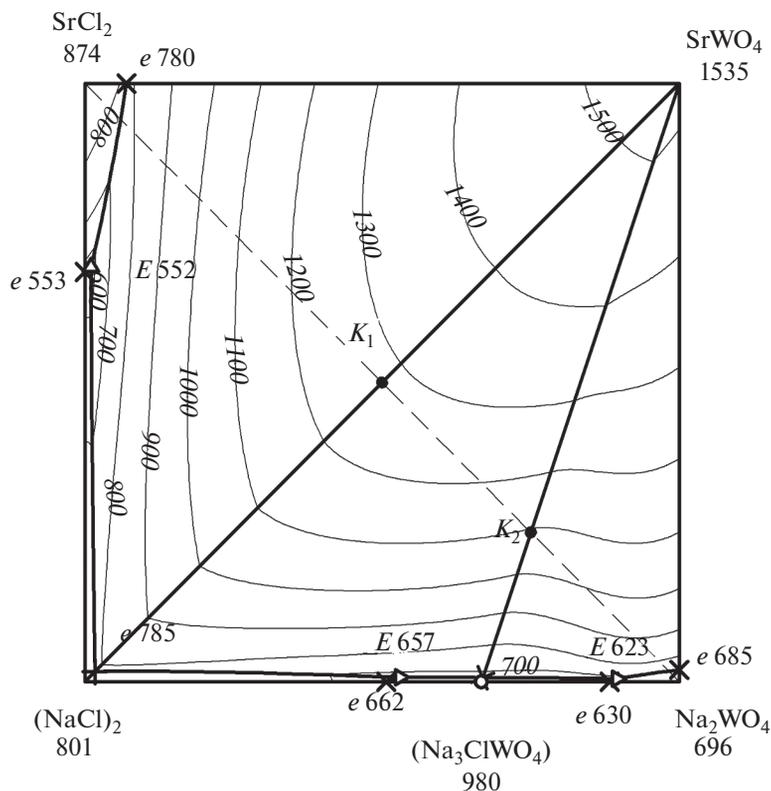


Рис. 2. Проекция поверхности ликвидуса системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$ с изотермами, выполненными с помощью 3D-модели.

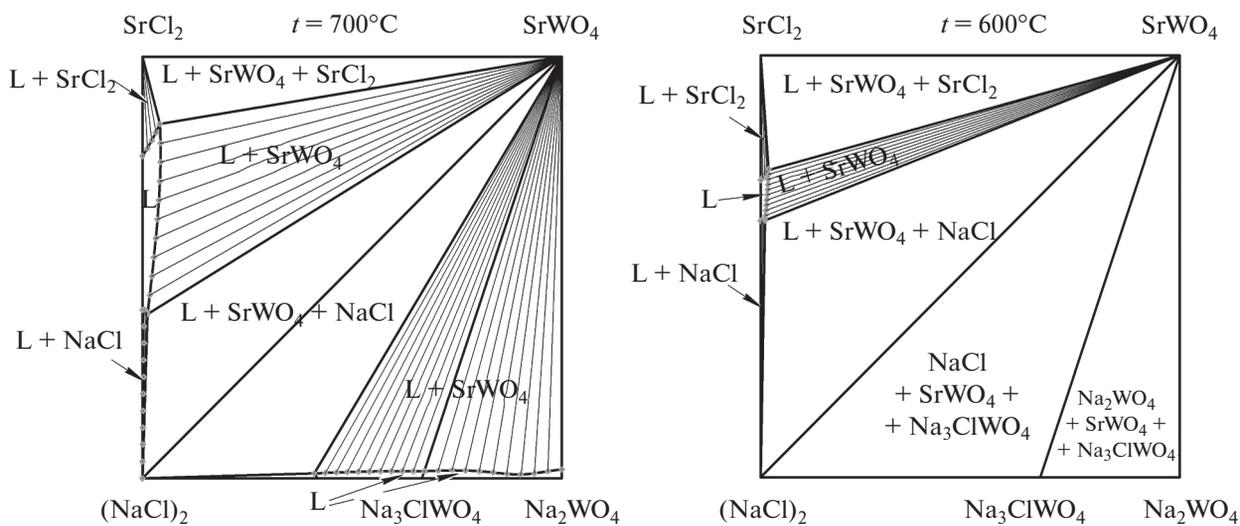


Рис. 3. Полученные из модели изотермические сечения системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$ при температурах 700 и 600°C.

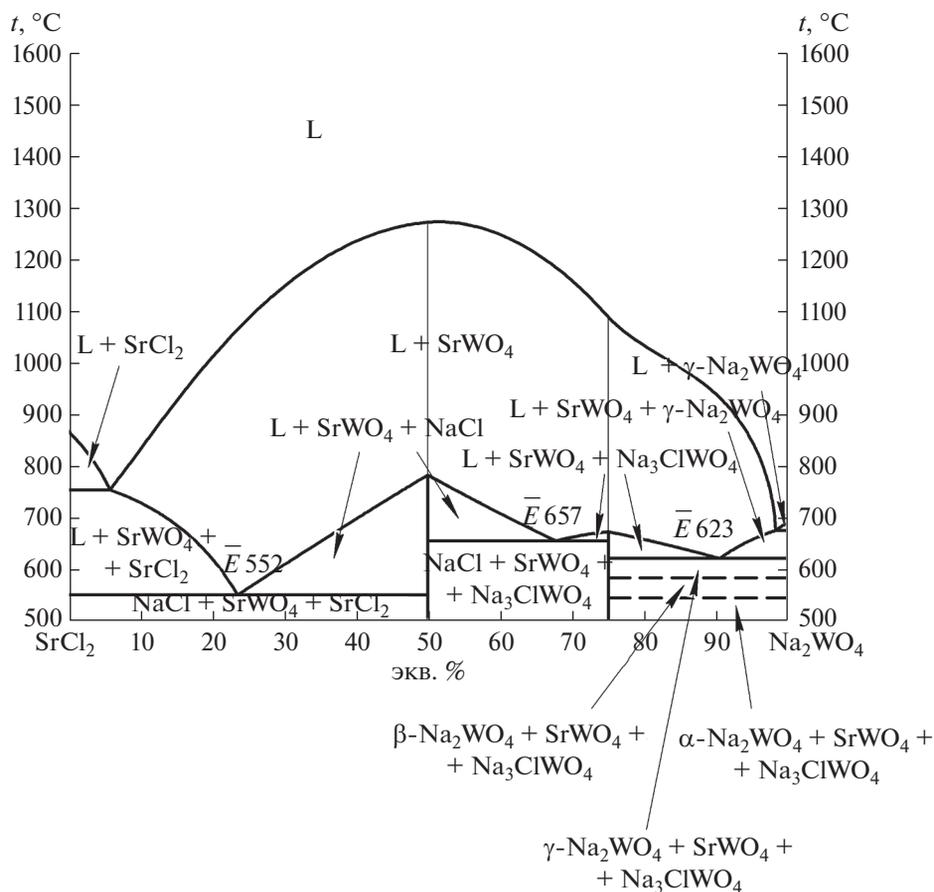


Рис. 4. Полученная из модели $T-x$ -диаграмма нестабильной диагонали $\text{SrCl}_2\text{-Na}_2\text{WO}_4$ системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$.

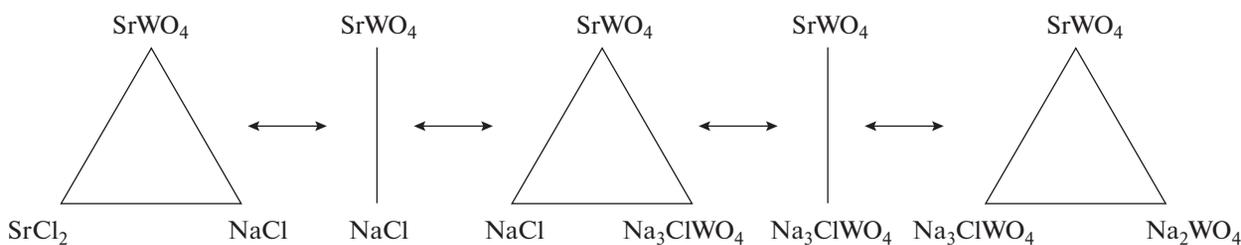


Рис. 5. Древо фаз системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$.

$$\begin{cases} \text{NaCl: } a - k = e - 2j \\ \text{SrCl}_2: b - j = f \\ \text{Na}_2\text{WO}_4: c - j - k = g. \\ \text{SrWO}_4: d = h - j \\ \text{Na}_3\text{ClWO}_4: 0 = i - k \end{cases} \quad (4)$$

$$\begin{cases} \text{NaCl: } e = a - k + 2j \\ \text{SrCl}_2: f = b - j \\ \text{Na}_2\text{WO}_4: g = c - j - k. \\ \text{SrWO}_4: h = d + j \\ \text{Na}_3\text{ClWO}_4: i = k \end{cases} \quad (5)$$

Отсюда мольный баланс по продуктам реакции:

Поскольку древо фаз системы (рис. 5) представлено пятью стабильными симплексами (три

Таблица 2. Химическая модель системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$

Стабильный симплекс	Условие для симплекса и уравнения для расчета продуктов реакции и участников химических реакций	Уравнение материального баланса и протекающих в симплексе реакций
Стабильный треугольник $\text{NaCl}-\text{SrCl}_2-\text{SrWO}_4$	$b > c$ $\begin{cases} g = i = k = 0 \\ e = a + 2c \\ j = c \\ f = b - c \\ h = d + c \end{cases}$	$a\text{NaCl} + b\text{SrCl}_2 + c\text{Na}_2\text{WO}_4 + d\text{SrWO}_4 = e\text{NaCl} + f\text{SrCl}_2 + h\text{SrWO}_4$ $\text{K}_1: j\text{SrCl}_2 + j\text{Na}_2\text{WO}_4 = 2j\text{NaCl} + j\text{SrWO}_4$
Стабильная диагональ $\text{NaCl}-\text{SrWO}_4$	$b = c.$ $\begin{cases} f = g = i = k = 0 \\ e = a + 2c \\ j = c \\ h = d + c \end{cases}$	$a\text{NaCl} + b\text{SrCl}_2 + c\text{Na}_2\text{WO}_4 + d\text{SrWO}_4 = e\text{NaCl} + h\text{SrWO}_4$ $\text{K}_1: j\text{SrCl}_2 + j\text{Na}_2\text{WO}_4 = 2j\text{NaCl} + j\text{SrWO}_4$
Стабильный треугольник $\text{NaCl}-\text{SrWO}_4-\text{Na}_3\text{ClWO}_4$	$\begin{cases} b < c \\ a - c + 3b > 0 \end{cases}$ $\begin{cases} f = g = 0 \\ j = b \\ k = c - b \\ e = a - c + 3b \\ h = b + d \\ i = c - b \end{cases}$	$a\text{NaCl} + b\text{SrCl}_2 + c\text{Na}_2\text{WO}_4 + d\text{SrWO}_4 = e\text{NaCl} + h\text{SrWO}_4 + i\text{Na}_3\text{ClWO}_4$ $\text{K}_1: j\text{SrCl}_2 + j\text{Na}_2\text{WO}_4 = 2j\text{NaCl} + j\text{SrWO}_4$ $\text{D}(\text{Na}_3\text{ClWO}_4): k\text{NaCl} + k\text{Na}_2\text{WO}_4 = k\text{Na}_3\text{ClWO}_4$
Стабильная секущая $\text{SrWO}_4-\text{Na}_3\text{ClWO}_4$	$a = c - 3b$ $\begin{cases} e = f = g = 0 \\ j = b \\ k = i = c - b \\ h = b + d \end{cases}$	$a\text{NaCl} + b\text{SrCl}_2 + c\text{Na}_2\text{WO}_4 + d\text{SrWO}_4 = h\text{SrWO}_4 + i\text{Na}_3\text{ClWO}_4$ $\text{K}_1: j\text{SrCl}_2 + j\text{Na}_2\text{WO}_4 = 2j\text{NaCl} + j\text{SrWO}_4$ $\text{D}(\text{Na}_3\text{ClWO}_4): k\text{NaCl} + k\text{Na}_2\text{WO}_4 = k\text{Na}_3\text{ClWO}_4$
Стабильный треугольник $\text{SrWO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{Na}_3\text{ClWO}_4$	$c - a - 3b > 0$ $\begin{cases} e = f = 0 \\ k = i = a + 2b \\ j = b \\ g = c - a - 3b \\ h = b + d \end{cases}$	$a\text{NaCl} + b\text{SrCl}_2 + c\text{Na}_2\text{WO}_4 + d\text{SrWO}_4 = h\text{SrWO}_4 + g\text{Na}_2\text{WO}_4 + i\text{Na}_3\text{ClWO}_4$ $\text{K}_1: j\text{SrCl}_2 + j\text{Na}_2\text{WO}_4 = 2j\text{NaCl} + j\text{SrWO}_4$ $\text{D}(\text{Na}_3\text{ClWO}_4): k\text{NaCl} + k\text{Na}_2\text{WO}_4 = k\text{Na}_3\text{ClWO}_4$

стабильных треугольника, стабильная диагональ и стабильная секущая), система уравнений (5) имеет пять решений (табл. 2).

Данная химическая модель позволяет для смеси компонентов системы с произвольным соотношением рассчитать продукты реакции и кристаллизующиеся фазы в количественном выражении. Для этого в работе предлагается написать алгоритм расчета в программе MO Excel (рис. 6). Предварительно необходимо пересчитать состав

исходной смеси (например, представленный в граммах) в моли. Таким образом выявляются значения исходных веществ (a, b, c, d) в системе.

Для примера рассмотрим смесь системы, содержащую $m(\text{NaCl}) = m(\text{SrCl}_2) = m(\text{Na}_2\text{WO}_4) = m(\text{SrWO}_4) = 0.075$ г. Соответственно, $a = 0.00128$ моль, $b = 0.00047$ моль, $c = 0.00026$ моль, $d = 0.00022$ моль. Под условием 1, условием 2 и т.д. (табл. 3, столбцы В, С ... F) понимается реа-

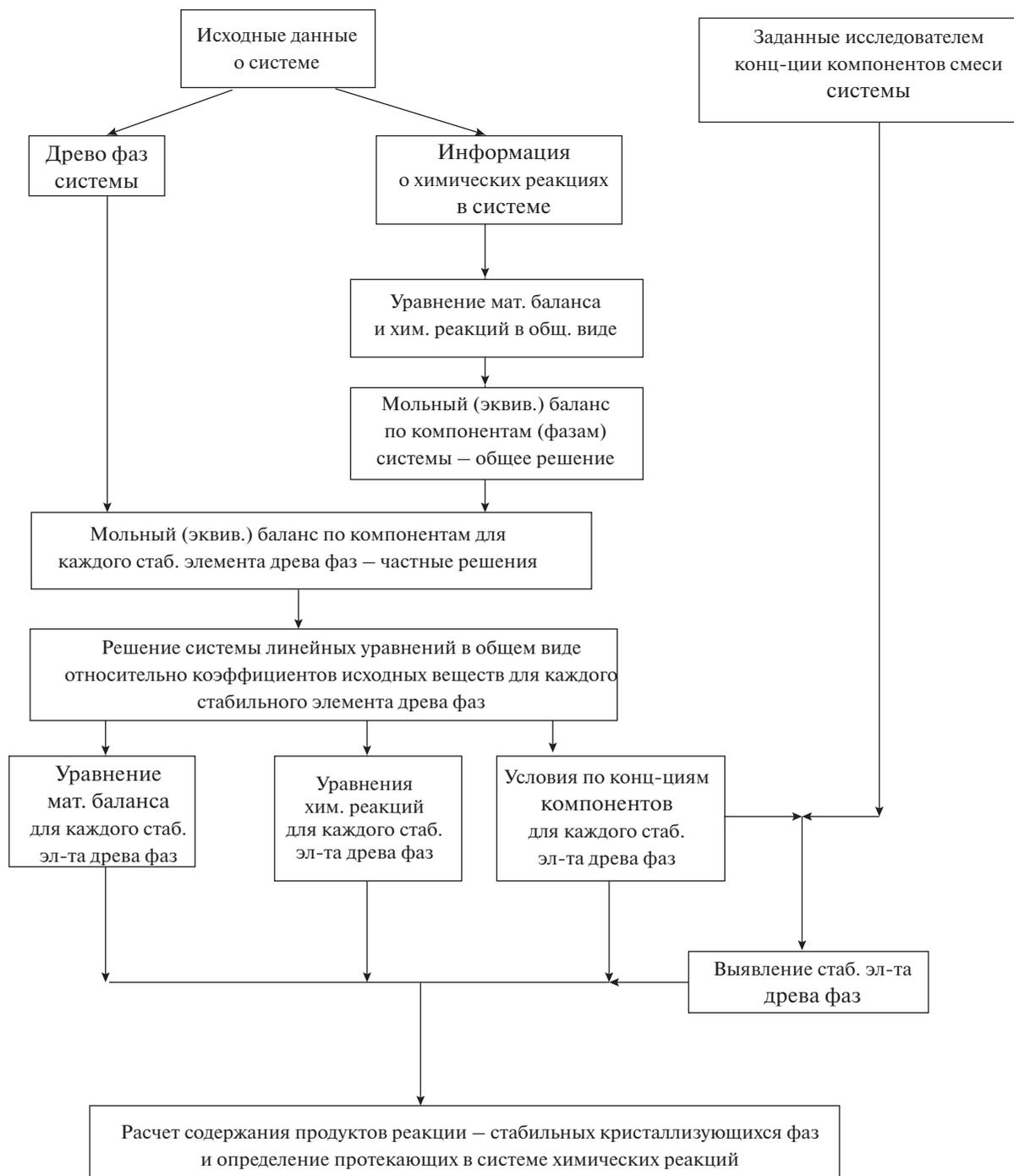


Рис. 6. Алгоритм составления модели кристаллизующихся фаз.

лизация симплекса в той же последовательности, что в табл. 2.

Реализация симплекса – это определенное соотношение компонентов в исходной смеси, в результате сплавления которых протекают физико-химические процессы и образуются фазы, соответствующие данному симплексу. Имеются условия по соотношению компонентов в исходной

смеси для реализации данного симплекса. Поэтому для ячеек B2, C2, D2, E2 и F2 вносим логическую формулу “ЕСЛИ” (табл. 3). В случае выполнения условия принимаем значение ячейки, равное 1, в случае невыполнения – 0. Если требуется выполнение нескольких условий, например, как в стабильном треугольнике $\text{NaCl-SrWO}_4\text{-Na}_3\text{ClWO}_4$, то используем функцию “И”. Далее рассмотрим за-

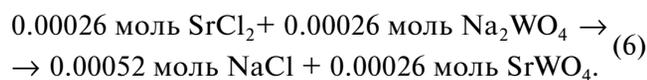
Таблица 3. Реализация алгоритма расчета материального баланса системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$

№	A	B	C	D	E	F	G
1		Условие 1	Условие 2	Условие 3	Условие 4	Условие 5	<i>n</i> , моль
2	Коэффициент	1	0	0	0	0	
3	<i>e</i>	0.00179383	0	0	0	0	0.001794
4	<i>f</i>	0.00021784	0	0	0	0	0.000218
5	<i>g</i>	0	0	0	0	0	0
6	<i>h</i>	0.00047883	0	0	0	0	0.000479
7	<i>i</i>	0	0	0	0	0	0
8	<i>j</i>	0.00025526	0	0	0	0	0.000255
	<i>k</i>	0	0	0	0	0	0

полнение ячеек МО Excel на примере условия 1 (стабильный треугольник $\text{NaCl}-\text{SrCl}_2-\text{SrWO}_4$). Для ячеек В3, В4, В6 и В8 прописываем функцию “ЕСЛИ”, в качестве логического выражения будет равенство ячейки В2 = 1, т.е. реализация симплекса по условию. Если “истина”, в качестве значения выбираем выражение для расчета количества (например, для ячейки В3 это уравнение $e = a + 2c$), если “ложь”, то 0. Для остальных ячеек (В5, В7, В9) значения всегда равны 0.

Аналогично заполняются ячейки для остальных условий (массив ячеек С3–F9). Столбец G представляет собой сумму значений по строкам, например, ячейка G3 = сумма (В3, F3). Далее пересчитывают количество веществ в массы. Проверкой материального баланса является равенство сумм масс веществ до взаимодействия компонентов системы и после сплавления и протекания химических реакций с образованием стабильных закристаллизованных фаз (табл. 4).

В системе протекает следующая химическая реакция (6):

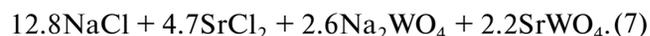
**Таблица 4.** Результат расчета материального баланса для смеси системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$

Компоненты и фазы	<i>M</i> , г/моль	До реакций		После реакций	
		<i>m</i> , г	<i>n</i> , моль	<i>m</i> , г	<i>n</i> , моль
NaCl	58.44	0.075	0.00128	0.1048	0.0018
SrCl ₂	158.53	0.075	0.00047	0.0345	0.00021
Na ₂ WO ₄	293.82	0.075	0.00026	0	0
SrWO ₄	335.46	0.075	0.00022	0.1606	0.00048
Na ₃ ClWO ₄	352.26	0	0	0	0
Сумма		0.3	0.00224	0.3	0.00249

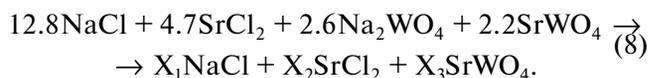
МЕТОД ИОННОГО БАЛАНСА

Для проверки корректности описания химического взаимодействия по химической модели, описанной выше, выполним расчет для состава из табл. 4 методом ионного баланса [27, 28]. Сущность метода ионного баланса заключается в уравнивании коэффициентов при ионах в левой и правой частях уравнений реакций при переборе симплексов. Положительные коэффициенты в правой части уравнения позволяют однозначно определить симплекс, в который после расплавления и кристаллизации попадает исходная смесь.

Мольное содержание компонентов смеси из табл. 4 для упрощения расчета умножим на 10^4 и представим в виде коэффициентов. Получим следующий состав:



Рассмотрим симплекс – стабильный треугольник $\text{NaCl}-\text{SrCl}_2-\text{SrWO}_4$. Запишем левую часть уравнения в приведенном выше виде, а правую – с неопределенными коэффициентами при солях, являющихся вершинами симплекса:



Приравнивая коэффициенты для всех ионов правой и левой частей приведенного выше уравнения, получаем:

$$\text{Na}^+ = 12.8 + 2.6 \times 2 = X_1,$$

$$\text{Sr}^{2+} = 4.7 + 2.2 = X_2 + X_3,$$

$$\text{WO}_4^{2-}: 2.6 + 2.2 = X_3.$$

Отсюда получаем систему линейных уравнений:

$$\begin{cases} X_1 = 18 \\ X_2 + X_3 = 6.9. \\ X_3 = 4.8 \end{cases} \quad (9)$$

Таблица 5. Сравнение экспериментальных и смоделированных значений координат тройных эвтектик системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$

Точка	Характеристика	Экспериментальное значение	Смоделированное значение	Абсолютное отклонение
E 623	Na_2WO_4 , экв. %	89	90	1
	SrWO_4 , экв. %	0.5	1	0.5
	NaCl , экв. %	10.5	9	1.5
	$t_{\text{пл}}$, °C	623	625	2
E 657	Na_2WO_4 , экв. %	52.1	51	1.1
	SrWO_4 , экв. %	0.75	1	0.25
	NaCl , экв. %	47.15	48	0.85
	$t_{\text{пл}}$, °C	657	660	3
E 552	SrWO_4 , экв. %	1	2	1
	SrCl_2 , экв. %	68.3	69	0.7
	NaCl , экв. %	30.7	29	1.7
	$t_{\text{пл}}$, °C	552	560	8

Решая данную систему уравнений, получаем: $X_1 = 18$, $X_2 = 2.1$, $X_3 = 4.8$. Все коэффициенты положительные, следовательно, реализуется симплекс $\text{NaCl}-\text{SrCl}_2-\text{SrWO}_4$ и количество продуктов реакции следующее (делим полученные значения на 10^4):

$$\begin{aligned} n(\text{NaCl}) &= 0.0018 \text{ моль}, n(\text{SrCl}_2) = 0.00021 \text{ моль}, \\ n(\text{SrWO}_4) &= 0.00048 \text{ моль}. \end{aligned} \quad (10)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнение результатов, полученных методом мольного баланса (химическая модель (табл. 4) и выражение (10)), указывает на идентичность данных. Следовательно, можно утверждать, что химическая модель корректно описывает химическое взаимодействие в системе $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$.

Сравнение экспериментальных значений состава и температуры плавления трехкомпонентных эвтектик с этими же значениями, полученными в результате компьютерного 3D-моделирования фазового комплекса (построенного на основе данных ограничивающих двухкомпонентных систем), представлено в табл. 5. Результаты показывают близкие значения, следовательно, 3D-модель можно считать адекватной фазовому комплексу системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выполнено компьютерное 3D-моделирование фазового комплекса трехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$ по экспери-

ментальным данным о системе и его элементам ограничения в программе КОМПАС-3D.

2. Проведен анализ фазового комплекса системы с помощью 3D-модели и спрогнозирована поверхность ликвидуса, изотермические сечения и политермический разрез нестабильной диагонали. Выявлено, что наибольшую область занимает поле кристаллизации вольфрамата стронция. С понижением температуры уменьшается область жидкой фазы и увеличиваются трехфазные области.

3. Составлена химическая модель системы, позволяющая для смеси с произвольным составом выполнить расчет продуктов реакции и количественно описать протекающие химические реакции. В работе приведен алгоритм программирования расчета мольного баланса в среде MS Excel.

4. Проведено сравнение результатов прогноза продуктов кристаллизации, осуществленных с помощью химической модели и метода ионного баланса. Следан вывод о корректности применения химической модели.

5. Выполнено сравнение результатов расчета состава и температуры плавления тройных эвтектик с экспериментальными значениями, которое показало возможность 3D-моделирования фазовых равновесий в системе $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баранский В.Д., Волков Н.Н. // Тр. юб. конф. Новосибирск: Изд-во Сибирского отделения АН СССР, 1962. С. 133.
2. Витинг Л.М. Высокотемпературные растворы-расплавы. М.: Изд-во МГУ, 1991. № 22. С. 2.
3. Дробашева Т.И., Спицын В.И. // Оксидные бронзы. М.: Наука, 1982. С. 40.
4. Мохосоев М.В., Базарова Ж.Г. Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I–IV групп. М.: Наука, 1990. 256 с.
5. Zimmerl T., Schubert W.-D., Bicherl A., Bockb A. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2017. V. 62. Part B. P. 87. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.06.015>
6. Delgado D., Soriano M.D., Solsona B. et al. // Appl. Catal., A: General. 2019. V. 582. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.05.026>
7. Chang Y.A., Chen S., Zhang F. et al. // Prog. Mater. Sci. 2004. V. 49. № 3. P. 313. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(03\)00025-2](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(03)00025-2)
8. Fu Taibai, Zheng Zhoushun, Du Yong et al. // Comput. Mater. Sci. 2019. V. 159. P. 478. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.12.036>
9. Kang J., Liu B. // J. Alloys Compd. 2016. V. 673. P. 309. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.200>
10. Nipan G.D. // J. Alloys Compd. 2004. V. 371. P. 160. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.08.107>
11. Xie Wei, Morgan D. // Comput. Mater. Sci. 2018. V. 143. P. 505. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.11.042>
12. Имамалиева С.З., Гасанлы Т.М., Садыгов Ф.М. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. № 2. С. 251. <https://doi.org/10.7868/S0044457X1802018>
13. Расулов А.И., Ахмедова П.А., Гаматаева Б.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 1. С. 99. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19010161>
14. Солиев Л. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 2. С. 212. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2002018X>
15. Na Li, Dajian Li, Weibin Zhang // Progress in Natural Science: Materials International. 2019. V. 29. P. 265. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2019.05.007>
16. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. и др. М.: ВИНТИ ИВТ АН СССР, 1981. Вып. 10. Ч. 1. С. 42.
17. Термические константы веществ. База данных. Институт теплофизики экстремальных состояний РАН Объединенного института высоких температур РАН. Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова. <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl?show=welcom.html>
18. Гаркушин И.К., Вердиев Н.Н., Гаджиева С.Г. и др. // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. 1988. Вып. 6. С. 121.
19. Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П., Луцык В.И. Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем. Новосибирск: Наука, 1978. 319 с.
20. Гаркушин И.К., Чугунова М.В., Бурчаков А.В. и др. // Изв. Саратовск. ун-та. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18. Вып. 3. С. 268.
21. Беляев И.Н., Дорошенко А.К. // Физико-химический анализ солевых систем. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовск. гос. ун-та, 1962. С. 12.
22. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. II. Двойные системы с общим анионом / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Металлургия, 1977. 304 с.
23. Зиновьев Д. Основы проектирования в КОМПАС-3D V16. М.: Изд-во Студия Vertex, 2017. 329 с.
24. Бурчаков А.В., Дворянова Е.М., Кондратьев И.М. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 8. С. 1100. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15080036> [Burchakov A.V., Dvoryanova E.M., Kondratyuk I.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. P. 999.] <https://doi.org/10.7868/S0044457X15080036>
25. Бурчаков А.В., Дворянова Е.М., Кондратьев И.М. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 4. С. 519. <https://doi.org/10.7868/S0044457X1604005X> [Burchakov A.V., Dvoryanova E.M., Kondratyuk I.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. P. 496.] <https://doi.org/10.7868/S0044457X1604005X>
26. Бурчаков А.В., Гаркушин И.К., Милов С.Н., Калинина И.П. // Бутлеровские сообщения. 2019. Т. 59. № 8. С. 103.
27. Сечной А.И., Гаркушин И.К. Фазовый комплекс многокомпонентных систем и химическое взаимодействие. Самара: Самарский гос. техн. ун-т, 1999. 116 с.
28. Сечной А.И., Гаркушин И.К., Трунин А.С. // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. Вып. 4. С. 1014.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.123.4

ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМЫ
 $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ –[90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 10% $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClN}_4$]– H_2O

© 2021 г. Ж. Ш. Бобожонов^а, *, Ж. С. Шукуров^а, А. С. Тогаширов^а, М. Х. Ахмаджонова^а

^аИнститут общей и неорганической химии АН РУз, ул. Мирзо Улугбека, 77-а, Ташкент, 100170 Узбекистан

*e-mail: jamshid_chem@mail.ru

Поступила в редакцию 12.01.2021 г.

После доработки 02.03.2021 г.

Принята к публикации 03.03.2021 г.

Визуально-политермическим методом исследована растворимость компонентов в системе $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ –[90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 10% $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClN}_4$]– H_2O в интервале температур от -43.6 до $+50.0^\circ\text{C}$. На фазовой диаграмме разграничены поля кристаллизации льда, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и ацетамиприда. Изучено изменение физико-химических свойств растворов, обладающих инсектицидной активностью, в зависимости от соотношения компонентов. Компоненты систем сохраняют свою индивидуальность при совместном присутствии. Результаты исследования систем указывают на возможность получения жидкого дефолианта с инсектицидной активностью.

Ключевые слова: дефолианты, диаграмма растворимости, ацетамиприд, хлорат кальция

DOI: 10.31857/S0044457X21070035

ВВЕДЕНИЕ

Среди многочисленных химических препаратов наиболее перспективными являются хлорат-содержащие неорганические соединения, которые являются малотоксичными и относительно быстро разлагаются в почве [1–3]. Они положительно влияют на семена урожая и его качество.

Осенью, в период раскрытия коробочек, хлопковая тля может нанести посевам хлопчатника большой ущерб [4–7]. Тля загрязняет волокна хлопка-сырца клейкими сахаристыми выделениями. Такое волокно в процессе хранения загнивает. Выход волокна из загрязненного сырца снижается, затрудняется работа перерабатывающего оборудования, загрязненное волокно обладает меньшей прочностью. Вышеизложенное обуславливает необходимость создания малотоксичных эффективных дефолиантов, обладающих инсектицидной активностью [8, 9].

Ацетамиприд применяется в качестве инсектицида в борьбе против сосущих вредителей хлопчатника [10, 11], этанол – в качестве растворителя ацетамиприда [12], а также в качестве этиленпродуцента [13, 14]. Проникая в растения, этанол легко превращается в этилен под действием обезвоживающих реагентов и тем самым способствует повышению уровня этилена в растительном организме [15, 16].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования – хлорат кальция, этанол и ацетамиприд. Хлорат кальция получали по обменной реакции плавленого хлористого кальция с хлоратом натрия в среде ацетона по методике [17]. Использовали ацетамиприд марки “х. ч.” с наименованием (Е)- N^1 -[(6-хлор-3-пиридил)метил]- N^2 -циано- N^1 -метилацетамидин согласно номенклатуре IUPAC [18].

Содержание кальция определяли объемным комплексонометрическим методом [19], содержание хлорат-иона – объемным перманганатометрическим методом (ГОСТ 10483-77), элементный анализ на углерод, азот, водород проводили с помощью аналитических детекторов электронного сканирующего микроскопа (Zeiss EVO MA10) [20].

В работе применяли визуально-политермический [21] (стеклянный ртутный термометр ТН-6 с диапазоном измерения от -30 до $+60^\circ\text{C}$ и спиртовой стеклянный термометр ТЛ-15 с диапазоном измерения от -100 до $+20^\circ\text{C}$) и пикнометрический [22] методы. Вязкость растворов определяли с помощью вискозиметра ВПЖ, рН растворов – на рН-метре FE20 Mettler Toledo, показатель преломления – на рефрактометре ИРФ 454 модели БМ.

Для физико-химического обоснования процесса получения нового класса дефолианта [23], обладающего инсектицидно-активным свойством [24], нами изучена растворимость компо-

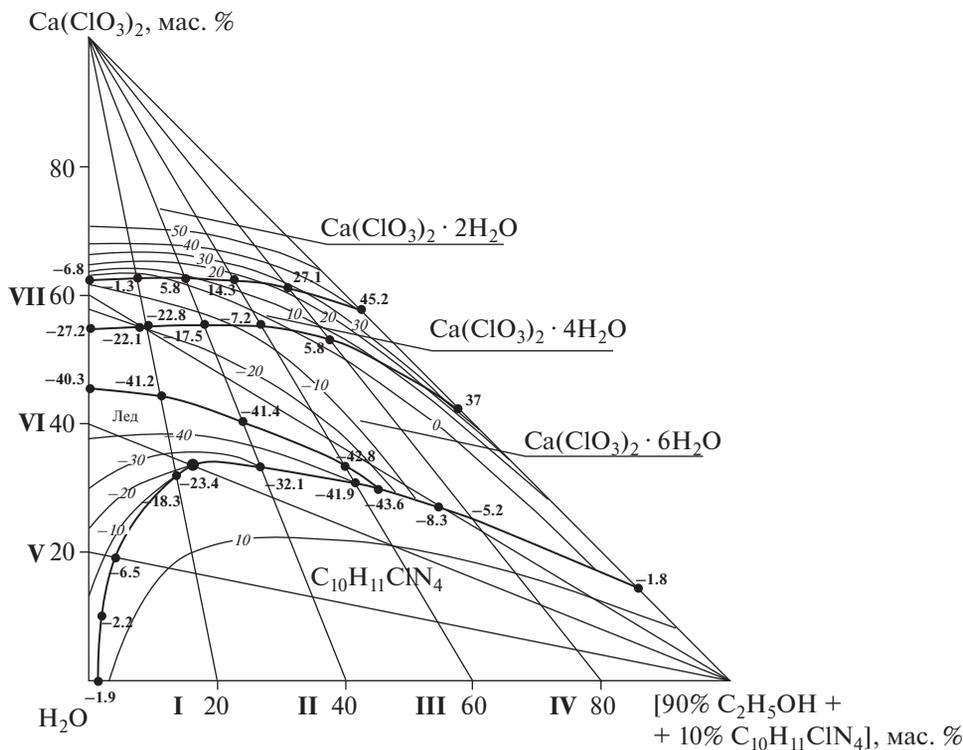


Рис. 1. Политерма растворимости системы $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ –[90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 10% $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClN}_4$]– H_2O .

нентов в системе $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ –[90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 10% $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClN}_4$]– H_2O визуально-политермическим методом в широком температурном интервале.

Растворимость компонентов в системе $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ –[90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 10% $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClN}_4$]– H_2O изучена с помощью семи внутренних разрезов (рис. 1), из которых разрезы I–IV исследованы со стороны [90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 10% $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClN}_4$]– H_2O к вершине $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$, разрезы V–VII – со стороны $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ – H_2O к вершине [90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 10% $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClN}_4$].

На основе политерм растворимости бинарных систем и внутренних разрезов построена политермическая диаграмма растворимости от эвтектической точки замедзания -43.6 до $+50.0^\circ\text{C}$, которая характеризуется наличием областей кристаллизации льда, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и ацетамиприда. Эвтектическая точка системы соответствует 30.2% $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$, 44.0% [90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 10% $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClN}_4$] и 25.8% H_2O при -43.6°C .

Поля кристаллизации льда, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClN}_4$ сходятся в одной тройной инвариантной точке (-43.6°C) системы. Как видно из рис. 1, основная фигуративная точка соответствует -23.4°C . Установлены химические составы равновесных растворов [25] и соответствующие им температуры кристаллизации (табл. 1).

На политермическую диаграмму состояния нанесены изотермы через каждые 10°C . Построены проекции политермических кривых растворимости на боковые стороны системы $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ – H_2O и [90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 10% $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClN}_4$]– H_2O .

Изменение температуры и концентрации компонентов в системе не оказывает существенного влияния на взаимную растворимость. В системе не происходит образования новых химических соединений, компоненты сохраняют свою индивидуальность.

С целью обоснования процесса получения растворов с участием хлората кальция, этанола и ацетамиприда изучено взаимодействие компонентов и физико-химические свойства растворов в системе [40% $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ + 60% H_2O]–[90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 10% $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClN}_4$]. Определены температура кристаллизации, pH, плотность, вязкость и показатель преломления растворов данной системы в зависимости от содержания компонентов при температуре 25°C (табл. 2).

Согласно приведенным данным состав–температура кристаллизации, рассматриваемая система характеризуется наличием двух ветвей кристаллизации с явными изломами на кривых растворимости. Кристаллизация льда продолжается до температуры -23.4°C и содержания 10%-ного спиртового раствора ацетамиприда, составляющего 17.6%. При температуре кристаллизации вы-

Таблица 1. Двойные и тройные узловые точки системы $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ –[90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 10% $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ClN}_4$]– H_2O

Состав жидкой фазы, %			$t_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	Твердая фаза
$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$	[90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + + 10% $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ClN}_4$]	H_2O		
62.4	–	37.6	–6.8	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
63.2	7.6	29.2	–1.3	»
63.2	14.8	22.0	6.8	»
62.4	22.4	15.2	14.3	»
61.2	31.2	7.6	27.1	»
58.4	41.6	–	45.2	»
54.8	–	45.2	–27.2	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
55.2	8.0	36.8	22.1	»
55.2	8.8	36.0	–22.8	»
54.8	18.0	27.2	–17.5	»
54.0	27.6	18.4	–7.2	»
52.0	38.8	9.2	5.2	»
42.0	58.0	–	37.0	»
45.6	–	54.4	–40.3	Лед + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
44.4	11.0	44.6	–41.2	»
40.4	24.0	35.6	–41.4	»
32.4	40.4	27.2	–42.8	»
30.2	44.0	25.8	–43.6	Лед + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + [90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + + 10% $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ClN}_4$]
–	1.6	98.4	–1.9	Лед + [90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 10% $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ClN}_4$]
10.0	1.8	88.2	–2.2	»
19.2	3.8	77.0	–6.5	»
31.6	13.6	54.8	–18.3	»
33.0	17.6	49.4	–23.4	»
33.0	27.0	40.0	–32.1	»
30.8	41.6	27.6	–41.9	»
27.2	54.6	18.2	–8.3	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + [90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + + 10% $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ClN}_4$]
25.6	60.0	14.4	–5.2	»
14.4	85.6	–	1.8	»

ше -20.1°C и концентрации 10%-ного спиртового раствора ацетамиприда выше 23.2% в системе кристаллизуется чистый ацетамиприд.

Анализ диаграммы состав–рН системы [40% $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ + 60% H_2O]–[90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 10% $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClN}_4$] показывает, что с увеличением концентрации 10%-ного спиртового раствора ацетамиприда величина рН растворов уменьшается до 7.02 в двойных точках, отвечающих совместному существованию льда с ацетамипридом. Увеличение концентрации 10%-ного спиртового раствора ацетамиприда $>17.6\%$ приводит к постепенному повышению рН.

Плотность исследуемой системы монотонно уменьшается от 1.306 до 1.208 г/см³, а вязкость увеличивается от 1.18 до 1.715 мм²/с.

Анализ диаграммы состав–показатель преломления показывает, что показатель преломле-

ния системы повышается до 1.3829 в двойных точках, отвечающих совместному существованию льда с ацетамипридом. Дальнейшее увеличение концентрации 10%-ного спиртового раствора ацетамиприда приводит к постепенному уменьшению показателя преломления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что в изученной системе не происходит химического взаимодействия между компонентами. Изученная система является системой простого эвтонического типа. Показано, что путем растворения 10%-ного спиртового раствора ацетамиприда в водном растворе хлората кальция можно получить жидкий дефолиант с инсектицидной активностью.

Таблица 2. Физико-химические и реологические свойства системы [40% Ca(ClO₃)₂ + 60% H₂O]–[90% C₂H₅OH + 10% C₁₀H₁₁ClN₄] при температуре 25°C

Содержание компонентов, %		рН	Плотность ρ, г/см ³	Показатель преломления света, n _D	t _{кр} , °С	Вязкость η, мм ² /с
40% Ca(ClO ₃) ₂ + + 60% H ₂ O	90% C ₂ H ₅ OH + + 10% C ₁₀ H ₁₁ ClN ₄					
100.0	–	7.13	1.306	1.3798	–18.4	1.180
95.2	4.8	7.11	1.302	1.3807	–19.6	1.225
88.0	12.0	7.06	1.294	1.3820	–21.6	1.285
82.4	17.6	7.02	1.288	1.3829	–23.4	1.335
76.8	23.2	7.10	1.281	1.3829	–20.1	1.370
72.0	28.0	7.15	1.276	1.3828	–17.4	1.405
64.0	36.0	7.23	1.264	1.3827	–13.6	1.450
59.2	40.8	7.28	1.260	1.3826	–11.7	1.453
51.6	48.4	7.34	1.250	1.3825	–8.8	1.530
44.8	55.2	7.41	1.240	1.3824	–6.7	1.575
39.0	61.0	7.46	1.232	1.3822	–5.2	1.610
33.6	66.4	7.50	1.223	1.3820	–3.8	1.645
29.0	71.0	7.54	1.221	1.3819	–2.5	1.670
24.7	75.3	7.57	1.224	1.3818	–1.8	1.695
20.0	80,0	7.61	1.208	1.3816	–1.0	1.715

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Toghasharov A.S., Askarova M.K., Tukhtaev S.* // East Europ. Sci. J. Wschodnioeur. Czasop. Nauk. 2016. V. 3. № 8. P. 56.
2. *Тогашиаров А.С., Шукуров Ж.С., Тухтаев С.* Новые дефолианты на основе хлоратов и техногенных отходов хлопкоочистительных заводов. Ташкент: Навруз, 2019.
3. *Хамдамова Ш.Ш., Тухтаев С., Дадамухамедова Н.* // Universum: техн. науки. 2018. Т. 55. № 10. С. 42. <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/6412>
4. *Singh R., Singh G.* // Aphids. Singapore: Springer, 2021. https://doi.org/10.1007/978-981-15-8075-8_3
5. *El-Sherbeni A.E.-H.E.-D., Khaleid M.S. et al.* // Bull. Natl. Res. Cent. 2019. V. 63. P. 57. <https://doi.org/10.1186/s42269-019-0103-0>
6. *Shera P.S., Kumar V., Jindal V.* // Sucking Pests of Crops. Singapore: Springer, 2020. https://doi.org/10.1007/978-981-15-6149-8_8
7. *Rajendran T.P., Birah A., Burange P.S.* // Pests and Their Management. Singapore: Springer, 2018. https://doi.org/10.1007/978-981-10-8687-8_11
8. *Шукуров Ж.С., Тогашиаров А.С., Аскарова М.К. и др.* Комплексно действующие дефолианты, обладающие физиологически активными и инсектицидными свойствами. Ташкент: Навруз, 2019.
9. *Shukurov Z.S., Askarova M.K., Tukhtaev S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 2. P. 275. [*Шукуров Ж.С., Аскарова М.К., Тухтаев С.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 2. С. 261.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618020201>
10. *Basit M.* // Phytoparasitica. 2018. V. 46. P. 183. <https://doi.org/10.1007/s12600-018-0659-5>
11. *Anees M., Shad S.A.* // Cotton Production and Uses. Singapore: Springer, 2020. https://doi.org/10.1007/978-981-15-1472-2_11
12. *Xi Zhao, Ali Farajtabar, Hongkun Zhao et al.* // J. Chem. Eng. 2019. V. 64. № 8. P. 3505. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00294>
13. *Veselova S.V., Burkhanova G.F., Nuzhnaya T.V.* // Russ. J. Plant. Physiol. 2016. V. 63. P. 609. <https://doi.org/10.1134/S1021443716050150>
14. *Noreen S., Mahmood S., Faiz S. et al.* // Cotton Production and Uses / Eds. Ahmad S., Hasanuzzaman M. Singapore: Springer, 2020. https://doi.org/10.1007/978-981-15-1472-2_8
15. *Zemlyanskaya E.V., Omelyanchuk N.A., Ermakov A.A. et al.* // Russ. J. Gen. Appl. Res. 2017. № 7. P. 335. <https://doi.org/10.1134/S2079059717030169>
16. *Шарунов С.Я.* Получение дефолиантов на основе хлоратов, 2-бутин-1,4-диола, моноэтаноламина и этилового спирта. Дис. ... канд. тех. наук. Ташкент, 2007.
17. *Набиев М.Н., Шаммасов Р., Тухтаев С. и др.* Способ получения хлорат-хлорид кальциевого дефолианта А.с. 1143691 СССР // Открытия. Изобретения. 1985. № 9. С. 84.
18. *Мельников Н.Н., Новожилов К.В., Белан С.Р. и др.* Справочник по пестицидам. М.: Химия, 1985.
19. *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970.
20. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений М.: Химия, 1975.
21. *Трунин А.С., Петрова Д.Г.* Визуально-политермический метод. Куйбышев: Куйбышевский политех. ин-т, 1977.
22. *Здановский А.Б.* Галлургия. Л.: Химия, 1972.
23. *Умаров А.А., Кутянин Л.И.* Новые дефолианты: поиск, свойства, применения. М.: Химия, 2000.
24. *Адилов З.Х.* Химия и технология получения хлорат-содержащих дефолиантов, обладающих инсектицидными свойствами. Автореф. дис... канд. тех. наук. Ташкент, 2010.
25. *Boyd C.E.* // Water Quality. Springer, Cham. 2020. https://doi.org/10.1007/978-3-030-23335-8_4

АНАЛИЗ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НИТРАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

© 2021 г. И. Ю. Шилов^а, *, А. К. Лященко^б

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^бИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ignatshilov@mail.ru

Поступила в редакцию 20.01.2021 г.

После доработки 20.02.2021 г.

Принята к публикации 24.02.2021 г.

Проведен расчет коэффициентов активности в водных растворах нитратов щелочных металлов при 298 К по обобщенной теории Дебая–Хюккеля с использованием экспериментальных значений статической диэлектрической проницаемости растворов. Показано, что расчет без оптимизации параметров модели воспроизводит зависимость коэффициентов активности в ряду систем от радиуса катиона и эффект нивелирования влияния ионов калия, рубидия и цезия на коэффициенты активности в присутствии нитрат-иона. Рассмотрено влияние гидратации и ионной ассоциации на термодинамические свойства в ряду исследованных систем.

Ключевые слова: растворы электролитов, ионные пары, гидратация

DOI: 10.31857/S0044457X21070126

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы развитая нами в 2015 г. обобщенная теория Дебая–Хюккеля (ОТДХ) [1] успешно применялась при анализе взаимосвязи диэлектрических, термодинамических и структурных свойств растворов электролитов. Среди рассмотренных систем – водные растворы хлоридов [1], иодидов [2] и сульфатов [3] щелочных металлов, солей натрия [4] и алюминия [5] с различными анионами. Применение ОТДХ позволяет проводить расчет коэффициентов активности без оптимизации параметров модели, используя экспериментальные значения статической диэлектрической проницаемости (ДП) растворов, которая определяется методами диэлектрической спектроскопии [6, 7]. Поэтому при описании коэффициентов активности воды и ионов акцент делается не на количественном совпадении с экспериментальными данными, а на выявлении и анализе различных физико-химических факторов и явлений, влияющих на термодинамические и диэлектрические свойства растворов. С целью расширения круга изучаемых этим методом систем настоящая работа посвящена рассмотрению взаимосвязи ДП и коэффициентов активности в водных растворах нитратов щелочных металлов при 298 К.

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

Диэлектрические свойства растворов нитратов щелочных металлов изучались в работах [8–12]. Для расчетов были использованы данные по статической ДП [8, 9], охватывающие все пять систем. Комплексную ДП $\epsilon^*(\omega)$ растворов в этих работах определяли в интервале частот $\Delta\nu = 2.4–12$ ГГц и аппроксимировали уравнением Дебая с целью определения статической ДП путем экстраполяции к нулевой частоте. В более поздних работах [10–12] комплексную ДП измеряли в более широком частотном интервале, а для экстраполяции использовали более сложную модель – уравнение Коула–Коула. Рассчитанные значения статической ДП в этих работах оказались выше, чем данные [8, 9]. Однако в настоящей работе эти результаты не использовали, поскольку они недостаточно полные.

Для использования в расчетах коэффициентов активности ДП растворов были аппроксимированы аналитическими выражениями, приведенными в табл. 1. Для ДП чистой воды использовали значение из [13]. Как видно из табл. 1 и рис. 1, при фиксированной концентрации ДП раствора растет с увеличением радиуса катиона, что отражает

Таблица 1. Концентрационная зависимость статической диэлектрической проницаемости ϵ водных растворов нитратов щелочных металлов при 298 К по данным [8, 9], c_s — молярная концентрация соли (моль/л), $c_{s, \max}$, $m_{s, \max}$ — максимальные молярная концентрация и моляльность соли в экспериментальных данных по ϵ

Соль	Зависимость $\epsilon(c_s)$	$c_{s, \max}$, моль/л	$m_{s, \max}$, моль/кг
LiNO ₃	$\epsilon = 78.36 - 19.08c_s + 4.521c_s^{3/2}$	6	7.4
NaNO ₃	$\epsilon = 78.36 - 16.36c_s + 3.994c_s^{3/2}$	4	4.6
KNO ₃	$\epsilon = 78.36 - 14.16c_s + 4.312c_s^{3/2}$	2	2.2
RbNO ₃	$\epsilon = 78.36 - 13.68c_s + 4.392c_s^{3/2}$	1.5	1.6
CsNO ₃	$\epsilon = 78.36 - 10.82c_s + 3.141c_s^{3/2}$	1	1.1

ослабление его гидратации. Такая же закономерность наблюдается в рядах хлоридов и иодидов щелочных металлов [1, 2].

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет коэффициентов активности компонентов исследуемых растворов проводили с помощью уравнений ОТДХ, которые подробно обсуждались в предыдущих публикациях [1, 2, 4]. Напомним, что в этой модели логарифмы коэффициентов активности рассчитываются как сумма вклада кулоновских ион-ионных взаимодействий и сольватационного вклада. Первый вклад аналогичен рассматриваемому в обычной теории Дебая–Хюккеля

(с учетом размера ионов), а второй характеризует взаимодействие ионов с окружающей средой, содержащей как растворитель, так и ионы. Оба вклада учитывают концентрационную зависимость ДП раствора.

Параметры модели (расстояние наибольшего сближения ионов a и средний ионный радиус R_{\pm}) рассчитывали по формулам:

$$a = R_+ + R_-, \quad R_{\pm} = \frac{R_+ + R_-}{2},$$

где R_+ и R_- — радиусы катиона и аниона. Размеры катионов оценивали по Полингу [14], а радиус нитрат-аниона — по Маркусу [15] (табл. 2). Значения плотности растворов были взяты из справочника [16].

Таким образом, расчет коэффициентов активности проводили без оптимизации параметров модели. Результаты расчета среднеионного коэффициента активности γ_{\pm} при 298 К изображены на рис. 2 в сравнении с экспериментальными данными [17, 18]. Количественное совпадение имеет место только в области разбавленных растворов. Например, для растворов LiNO₃ отклонение превышает 1% при $m > 0.4$ моль/кг. В остальной концентрационной области рассчитанный среднеионный коэффициент активности заметно превышает экспериментальный, причем расхождение увеличивается при переходе от LiNO₃ к CsNO₃. В соответствии с выводами работы [2] это свидетельствует о наличии вклада ионной ассоциации, роль которого возрастает с увеличением радиуса катиона.

Усиление ионной ассоциации в ряду от NaNO₃ до CsNO₃ подтверждается анализом электропроводности растворов [19]. Количественное описание коэффициентов активности в растворах NaNO₃ до концентрации насыщенного раствора 10.8 моль/кг было продемонстрировано нами в работе [4] с использованием обобщения рассматриваемой модели с включением явного учета образования ионных пар. Это описание носило, однако, эмпирический и малопредсказательный характер, поскольку полученное значение константы равно-

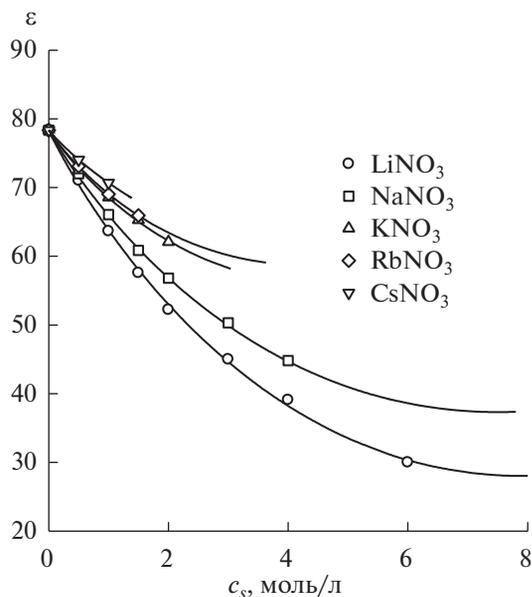


Рис. 1. Статическая диэлектрическая проницаемость водных растворов нитратов щелочных металлов при 298 К. Точки — экспериментальные данные [8, 9], линии — аппроксимация данных, c_s — молярная концентрация соли.

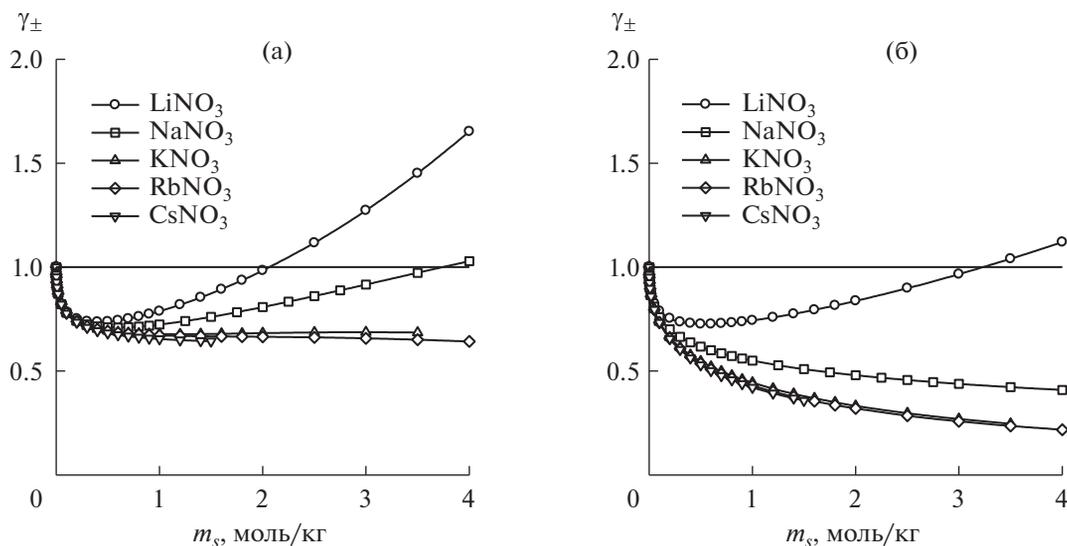


Рис. 2. Рассчитанные по обобщенной теории Дебая–Хюккеля (а) и экспериментальные [17, 18] (б) среднеионные коэффициенты активности в водных растворах нитратов щелочных металлов при 298 К, m_s – моляльность соли.

весия лишь по порядку величины соответствовало литературным данным, которые, впрочем, также характеризуются большим разбросом. Поэтому в настоящей работе мы ограничимся лишь результатами описания на основе базовой модели ОТДХ [1].

В качественном плане расчет воспроизводит правильный порядок расположения кривых коэффициентов активности для солей с разными катионами: среднеионный коэффициент активности уменьшается при переходе от LiNO_3 к CsNO_3 . Это объясняется как ослаблением вклада гидратации с увеличением радиуса катиона (что учитывается в модели), так и усилением ионной ассоциации в том же ряду. Таким образом, изменение этих двух факторов в данном ряду систем влияет на коэффициенты активности в одном направлении. В этом плане растворы нитратов щелочных металлов аналогичны растворам хлоридов и иодидов.

Таблица 2. Ионные радиусы Полинга (R_p) [14] и Маркуса (R_M) [15]

Ион	$R_p, \text{Å}$	$R_M, \text{Å}$
Li^+	0.60	0.69
Na^+	0.95	1.02
K^+	1.33	1.38
Rb^+	1.48	1.49
Cs^+	1.69	1.70
NO_3^-	–	2.00

Специфика растворов нитратов, отличающая их от растворов хлоридов и иодидов щелочных металлов, заключается в нивелирующем влиянии нитрат-аниона на коэффициенты активности в растворах ионов K^+ , Rb^+ и Cs^+ . Этот эффект воспроизводится моделью и в основном сводится к нивелирующему влиянию нитрат-аниона на ДП соответствующих растворов (рис. 1) и близости радиусов этих ионов. Второе отличие ряда нитратов (начиная с NaNO_3) состоит в тенденции среднеионного коэффициента активности к монотонно понижению с концентрацией вместо формирования минимума. Эта особенность в общем случае может быть воспроизведена, по-видимому, только с явным учетом ионной ассоциации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты расчетов коэффициентов активности воды и ионов в растворах нитратов щелочных металлов в рамках обобщенной теории Дебая–Хюккеля объясняют характер изменения коэффициентов активности в зависимости от радиуса катиона, а также отражают эффект нивелирования влияния ионов калия, рубидия и цезия на коэффициенты активности в присутствии нитрат-аниона. Найденные закономерности могут быть использованы при разработке методов прогнозирования термодинамических свойств растворов электролитов, в том числе содержащих нитрат-ионы систем [20], имеющих технологическое значение.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 19-03-00033) и в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shilov I.Yu., Lyashchenko A.K.* // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. № 31. P. 10087. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04555>
2. *Shilov I.Yu., Lyashchenko A.K.* // J. Mol. Liq. 2017. V. 240. P. 172. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.010>
3. *Shilov I.Yu., Lyashchenko A.K.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 8. P. 1240. [*Шилов И.Ю., Лященко А.К.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 8. С. 1114.] <https://doi.org/10.1134/S003602362008015X>
4. *Shilov I.Yu., Lyashchenko A.K.* // J. Solution Chem. 2019. V. 48. № 2. P. 234. <https://doi.org/10.1007/s10953-019-00860-8>
5. *Shilov I.Yu., Lyashchenko A.K.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 9. P. 1186. [*Шилов И.Ю., Лященко А.К.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 9. С. 1006.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619090213>
6. *Buchner R., Hefter G.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. № 40. P. 8984. <https://doi.org/10.1039/B906555P>
7. *Lyashchenko A., Lileev A.* // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. № 5. P. 2008. <https://doi.org/10.1021/jc900961m>
8. *Barthel J., Schmithals F., Behret H.* // Z. Phys. Chem. N. F. 1970. B. 71. № 1–3. S. 115. https://doi.org/10.1524/zpch.1970.71.1_3.115
9. *Barthel J., Buchner R., Münsterer M.* Electrolyte data collection. Pt. 2: Dielectric properties of water and aqueous electrolyte solutions. Frankfurt am Main: Dechema, Chemistry Data Series. 1995. V. XII. Pt. 2. 365 p.
10. *Filimonova Z.A., Lileev A.S., Lyashchenko A.K.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2002. V. 47. № 12. P. 1890. [*Филимонова З.А., Лилеев А.С., Лященко А.К.* // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 12. С. 2055.]
11. *Lileev A.S., Filimonova Z.A., Lyashchenko A.K.* // J. Mol. Liq. 2003. V. 103–104. P. 299. [https://doi.org/10.1016/S0167-7322\(02\)00148-4](https://doi.org/10.1016/S0167-7322(02)00148-4)
12. *Wachter W., Kunz W., Buchner R., Hefter G.* // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. № 39. P. 8675. <https://doi.org/10.1021/jp053299m>
13. *Kaatz U.* // J. Chem. Eng. Data. 1989. V. 34. № 4. P. 371. <https://doi.org/10.1021/jc00058a001>
14. *Pauling L.* // J. Am. Chem. Soc. 1927. V. 49. № 3. P. 765. <https://doi.org/10.1021/ja01402a019>
15. *Marcus Y.* Ions in Solution and their Solvation. New Jersey: Wiley, Hoboken, 2015.
16. *Зайцев И.Д., Асеев Г.Г.* Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. М.: Химия, 1988. 416 с.
17. *Hamer W.J., Wu Y.-C.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1972. V. 1. № 4. P. 1047. <https://doi.org/10.1063/1.3253108>
18. *Wu Y.C., Hamer W.J.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1980. V. 9. № 2. P. 513. <https://doi.org/10.1063/1.555621>
19. *Justice M.-C., Bury R., Justice J.-C.* // Electrochim. Acta. 1971. V. 16. № 6. P. 687. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(71\)85037-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(71)85037-5)
20. *Malyutin A.S., Kovalenko N.A., Uspenskaya I.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 5. P. 781. [*Малютин А.С., Коваленко Н.А., Успенская И.А.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 5. С. 711.] <https://doi.org/10.1134/S0036023620050149>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.161+546.41+546.05

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ФТОРИДА КАЛЬЦИЯ
В МИКРОРЕАКТОРЕ С ИНТЕНСИВНО ЗАКРУЧЕННЫМИ ПОТОКАМИ

© 2021 г. Р. Ш. Абиев^{a, b}, А. В. Здравков^a, Ю. С. Кудряшова^a, А. А. Александров^{c, d},
С. В. Кузнецов^c, П. П. Федоров^{c, *}

^aИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^bСанкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),
Московский пр-т, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

^cИнститут общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

^dИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.02.2021 г.

После доработки 03.03.2021 г.

Принята к публикации 05.03.2021 г.

Порошки фторида кальция синтезированы в результате химической реакции растворов нитрата кальция ($C_{Ca(NO_3)_2} = 0.3846$ моль/л) и фторида калия ($C_{KF} = 0.7692$ моль/л) в реакторе с интенсивно закрученными потоками при расходе растворов реагентов 2.1–3.2 л/мин. Получены коллоидные растворы, при оседании которых выделены порошки CaF_2 со средним размером областей когерентного рассеяния ~40 нм. Частицы лишены кристаллографической огранки. Увеличение скорости расхода растворов реагентов препятствует образованию агломератов и способствует улучшению гранулометрической однородности порошка.

Ключевые слова: фторид кальция, флюорит, осаждение, микросмешение

DOI: 10.31857/S0044457X21070023

ВВЕДЕНИЕ

Фторид кальция CaF_2 (флюорит) – ионное соединение, диэлектрик с большой шириной запрещенной зоны – кристаллизуется в гранцентрированной кубической решетке (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Кристаллы CaF_2 , прозрачные в УФ-, видимом и ИК-диапазонах, являются материалами фотоники [1]. Флюорит широко распространен в природе, где образуется в результате гидротермальных процессов или химических реакций с участием осадочных пород [2, 3]. Порошки фторида кальция, легированные ионами редкоземельных элементов, являются люминофорами [4–12] и используются как прекурсоры оптической керамики [13–20].

Для синтеза порошков флюорита применяют различные методы, в том числе осаждение из водных [21–23] и неводных [5–7] растворов, гидро [9, 10, 23] и сольвотермальный синтез [32], синтез из растворов в расплаве [24–27], золь-гель [4], синтез в обращенных мицеллах [14], синтез с использованием ионных жидкостей [26], термическое разложение прекурсоров [28] и др. Методы мягкой химии имеют преимущества с точки зрения чистоты продукта и дешевизны. При синтезе

осаждением из водных растворов путем химических реакций использовали различные фторирующие агенты: растворы фтороводородной кислоты [14, 15, 21, 22], фторидов натрия [24], калия [16–20], аммония [23, 31]. Флюорит – модельный объект для изучения процессов кристаллизации [29], в том числе из водных растворов [30–35].

При синтезе нанопорошков, в том числе нанофторидов, на первых поисковых стадиях исследования аппаратному оформлению процесса уделяется недостаточно внимания. Основные усилия направлены на выяснение функциональных характеристик получаемых образцов. При этом существенную роль играют проблемы воспроизводимости результатов. Имеют место различные наноразмерные эффекты, например, влияние формы частиц. Выявлено существенное влияние размерного фактора и, соответственно, распределения частиц по размерам на эффективность люминесценции [36, 37]. Эта проблема остро встает при сравнении данных по эффективности люминесценции [38]. При масштабировании процессов с учетом необходимости воспроизводимости характеристик продукта аппаратный фактор выходит на первый план.

Влияние корректности условий процессов смещения, в особенности микросмещения, на качество синтезируемых материалов до сих пор остается недостаточно оцененным в процессах растворной химии. Вместе с тем организация таких условий, которые позволяют распределить реагирующие вещества на молекулярном или ионном уровне с необходимой степенью равномерности их распределения в микрообъемах, является очевидной предпосылкой для получения наноразмерных частиц с заданными характеристиками. Ранее экспериментально была доказана возможность синтеза наноразмерных частиц сложных оксидов [39–43] в микрореакторах со сталкивающимися струями.

Различают три уровня перемешивания: макро-, мезо- и микроперемешивание [44–46]. Макроперемешивание соответствует масштабу аппарата в целом. Оно определяет условия переноса вещества крупномасштабной конвекцией по всему объему течения в реакторе, т.е. средней скоростью движения макрообъемов. Основной характеристикой макроперемешивания является кривая распределения времени пребывания. Время пребывания характеризует продолжительность нахождения макрообъемов жидкости от точки ввода в аппарат до точки вывода из него. Во то же время именно такое движение отвечает за перенос макрообъемов жидкости от зон без перемешивания к зонам с высокой скоростью диссипации энергии. Именно скорость диссипации энергии (ϵ) принято использовать в качестве универсальной интегральной характеристики, влияющей на качество смещения на всех трех уровнях, поскольку она отражает плотность трансформации кинетической энергии в единице объема.

Мезоперемешивание имеет место на промежуточном уровне и отвечает за крупномасштабный турбулентный перенос между вводимым в аппарат энергонесущим потоком (например, в виде вихря, сформированного мешалкой) и окружающей его средой. В качестве количественных характеристик мезоперемешивания используют кинетическую энергию турбулентности, масштаб длины турбулентных флуктуаций.

Микроперемешивание – финальный, самый тонкий этап перемешивания в аппаратах – состоит из вязко-конвективной деформации элементов жидкости и ускоряет распад агрегатов жидкости вплоть до диффузионного масштаба. Микроперемешивание включает вовлечение (англ. “engulfment”) и деформацию вихрей колмогоровского масштаба λ_k [45, 47] и является лимитирующим процессом в уменьшении локальных градиентов концентрации. Его количественной характеристикой является время микросмещения τ_m , связанное со скоростью диссипации энергии ϵ (Вт/кг).

Обычно даже в лабораторном оборудовании реализуется только макро- и, в лучшем случае, мезосмещение, тогда как микросмещению практически не уделяется должного внимания.

Авторы [48], проанализировав экспериментальные данные по пяти типам микрореакторов, выявили, что время микросмещения слабо зависит от геометрии изученных аппаратов и в целом подчиняется зависимости:

$$\tau_m = 0.15\epsilon^{-0.45}, \quad (1)$$

а для микросмещения водных растворов в микроканалах диаметром от 50 мкм до 1 мм, исходя из диффузионно-сдвигового механизма микросмещения [45, 47], получена теоретическая зависимость:

$$\tau_m = 0.0075\epsilon^{-0.5}. \quad (2)$$

В формулах (1) и (2) ϵ задают в Вт/кг, а время микросмещения τ_m имеет размерность в секундах.

Разработанный нами микрореактор с закрученными потоками растворов реагентов [49] (далее микро-ВСА, т.е. микромасштабный вихревой струйный аппарат) обладает следующими особенностями:

- 1) создание мощного закрученного потока в ограниченном малом объеме (~0.2 мл), где диссипируется основное количество энергии, приводит к увеличению ϵ ;
- 2) высокая производительность аппарата;
- 3) возможность тонкой индивидуальной регулировки расхода растворов, подаваемых в зону реакции дополнительных компонентов (например, при допировании, при получении композиционных материалов и т.п.);
- 4) позволяет реализовывать время микросмещения порядка 0.01 с [50].

Цель настоящей работы – получение порошков фторида кальция химической реакцией осаждения в микрореакторе с закрученными потоками растворов реагентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На рис. 1а изображена схема реактора микро-ВСА [49]. Микро-ВСА содержит корпус (1), в общем случае два и более патрубков (2) для подачи исходных компонентов и патрубков (3) для отвода продуктов. Корпус имеет форму цилиндра (4) с крышкой (5), переходящего в конический конфузор (6) с горловиной (7) в узкой части конфузора и последующим коническим расширением в виде диффузора (8) с выходом в виде патрубка (3) для отвода продуктов. Один из патрубков (2а) установлен в крышке (5) соосно корпусу (1), а остальные патрубки (2б) – тангенциально на цилиндрической части корпуса. В рассматриваемом случае

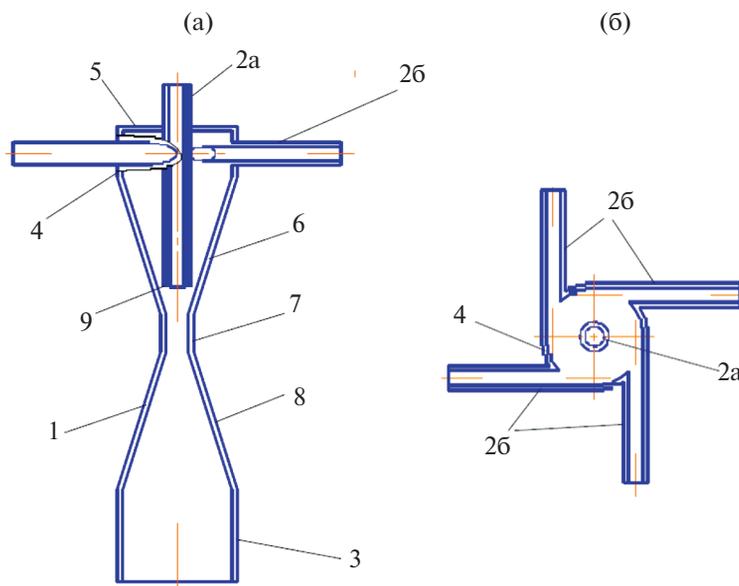


Рис. 1. Схема реактора микро-ВСА [49]: а – продольный разрез, б – поперечный разрез по плоскости размещения тангенциальных патрубков. 1 – корпус; 2 – патрубки для подачи исходных компонентов; 3 – патрубок для отвода продуктов; 4 – цилиндр; 5 – крышка; 6 – конфузор; 7 – горловина; 8 – диффузор; 9 – сопло.

использовали два патрубка (26). Конец патрубка (2a) выполнен в виде сопла (9), которое может иметь сужающуюся по направлению к горловине (7) коническую форму.

Для проведения синтеза был изготовлен микро-ВСА в виде цельного изделия из стекла пирекс толщиной 1.5–2 мм. Характерные размеры аппарата: диаметр широкой части корпуса 20 мм, диаметр узкой части (горловины) 4 мм, диаметры тангенциальных патрубков 4 мм. Угол при вершине конфузора 40°.

Растворы исходных сред подают насосами из емкостей в патрубки (26) с заданными расходами. При этом суммарный расход подаваемых растворов должен быть достаточным для обеспечения высокой скорости закрутки потока в зоне горловины (7) (окружная скорость порядка 15–25 м/с). При подаче растворов исходных сред в тангенциальные патрубки потоки закручиваются, подходя к горловине с разными или одинаковыми скоростями, так что в зоне горловины возникает мощное сдвиговое поле.

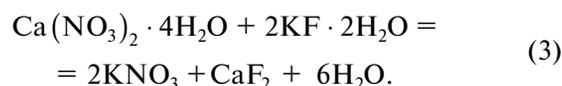
В зоне горловины происходит чрезвычайно интенсивное перемешивание всех подаваемых компонентов, обусловленное, во-первых, высоким уровнем скоростей (осевых и тангенциальных) в этой зоне, во-вторых, индуцированным высокими скоростями мощным сдвиговым полем.

В данной работе была использована модификация микро-ВСА, представленного на рис. 1 (в настоящее время находится на стадии патентования), в которой потоки двух смешиваемых рас-

творов организованы таким образом, чтобы векторы окружной скорости этих потоков в камере смешения были направлены в противоположные стороны, что позволяет дополнительно интенсифицировать микросмешение.

Для синтеза фторида кальция использовали следующие реагенты: нитрат кальция четырехводный (ч.), фторид калия двухводный (ч.), дистиллированную воду. Концентрация исходных растворов составляла: $C_{KF} = 0.7692$ моль/л и $C_{Ca(NO_3)_2} = 0.3846$ моль/л. Была проведена серия опытов в микро-ВСА с вариацией расходов реагентов (2.1, 2.6 и 3.2 л/мин), “голова” и “хвост” растворов сливались в отдельную емкость. Синтез проводили при комнатной температуре.

Процесс синтеза можно описать следующим уравнением:



Полученные порошки исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). РФА проводили на дифрактометре D8 Bruker Advance (CuK_{α} -излучение). Обработку полученных порошковых дифрактограмм осуществляли с использованием программного обеспечения DifWin и Powder 2.0 ($\Delta Q < 10$). Расчет размеров областей когерентного рассеяния (ОКР, D) выполняли для отражения (111) по формуле Селякова–Шеррера:

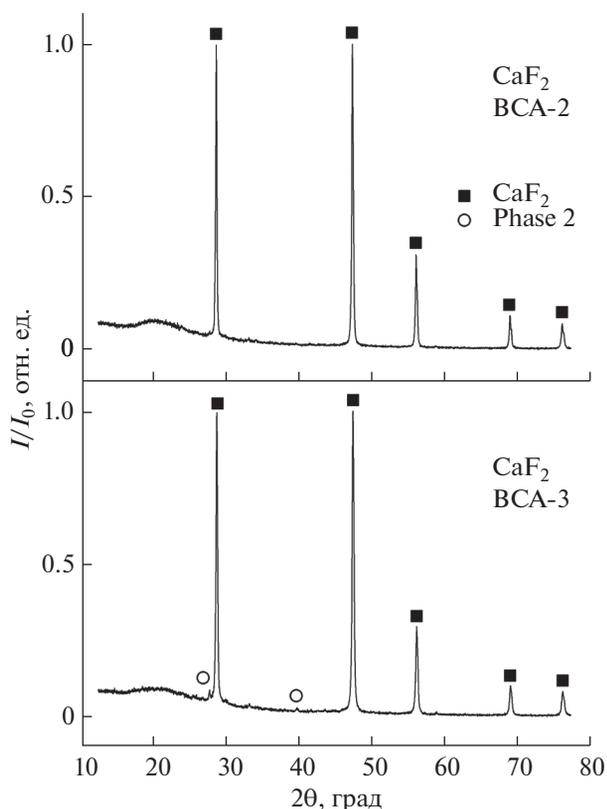


Рис. 2. Рентгенограммы образцов ВСА-2 и ВСА-3. Вторая фаза – KNO_3 .

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (4)$$

где коэффициент K принят равным 0.9, β – полуширина пика на середине высоты (FWHM), θ – угол дифракции, λ – длина волны рентгеновского излучения, равная 1.5406 Å. Размер частиц и морфологию образцов изучали с помощью РЭМ на электронном растровом микроскопе Carl Zeiss NVision 40 (Германия) с микрозондовым анализатором Oxford Instruments XMAX (Великобритания, 80 мм²) для рентгеноспектрального микроанализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При расходе 3.2 л/мин сразу был получен мутный раствор, при понижении величины расхода помутнение раствора происходило постепенно, уже после реакции в приемной колбе, обычно в течение 15 мин. Осадок промывали методом декантации (на воронке Бюхнера осадок проходил сквозь фильтр “зеленая лента” с порами 3–5 мкм).

Рентгенограммы порошка приведены на рис. 2, микрофотографии – на рис. 3. Обозначение образцов ВСА-1, ВСА-2 и ВСА-3 соответствует режимам расхода реагентов 2.1, 2.6 и 3.2 л/мин.

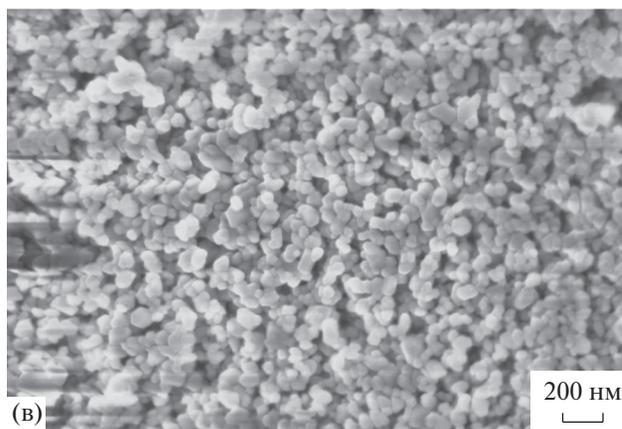
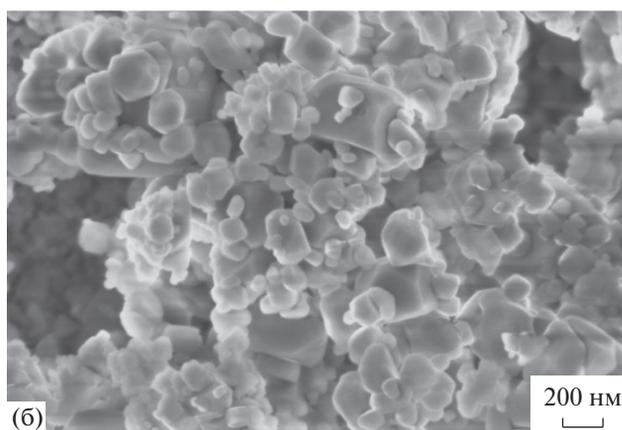
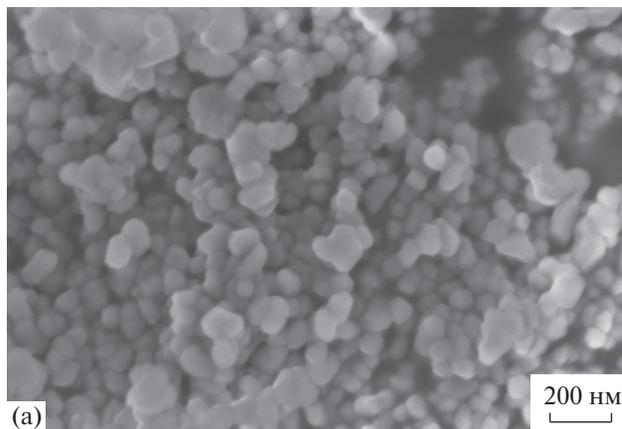


Рис. 3. Микрофотографии порошков CaF_2 , образцы ВСА-1 (а), ВСА-2 (б), ВСА-3 (в).

По данным РФА (рис. 2), во всех случаях получался фторид кальция. Незначительная примесь нитрата калия связана с недостаточной отмывкой образцов. Параметры решетки образцов $a = 5.4650(2)$ Å для образца ВСА-2 и $a = 5.4603(4)$ Å для образца ВСА-3 соответствуют параметру решетки CaF_2 $a = 5.463$ Å (JCPDS # 35-0816). Средний размер областей когерентного рассеяния D для образцов ВСА-2 и ВСА-3 составил 46 и 37 нм.

Данные РЭМ (рис. 3) указывают на то, что увеличение скорости подачи реагентов приводит к повышению однородности порошка и некоторому уменьшению размера частиц. Наиболее узкое распределение частиц по размерам наблюдается на микрофотографии образца CaF_2 ВСА-3 (рис. 3в). Размеры частиц составляют 40–80 нм. В образце CaF_2 ВСА-2 (рис. 3б) наблюдается бимодальное распределение частиц, размеры “мелкой” фракции составляют 60–120 нм, более крупные частицы имеют размеры около 400–600 нм. Сопоставляя эту картину с расчетом ОКР, можно сделать вывод, что частицы, особенно крупные, являются агломератами. Размеры частиц образца CaF_2 ВСА-1, определенные по микрофотографии (рис. 3а), составляют 40–120 нм.

Заметим, что частицы флюорита, полученные в результате синтезов, лишены огранки. Это относится не только к крупным и средним агломератам, но и к наночастицам, размеры которых соответствуют рассчитанной величине ОКР, равной ~40 нм (рис. 3).

Отсутствие огранки при низкой температуре синтеза — это признак процессов, далеких от равновесия, а именно — признак неклассического механизма роста кристаллов путем агломерации наночастиц [51].

Заметим, что в системе $\text{KF}-\text{CaF}_2$ отмечено образование конгруэнтно-плавящегося соединения KCaF_3 [52, 53]. Однако в наших экспериментах образование такой фазы не зафиксировано, как и в многочисленных экспериментах других исследователей по низкотемпературным синтезам флюорита с использованием фторида калия в качестве фторирующего агента [16–20]. Возможно, это соединение устойчиво только в некотором температурном интервале аналогично фазе NaLaF_4 [54].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, использование микрореактора позволило получить порошки фторида кальция со средним размером областей когерентного рассеяния ~40 нм. Увеличение скорости расхода реагентов препятствует образованию агломератов и способствует улучшению гранулометрической однородности порошка.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа частично выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 0097-2019-0017), а также частично поддержана грантом РФФИ 18-29-12050-МК. Исследования проводили на оборудовании ЦКП ИОФ РАН и ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юшкин Н.П., Волкова Н.В., Маркова Г.А. Оптический флюорит. М.: Наука, 1983. 134 с.
2. Grayson J.F. // *Micropaleontology*. 1956. V. 2. № 1. P. 71.
<https://doi.org/10.2307/1484493>
3. Щербань И.П. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 178. № 1. С. 209.
4. Fedorov P.P., Luginina A.A., Kuznetsov S.V., Osiko V.V. // *J. Fluorine Chem.* 2011. V. 132. № 12. P. 1012.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.06.025>
5. Wang F., Fan X., Pi D., Wang M. // *Solid State Commun.* 2005. V. 133. P. 775.
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.01.014>
6. Labeguerie J., Gredin P., Mortier M.A. et al. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2006. V. 632. P. 1538.
<https://doi.org/10.1002/zaac.200600074>
7. Feldmann C., Roming M., Trampert K. // *Small*. 2006. V. 2. P. 1248.
<https://doi.org/10.1002/smll.200600140>
8. Wang G., Peng Q., Li Y. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 14200.
9. Zhang C., Li C., Peng C. et al. // *Chem. Eur. J.* 2010. V. 16. P. 5672.
10. Hou S., Zou Y., Yu X. et al. // *CrystEngComm*. 2011. V. 13. P. 835.
<https://doi.org/10.1039/C0CE00396D>
11. Kuznetsov S.V., Nizamutdinov A.S., Mayakova M.N. et al. // *J. Fluor. Chem.* 2019. V. 222–223. P. 46.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.04.010>
12. Александров А.А., Маякова М.Н., Воронов В.В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2020. Т. 22. № 1. С. 3. [Alexandrov A.A., Mayakova M.N., Voronov V.V. et al. // *Condensed Matter and Interphases*. 2020. V. 22. P. 3.
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2524>]
13. Кузнецов С.В., Александров А.А., Федоров П.П. // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 6.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21060075>
14. Bensalah A., Mortier M., Patriarche G. et al. // *J. Solid State Chem.* 2006. V. 179. P. 2621.
15. Sarthou J., Aballea P., Patriarche G. et al. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2016. V. 99. № 6. P. 1992.
16. Li W., Huang H., Mei B. et al. // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 11. P. 19530.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.003>
17. Liu Z., Jia M., Yi G. et al. // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 646. P. 760.
18. Wan Z., Li W., Mei B. et al. // *J. Lumin.* 2020. V. 223. P. 117188.
19. Yang Yu, Li W., Mei B. et al. // *J. Lumin.* 2019. V. 213. P. 504.
20. Zhou Z., Li W., Song J. et al. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. V. 39. P. 2446.
21. Кузнецов С.В., Яроцкая И.В., Федоров П.П. и др. // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 3. С. 364.

- [Kouznetsov S.V., Yarotskya I.V., Fedorov P.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. P. 315. <https://doi.org/10.1134/S0036023607030035>]
22. Федоров П.П., Кузнецов С.В., Маякова М.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 10. С. 1604. [Fedorov P.P., Kuznetsov S.V., Mayakova M.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 10. P. 1525. <https://doi.org/10.1134/S003602361110007X>]
 23. Pandurangappa, Lakshminarappa B.N., Nagabhushana B.M. // J. Alloys Compd. 2010. V. 489. № 3. P. 592.
 24. Федоров П.П., Маякова М.Н., Кузнецов С.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 11. С. 1529. [Fedorov P.P., Mayakova M.N., Kuznetsov S.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 11. P. 1472.] <https://doi.org/10.7868/S0044457X16110052>
 25. Fedorov P.P., Mayakova M.N., Alexandrov A.A. et al. // Inorganics. 2018. V. 6. № 2. P. 38. <https://doi.org/10.3390/inorganics6020038>
 26. Fedorov P.P., Alexandrov A.A. // J. Fluorine Chem. 2019. V. 227. P. 109374. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.109374>
 27. Пройдакова В.Ю., Александров А.А., Воронов В.В., Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 6. С. 764. [Proydakova V.Yu., Alexandrov A.A., Voronov V.V., Fedorov P.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 6. P. 834. <https://doi.org/10.1134/S0036023620060169> <https://doi.org/10.31857/S0044457X20060161>]
 28. Глазунова Т.Ю., Болталин А.И., Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 7. С. 1061. [Glazunova T.Yu., Boltalin A.I., Fedorov P.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. № 7. P. 983. <https://doi.org/10.1134/S0036023606070011>]
 29. Гликин А.Э. Полиминерально-метасоматический кристаллогенез. СПб.: Нева, 2004. 318 с.
 30. Вильке К.-Т. Выращивание кристаллов. Л.: Недра, 1977. 600 с.
 31. Мелихов И.В., Комаров В.Ф., Козел Ю.А. // Коллоид. журн. 1988. Т. 50. № 4. С. 690.
 32. Mao Y., Zhang F., Wong S.S. // Adv. Mater. 2006. V. 18. P. 1895.
 33. Wang L., Wang B., Wang X., Liu W. // Tribology Inter. 2007. V. 40. P. 1179.
 34. Zhang X., Quan Z., Yang J. et al. // Nanotechnology. 2008. V. 19. Art. 075603.
 35. Mashiach R., Weissman H., Avram L. et al. // Nature Comm. 2021. V. 12. P. 229. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20512-6>
 36. Demkiv T., Chylil M., Vistovskyy V. et al. // J. Lumin. 2017. V. 190. P. 10.
 37. Vistovskyy V.V., Zhyshkovych A.V., Halyatkin O.O. et al. // J. Appl. Phys. 2014. V. 116. Art. 054308. <https://doi.org/10.1063/1.4892112>
 38. Kuznetsov S., Ermakova Yu., Voronov V. et al. // J. Math. Chem. C. 2018. V. 6. № 3. P. 598. <https://doi.org/10.1039/c7tc04913g>
 39. Proskurina O.V., Abiev R.S., Danilovich D.P. et al. // Chem. Eng. Process: Process Int. 2019. V. 143. P. 107598. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107598>
 40. Здравков А.В., Кудряшова Ю.С., Абиев Р.Ш. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. № 9. С. 1422. <https://doi.org/10.31857/S0044460X20090140>
 41. Здравков А.В., Кудряшова Ю.С., Уголков В.Л., Абиев Р.Ш. // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 4. С. 427.
 42. Албади Я., Сироткин А.А., Семенов В.Г. и др. // Изв. АН. Сер. химическая. 2020. № 7. С. 1290.
 43. Proskurina O.V., Sivtsov E.V., Enikeeva M.O. et al. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2019. V. 10. № 2. P. 206. <https://doi.org/10.17586/222080542019102206214>
 44. Bałdyga J., Bourne J.R. Encyclopedia of Fluid Mechanics / Ed. Chermisinoff N.P. Houston: Gulf Publishing Company, 1986. V. 1. 145 p.
 45. Bałdyga J., Bourne J.R. Turbulent Mixing and Chemical Reactions. Chichester: Wiley, 1999.
 46. Ghanem A., Lemend T., Della Valle D., Peerhosaini H. // Chem. Eng. Res. & Des. 2014. V. 92. P. 205.
 47. Абиев Р.Ш. // Теор. основы хим. технологии. 2020. Т. 54. № 6. С. 668. <https://doi.org/10.31857/S0040357120060019>
 48. Falk L., Commenge J.-M. // Chem. Eng. Sci. 2010. V. 65. P. 405.
 49. Абиев Р.Ш. Микрореактор с закрученными потоками растворов реагентов. Пат. РФ № 2736287. // Б.И. 32. 2020. Заявка № 2019135251.01.11.2019.
 50. Abiev R.Sh., Sirotkin A.A. // Fluids. 2020. V. 5. № 4. P. 179. <https://doi.org/10.3390/fluids5040179>
 51. Федоров П.П., Осико В.В. // Докл. АН. 2019. Т. 488. № 3. С. 253. [Fedorov P.P., Osiko V.V. // Dokl. Phys. 2019. V. 64. P. 353. <https://doi.org/10.1134/S1028335819090076> <https://doi.org/10.31857/S0869-56524883253-255>]
 52. Thoma R.E. Advances in Molten Salt Chemistry / Eds. Braunstein J., Mamantov G., Smith G.P. N.Y.–London: Plenum Press, 1975. V. 3. P. 275.
 53. Ludekens W.L.W., Welch A.J.E. // Acta Crystallogr. 1952. V. 5. P. 841.
 54. Kuznetsov S.V., Ovsyannikova A.A., Tupitsyna E.A. et al. // J. Fluor. Chem. 2014. V. 161. P. 95. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2014.02.011>