ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 9, № 4 (2008) С. 798-803

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 9, № 4 (2008) P. 798-803

УДК 538.958:546/546.221.1

ISSN 1729-4428

В.Ф. Зінченко[1], О.В. Стамікосто[1], І.В. Стоянова[1], Н.М. Бєлявіна[2], Н.М. Компаніченко[3]

Взаємодія у системах LnF3 (Ln-La, Sm, Dy)-SrS

[1]Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, 86 Люстдорфська дорога, 65080, Одеса, Україна, тел: 80-487-662398; Fax: 80-487-659602,e-mail: vfzinchenko@ukr.net
[2]Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, 64, вул. Володимирська, 01003, Київ, Україна, тел: 80-442-662335; Fax: 80-442-208285,e-mail: belmar@mail.univ.kiev.ua
[3]Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, проспект Палладіна, 32/34, 03680, Київ-142, Україна, тел.:(8044)-424-34-61, Fax: (8044)-424-35-70; e-mail: omelchuk@ionc.kar.net

Встановлено склад продуктів взаємодії у системах LnF_3 (Ln-La,Sm,Dy)-SrS, основними серед яких є SrF_2 та тверді розчини на його основі. Виявлено суттєвий гіпсохромний зсув піків 4f-4f електронних переходів у досліджуваних системах порівняно із системами LnF_3-Ln_2S_3. Обговорюються можливі механізми взаємодії між компонентами систем.

Ключові слова: сульфофториди лантанідів, обмінні реакції, тверді розчини, спектри дифузного відбиття.

Стаття поступила до редакції 16.01.2008; прийнята до друку 15.09.2008.

Вступ

Сульфофториди лантанідів загального складу LnSF (Ln-Y, La-Lu) досить детально описано авторами в монографії [1]. Нещодавно [2] виявлено також сполуку Yb3S2F4, що містить Yb у двох ступенях окиснення. Аналогічного складу сполуки виявлено нами при вивчені взаємодії у системах LnF3--Ln2S3 [3,4], Ba F2 - LnF3- Ln2S3 та EuF2 (EuS)-LnF3- Ln2S3 [5]. Встановлено, що вміст т.з. “аномальних” фаз Ln3S2F4 суттєво зростає при термообробці у сольових розтопах [6]. У значній кількості згаданих систем встановлено перебіг обмінних реакцій між фторидами та сульфідами різних лантанідів. Тому видавалося цікавим встановити можливість такого роду взаємодії між фторидами лантанідів та сульфідом лужноземельного металу, зокрема SrS

I. Експериментальна частина

Сульфід стронцію синтезовано шляхом тривалого обпалу карбонату стронцію з сіркою при поступовому нагріванні суміші до 900-950°C за реакцією [7]:

$$2SrCO_3 + 3S \xrightarrow{t} 2SrS + 2CO_2 \uparrow + SO_2 \uparrow \quad (1)$$

Синтезований продукт через гігроскопічність зберігали у запарафінованій посудині. Зважування потрібної кількості SrS з тих же причин проводили у герметичному бюксі, до якого потім додавали наважку фториду лантаніду. З поміж останніх обрано LaF_3, SmF_3 та DyF_3, тобто фториди лантанідів, розташованих у різних частинах лантанідного ряду.

Сульфід стронцію та фториди лантанідів брали у еквівалентному співвідношенні, при якому є можливою обмінна реакція з утворенням сульфофториду за схемою:

$$SrS + LnF_3 \xrightarrow{t} SrF_2 + LnSF \quad (2)$$

На жаль, дотепер відсутні термодинамічні дані щодо сульфофторидів лантанідів, і тому нами було проведено термодинамічну оцінку дещо іншої реакції, а саме:

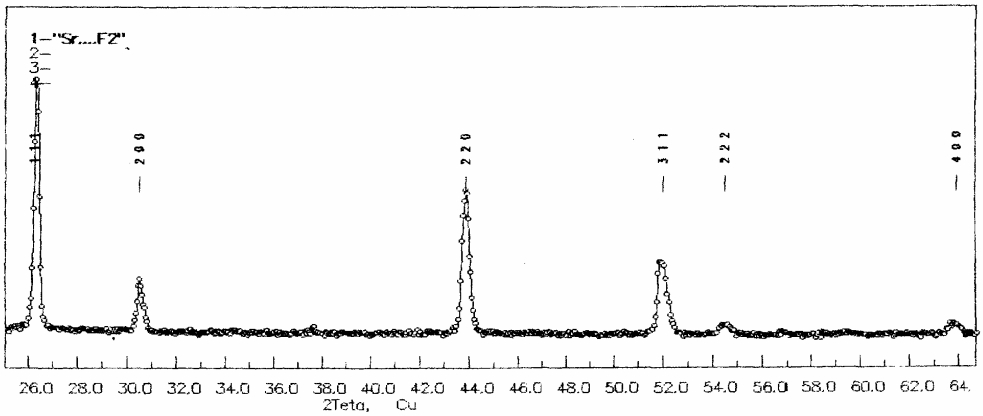
$$2/3LnF_3 + SrS \xrightarrow{t} 1/3Ln_2S_3 + SrF_2 \quad . \quad (3)$$

Таблиця 1

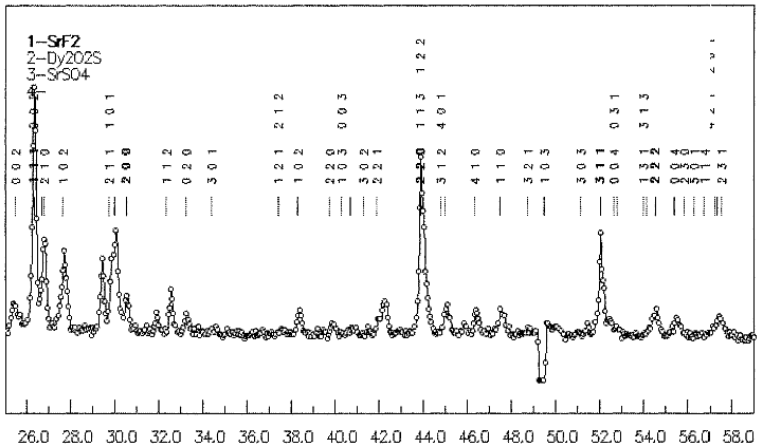
Стандартна ентальпія реакцій обміну

Рівняння реакції	$-\Delta H^{\circ}_{298}$, кДж/моль
$2/3LaF_3 + SrS \xrightarrow{t} 1/3La_2S_3 + SrF_2$.	97
$2/3SmF_3 + SrS \xrightarrow{t} 1/3Sm_2S_3 + SrF_2$.	58
$2/3DyF_3 + SrS \xrightarrow{t} 1/3Dy_2S_3 + SrF_2$.	43

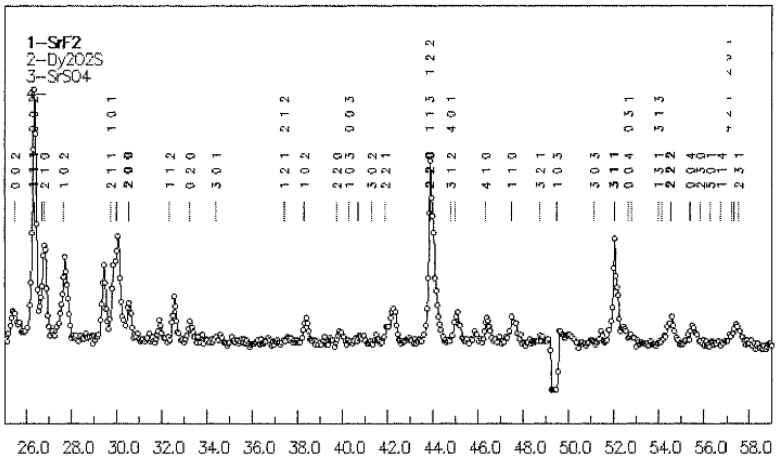
Термодинамічні параметри компонентів узято з [8,9]. З наведених у табл. 1 даних випливає, що всі реакції є принципово можливими (цьому сприятиме й наступне утворення сульфофторидів), хоча їх ймовірність суттєво зменшується у ряді La – Sm - Dy.



а)



б)



в)

Рис. 1. Дифрактограми зразків систем: а- SrS-LaF_3 ,б- SrS-SmF_3, в- SrS-DyF_3

Слід зазначити, що у випадку SmF_3 не можна виключити також утворення й певної кількості SmF_2 за рахунок іншої реакції:

$$2SmF_3 + SrS \xrightarrow{t} 2SmF_2 + SrF_2 + S \uparrow . \qquad (4)$$

Цій реакції, безумовно, має сприяти висока температура, а також утворення твердого розчину між продуктами реакції.

Суміш реагентів пресували у таблетки, вміщували у скловуглецевий тигель та прожарювали їх у інертній атмосфері (He) при 700°C (у випадку DyF_3 також ще й при 1000°C) протягом 2 год. Одержані продукти після охолодження розтирали та ідентифікували методами РФА та спектроскопі дифузного відбиття (СДВ). Методи ідентифікації детально описано у роботах [3-5].

II. Результати експерименту

З рис. 1 випливає, що найпростіший вигляд має дифрактограма системи LaF_3- SrS, на якій наявні лише піки, що відповідають кубічній фазі SrF_2 (з дещо викривленими параметрами). Дифрактограми систем SmF_3 – SrS та DyF_3-SrS мають значно

Таблиця 2

Фазовий склад продуктів термообробки систем LnF_3 – SrS (вміст фаз зменшується з верху донизу)

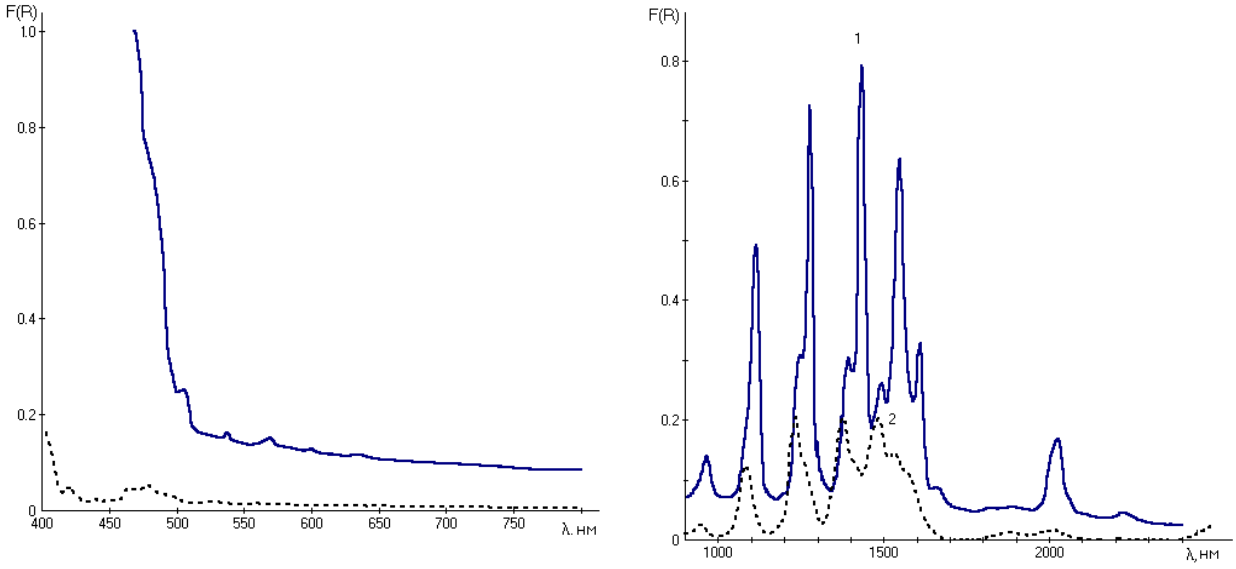
Ln	Система та умови термообробки	Фазовий склад(параметри граток, Å)
La	$LaF_3 - SrS$ (700°C)	SrF_2, куб. $LaOF$,куб. домішки LaS_{1+x} (0,5<x<1)
Sm	$SmF_3 - SrS$ (700°C)	SrF_2, куб. (a=5,7876)
Dy	$DyF_3 - SrS$ (700°C)	SrF_2, куб. (a=5,8007) Dy_2O_2S , гекс. (a=b=5,8052,c=6,5991) SrS , куб. DyF_3, ромб. x-фаза
	$DyF_3 - SrS$ (1000°C)	SrF_2, куб. $DyOF$,ромбоедр. Домішки DyS, куб.

Таблиця 3

Положення найголовніших піків (нм) у спектрах дифузного відбиття зразків систем LnF_3 – SrS (для порівняння наведено дані для LnSF)

Ln	Системи та умови термообробки		
Sm	$SmF_3 - Sm_2S_3$ (700°C)	$SmF_3 - SrS$ (700°C)	
	2014 1602 1542 1466 1427 1271 1106 959 569 536 507	2015 1525 1474 1372 1227 1077 478 401 208	
Dy	$DyF_3 - Dy_2S_3$ (700°C)	$DyF_3 - SrS$ (700°C)	$DyF_3 - SrS$ (1000°C)
	2216 1752 1714 1321 1301 1115 920 815 768	1705 1312 1113 911 817 803 761 452 429 387 356 275 254 236 229 206	1685 1301 1235 1118 1088 897 807 752 455 449 385 351 295 260 203

складніший характер, що свідчить про наявність декількох фаз, можливо, й кубічної структури. Дійсно, як дані РФА розрахунки (табл. 2), перша з згаданих систем складається переважно з фази SrF_2, а як домішки присутні фази LaOF та LaS_{1+x} (кубічної структури). Що стосується другої та третьої з систем,



а) б)

Рис. 2. Спектри дифузного відбиття зразків систем у видимому (а) та ІЧ(б) діапазонах спектру:1 - Sm_2S_3-SmF_3, 2- SrS-SmF_3

вони також містять фазу SrF_2, але додатково – також й інші фази. У випадку системи DyF_3 – SrS їх вдалося ідентифікувати. З наведених у табл. 2 даних випливає, що їх склад суттєво залежить від температури термообробки: так продукти термообробки при нижчій температурі містять в якості домішок оксосульфідну фазу та фази вихідних реактивів, натомість домішковою фазою у продуктах високотемпературної обробки є оксофторид диспрозію.

Дані СДВ (рис. 2,3) підтверджують факт взаємодії у системах SmF_3 – SrS та DyF_3 – SrS (спектри ДВ для системи LaF_3 – SrS не подано через їх незначну інформативність).На рисунках, поряд з кривими досліджуваних систем, наведено спектри ДВ систем, в яких основні фази є сульфофториди лантанідів (переважно, складу LnSF, а також домішки фаз $Ln_3S_2F_4$). Порівняно з системою SmF_3 – Sm_2S_3, спектральні криві 4f-4f електронних переходів у системі SmF_3 – SrS є суттєво згладженими, зі значно нижчою інтенсивністю піків, деякі з яких зливаються у суцільні смуги, а то й – зникають взагалі. Положення піків і смуг також дещо змінюється, з переважним зсувом у бік менших довжин хвиль. Це є очевидним свідоцтвом на користь зникнення значної частини зв'язків Sm(III) – F. Аналогічні зміни, порівняно із системою DyF_3 – Dy_2S_3, відбуваються у системі DyF_3 – SrS, але при цьому не тільки не відбувається зниження інтенсивності піків, а, навпаки, вона дещо зростає. Як випливає з даних табл. 3, тенденція до гіпсохромного зсуву піків і смуг посилюється з підвищенням температури термообробки.

III. Обговорення результатів

Результати експериментів свідчать на користь перебігу обмінних реакцій у досліджуваних системах, але в кожній з них ці процеси мають свої особливості.

Очевидно, спільною рисою для усіх є утворення найбільш сталої з фаз, а саме, SrF_2, енергія зв'язків метал-фтор в якій є однією з найбільших (а може, й найбільшою) серед усіх фторидів металів. Її утворення, очевидно, відбувається за схемою (2).

Сульфід стронцію, будучи вельми гігроскопічною речовиною, у своєму складі містить воду, яка викликає при нагріванні частковий гідроліз як вихідних речовин, так і продуктів реакції обміну:

$$LnF_3 + H_2O \xrightarrow{t} LnOF + 2HF \uparrow \quad (5)$$

$$Ln_2S_3 + 2H_2O \xrightarrow{t} Ln_2O_2S + 2H_2S \uparrow \quad (6)$$

У подальшому відбуваються вторинні реакції, а саме:

Утворення сульфофторидів:

$$Ln_2F_3 + Ln_2S_3 \xrightarrow{t} 3LnSF \quad (7)$$

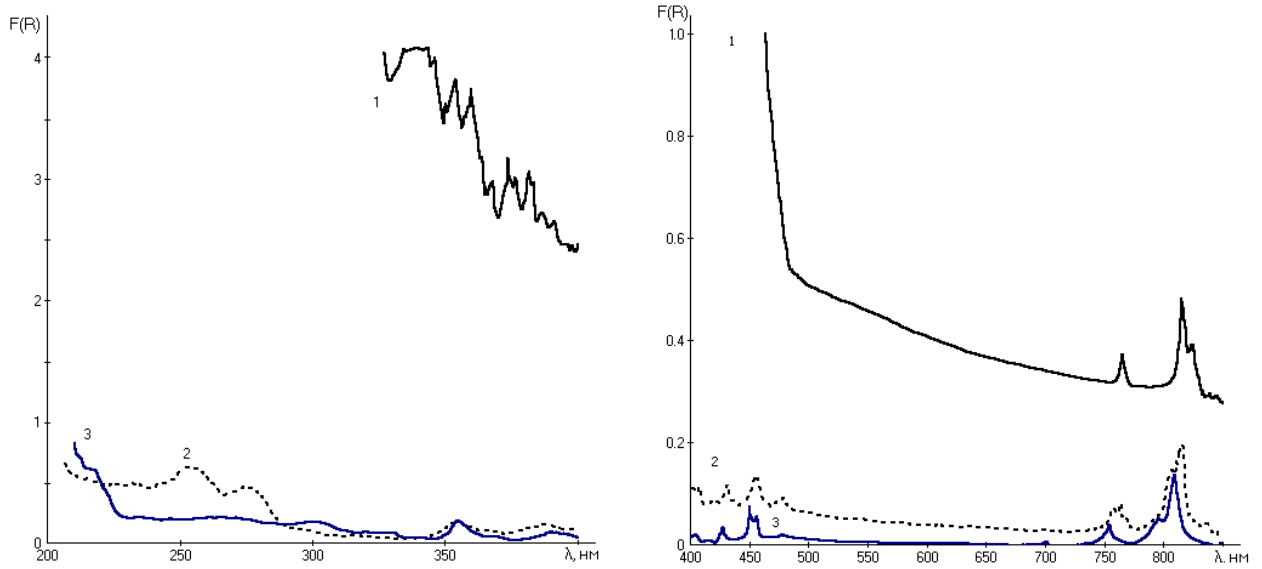
Часткове відновлення (у випадку системи SmF_3 – SrS):

$$2SmF_3 + SrS \xrightarrow{t} 2SmF_2 + SrF_2 + S \uparrow \mathrm{S} \quad (8)$$

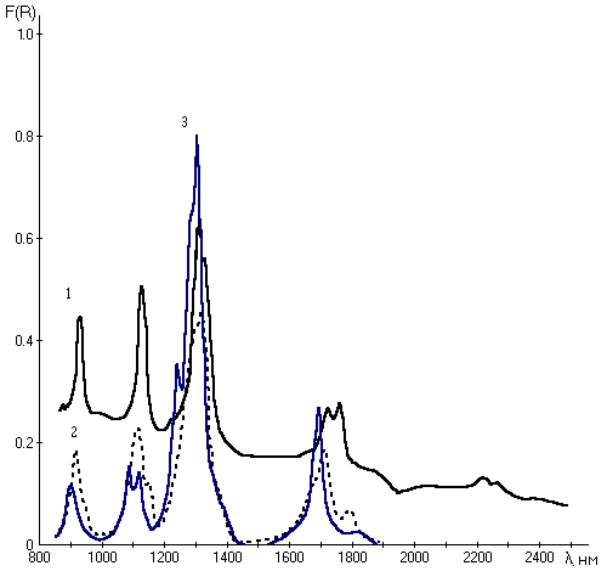
Диспропорціонування:

$$Ln_2S_3 \xrightarrow{t} LnS_2 + LnS\ . \quad (9)$$

Сполуки, що мають кубічну (або близьку до неї) структуру, та параметри решітки, близькі до SrF_2, LaOF, SmF_2, утворюють тверді розчини на базі SrF_2. Про це свідчить суттєва відмінність параметрів решітки фази „SrF_2", яка утворюється в системі SrF_3 – SrS, від параметра решітки (а = 5,8000 Å) чистого SrF_2 (табл. 2). У випадку системи DyF_3 – SrS, через



а) б)



в)

Рис. 3. Спектри дифузного відбиття зразків систем в УФ (а), видимому (б) та ІЧ (в) діапазонах спектру: 1 – Dy_2S_3-DyF_3, 2 – SrS-DyF_3 при 700°C, 3 – SrS-DyF_3 при 1000°C

суттєву відмінність іонних радіусів та значно меншу здатність до стану Dy(II) порівняно із системою SmF_3, вміст SrF_2 у продуктах є значно менший, а параметри решітки – близькими до табличних. При цьому, можливо, частина сполуки DySF утворює твердий розчин з SrF_2, призводячи до певного зростання параметрів його решітки. При зростанні температури термообробки , очевидно, завершується процес взаємодії між DyF_3 та Dy_2O_2S за схемою:

$$2DyF_3 + 2Dy_2O_2S \xrightarrow{t} 6DyOF + 2DyS + S\uparrow . \qquad (10)$$

Висновки

Встановлено можливість обмінних реакцій між SrS та фторидами лантанідів(La, Sm, Dy) з утвореннями переважно фаз твердих розчинів на базі SrF2. Виявлено суттєві зміни у оптичних властивостях утворених фаз порівняно з сульфофторидами лантанідів.

Зінченко В.Ф. **–** доктор хімічних наук, доцент, завідувач відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів;
Стамікосто О.В. **–** інженер відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів;
Стоянова І.В. **–** кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник відділу аналітичної хімії і фізико-хімії координаційних сполук;
Бєлявіна Н.М. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник кафедри фізики металів;
Компаніченко Н.М. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник відділу електрохімії і технології неорганічних матеріалів.

[1] П.Г. Рустамов, О.М. Алиев, А.В. Эйнулаев, И.П. Алиев. *Халькoлантанаты редких элементов (химия редких элементов),* Наука, М. 284 с. (1989).
[2] Th. Schleid, H. Grossholz. Über Fluoridsulfide (MFS) der Lanthanide (M = La-Nd, Sm, Gd-Lu) im A-Typ mit PbFCl-Struktur // *Z. Anorg. Allgem. Chem.,* **627,** pp. 2693-2699 (2001).
[3] В.Ф. Зінченко, Н.П. Єфрюшина, В.П. Антонович, О.Г. Єрьомін, О.В. Стамікосто, І.П. Ковалевська. Синтез та оптичні властивості сульфофторидів РЗМ // *Укр. хім. журн*., **65**(3), сс. 16-18 (2000).
[4] Н.М. Білявіна, В.Ф. Зінченко, Н.П. Єфрюшина, Н.А. Чивірьова, В.Я. Марків, В.П.Антонович, О.В. Мозкова, О.В. Стамікосто. Умови утворення та кристалічна структура сульфофторидів $Ln_3S_2F_4$ (Ln=Y, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm) в продуктах синтезу ПУМ LnSF // *Фіз. і хім. твердого тіла*, **3**(4), сс. 625-632 (2002).
[5] В.Ф. Зінченко, Н.П. Єфрюшина, Н.М. Бєлявіна, І.П. Стоянова, О.В. Стамікосто, В.Я. Марків. Утворення складних сульфофторидів структурного типу $Yb_3S_2F_4$ у системах $Ba(Eu)F_2$–сульфід РЗМ–фторид РЗМ // *Укр. хім. журнал*, **70**(5), сс. 15-19 (2004).
[6] В.Ф. Зінченко, О.Г. Єрьомін, Н.П. Єфрюшина, І.В. Стоянова, Н.М. Білявіна, Л.В. Садковська, О.В. Стамікосто. Вплив умов синтезу та термообробки на оптичні властивості сульфофторидів лантанідів // *Укр. хім. журнал*. **70**(3), сс. 30-34 (2004).
[7] Г.В. Самсонов, С.В. Дроздова. *Сульфиды*. Металлургия, М., 304 с. (1972).
[8] И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. *Краткий справочник по химии*. Наукова думка, К., 830 с. (1987).
[9] Н.П. Галкин. *Основные свойства неорганических фторидов. Справочник*, Атомиздат, М., 400 с. (1975).

V.F.Zinchenko[1], O.V. Stamikosto[1], I.V. Stoyanova[1], N.M. Belyavina[2], N.M. Kompanichenko[3]

Interaction in the Systems LnF_3 (Ln-La,Sm,Dy)-SrS

[1]O.V. Bogatsky Physico–Chemical Institute of NAS of Ukraine, 86, Lyustdorfska doroga, Odesa, 65080, tel. 80-487-662398, Fax: 80-487-659602, E-mail: physchem@paco.net
[2]Taras Shevchenko National University, 60, Volodymyrska Str., Kyiv, 01003, tel. 80-442-662335; Fax: 80-442-208285, E-mail: belmar@mail.univ.kiev.ua
[3]V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS , 32/34, Ukraine, Palladina Av. 03680, Kyiv, tel: (8044)-424-34-61,Fax: (8044)-424-35-70, E-mail: omelchuk@ionc.kar.net

Composition of the products of interaction in the systems LnF_3 (Ln-La,Sm,Dy)-SrS, the main among those being SrF_2 and solid solutions on its base, is established. It has been revealed the essential gypsochromic shift of the peaks of 4f-4f electron transfer in the studied systems as compared with the systems LnF_3-Ln_2S_3. Possible mechanisms of the interaction between components of the systems are discussed.