

ФИЗИЧЕСКИЕ  
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 546.763-143:535.34

ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ИОНОВ Gd(III) В РАСПЛАВЛЕННЫХ  
ФТОРИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2019 г. А. А. Хохряков<sup>1</sup>, \*, А. С. Пайвин<sup>1</sup>, М. А. Самойлова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

\*E-mail: 9221717036@mail.ru

Поступила в редакцию 02.08.2018 г.

После доработки 12.10.2018 г.

Принята к публикации 14.11.2018 г.

Приведены оптические спектры расплавленных систем MF–GdF<sub>3</sub> (M = Li, Na, K, Cs) и NaF–CsF–GdF<sub>3</sub>. На основании спектральных данных установлено, что в этих расплавах образуются устойчивые комплексные группировки GdF<sub>6</sub><sup>3-</sup>. В расплавленной системе LiF–GdF<sub>3</sub> наряду с комплексной группировкой GdF<sub>6</sub><sup>3-</sup> обнаружена группировка GdF<sub>4</sub><sup>-</sup>, распадающаяся со временем. Высказано предположение, что число катионов во второй координационной сфере группировок GdF<sub>6</sub><sup>3-</sup> уменьшается при переходе от расплава LiF, NaF к KF, CsF с 14 до 13.

*Ключевые слова:* электронные спектры поглощения, координационная сфера, комплексные группировки

DOI: 10.1134/S0044457X19050106

ВВЕДЕНИЕ

Оптические спектры Gd(III) хорошо известны в низкотемпературных средах, таких как водные растворы [1–3], нитраты, перхлораты, расплавы хлоридов щелочных металлов [4, 5]. Значительные сложности возникают при регистрации спектров ионов гадолиния в высокотемпературных и химически агрессивных фторидных расплавах. В настоящей работе методом отражательно-абсорбционной электронной спектроскопии получены спектры ионов Gd(III) в индивидуальных расплавленных фторидах и в эвтектике NaF–CsF.

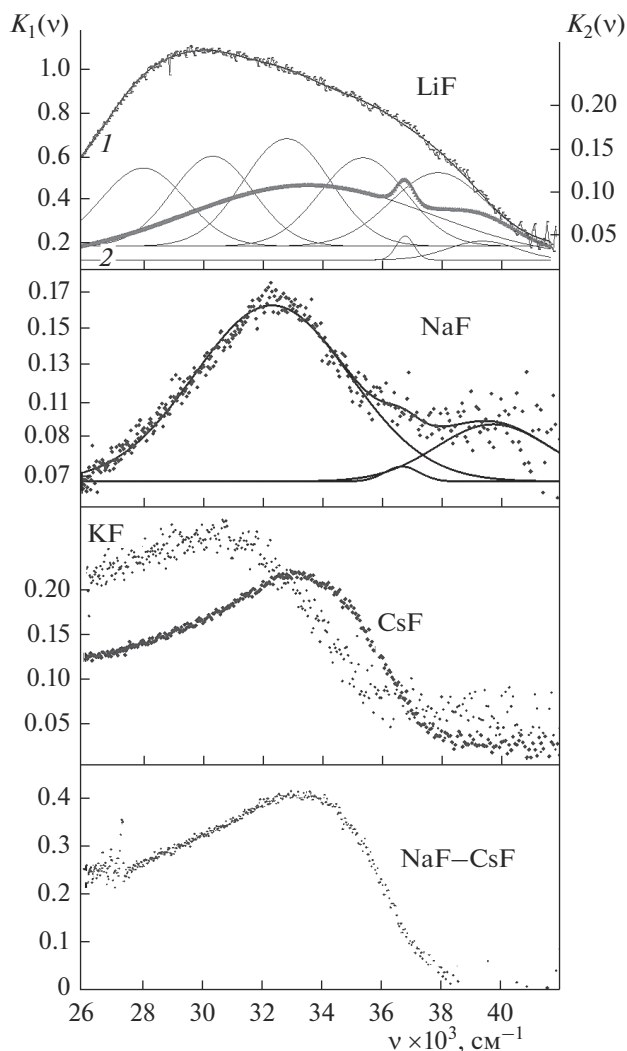
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры фторидных расплавов, содержащих ионы гадолиния, регистрировали на спектрально-аналитическом комплексе производства ООО “СОЛ-инструмент” (Минск) в диапазоне 42000–6050 см<sup>-1</sup> с разрешением ~1 нм. Методы регистрации спектров высокотемпературных расплавов, синтез фторидных соединений РЗЭ, подготовка солей фторидов щелочных металлов подробно изложены в работах [6, 7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены оптические спектры ионов Gd(III) в расплавленных фторидах щелоч-

ных металлов. Сложные по профилю спектральные полосы разложены на гауссовы компоненты с помощью программы Origin 8.1. Разложение возможно только для литиевых и натриевых расплавов. В остальных системах разложение невозможно из-за низкой интенсивности полос поглощения ионов гадолиния в диапазоне (36–42) × 10<sup>-3</sup> см<sup>-1</sup>. На спектрограммах наблюдаются характерные для ионов Gd(III) электронные переходы с основного состояния <sup>8</sup>S на три различные мультиплетные группы: <sup>6</sup>P, <sup>6</sup>I, <sup>6</sup>D [1, 2], которые не расщепляются в поле лигандов. Наиболее интенсивной полосой поглощения во всех фторидных расплавах является полоса, связанная с электронным переходом <sup>8</sup>S → <sup>6</sup>P. В работе [8] методом спектроскопии КР установлено, что координационные числа (КЧ) ионов РЗЭ в расплавленном фториде калия постоянны для всего лантанидного ряда и равны 6, т.е. проявляется изовалентный изоморфизм. Это позволяет отнести полосы поглощения к комплексным группировкам GdF<sub>6</sub><sup>3-</sup>. Такое отнесение подкрепляется общей тенденцией комплексообразования ионов легких лантанидов в расплавленных фторидах щелочных металлов, изученных ранее [7, 9]. Квантово-химическое моделирование комплексов LnF<sub>6</sub><sup>3-</sup> выполнено в работах [9–14], где были рассчитаны структурные, энергетические и электронные характеристики [10–12].



**Рис. 1.** Электронные спектры поглощения ионов Gd(III) в расплавленных фторидах щелочных металлов. Расплавы: LiF-[GdF<sub>3</sub>] = 0.9 мол. %, 1 – без выдержки, 2 – выдержка расплава >1 ч; NaF-[GdF<sub>3</sub>] = 1.4 мол. %; KF-[GdF<sub>3</sub>] = 2 мол. %; CsF-[GdF<sub>3</sub>] = 5 мол. %; эвтектическая смесь NaF-CsF-[GdF<sub>3</sub>] = 3.9 мол. %, T = 1273 К.

Необходимо отметить отличие оптических спектров расплава LiF-GdF<sub>3</sub> от спектров фторидных систем, содержащих ионы легких РЗЭ. Интегральная интенсивность полос поглощения ионов гадолиния в этом расплаве уменьшается со временем и стабилизируется в течение 1 ч. Из диаграмм состояния систем MF-LnF<sub>3</sub> известно, что в них образуются соединения состава M<sub>3</sub>LnF<sub>6</sub>, которые плавятся конгруэнтно, тогда как соединения состава MLnF<sub>4</sub> плавятся с разложением [15, 16]. Это позволяет предположить, что в расплавах LiF-GdF<sub>3</sub> присутствуют комплексные группировки двух типов: GdF<sub>4</sub><sup>-</sup> и GdF<sub>6</sub><sup>3-</sup>. Спектр поглощения расплава LiF-GdF<sub>3</sub>, измеренный

сразу после плавления, разлагается на несколько гауссовых компонент, часть из которых имеет сильный батохромный сдвиг по отношению к гауссовым компонентам устойчивой спектрограммы (табл. 1). Такой сдвиг возможен при условии увеличения ковалентности связи Gd-F, связанного с понижением КЧ ионов Gd(III). Это позволило отнести полосы поглощения с центрами тяжести 29630, 35520, 38970 см<sup>-1</sup> к группировке GdF<sub>4</sub><sup>-</sup>. Данная группировка неустойчива, и снижение концентрации гадолиния связано с высоким давлением пара GdF<sub>3</sub>, образующегося при ее распаде.

Неустойчивость соединений LiLnF<sub>4</sub> подтверждается их низкой энергией диссоциации по отношению к другим соединениям MLnF<sub>4</sub> (M = Na, K, Cs) [17–19].

Следует отметить, что изменение центра тяжести полосы поглощения <sup>8</sup>S → <sup>6</sup>P происходит последовательно в парах расплавов LiF, NaF и KF, CsF. Скачок наблюдается при переходе от расплава NaF к KF. Сравнение спектров расплавов, содержащих ионы гадолиния, со спектрами легких лантанидов позволило связать скачок центра тяжести электронных переходов с изменением состава второй координационной сферы [8]. Одинаковые изменения спектральных характеристик дают возможность приписать для группировок GdF<sub>6</sub><sup>3-</sup> те же значения для состава второй координационной сферы, которые ранее были установлены для ионов легких лантанидов. Для литиевых и натриевых расплавов КЧ = 14, а для калиевых и цезиевых – 13.

Сдвиг в парах расплавов LiF, NaF и KF, CsF центра тяжести в область более низких значений волновых чисел связан с увеличением ковалентности связей в группировках GdF<sub>6</sub><sup>3-</sup> (нефелоксещический эффект).

Наибольшую интенсивность и наименьшее значение волновых чисел полоса поглощения электронного перехода <sup>8</sup>S → <sup>6</sup>P имеет в расплаве NaF-CsF. В этом расплаве ионы легких лантанидов формируют полиэдры, близкие по симметрии к O<sub>h</sub>, [9]. Отметим, что изменение интенсивности полос поглощения ионов Gd(III) в расплавленных фторидах щелочных металлов указывает на зависимость спектральных характеристик от симметрии группировок GdF<sub>6</sub><sup>3-</sup>. Наименьшую деформацию геометрия группировок GdF<sub>6</sub><sup>3-</sup> испытывает в эвтектике NaF-CsF.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ионы Gd(III) образуют в расплавленных фторидах щелочных металлов устойчивые группи-

**Таблица 1.** Положение полос поглощения ионов Gd(III) в расплавленных фторидах щелочных металлов

Расплав	${}^6P_{3/2}$ , см <sup>-1</sup>	${}^6I_{7/2}$ , см <sup>-1</sup>	${}^6D_{7/2}$ , см <sup>-1</sup>	Группировка
LiF(1)	29630	35520	38970	[GdF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>
	33800	37168	—	[GdF <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>
LiF(2)	33591	36821	39391	[GdF <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>
NaF	32345	36693	39727	[GdF <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>
KF	32490	—	—	[GdF <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>
CsF	32169	—	—	[GdF <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>
NaF–CsF	31190	—	—	[GdF <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>

ровки GdF<sub>6</sub><sup>3-</sup>. Центры тяжести полос поглощения этих группировок смещаются в область более низких волновых чисел в следующем порядке LiF → NaF и KF → CsF. Это указывает на увеличение в каждой паре растворителей ковалентности связей Gd–F. Высказано предположение, что число катионов второй координационной сферы в группировках GdF<sub>6</sub><sup>3-</sup> уменьшается при переходе от расплавов LiF, NaF к KF, CsF с 14 до 13 [8].

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках исполнения государственного задания и комплексной программы УрО РАН № 18-10-3-28 с использованием оборудования ЦКП “Урал-М”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Carnall W.T., Fields P.R., Rajnak K.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. № 10. P. 4412. doi 10.1063/1.1669892
2. *Carnall W.T., Fields P.R., Rajnak K.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. № 10. P. 4443. doi 10.1063/1.1669893
3. *Banks C.V., Klingman D.W.* // Analyt. Chim. Acta. 1956. V. 15. P. 356.
4. *Смит Г.А.* Электронные спектры поглощения расплавленных солей / Под ред. Укше Е.А. М.: Мир, 1966.
5. *Angervaks A.E., Shcheulin A.S., Ryskin A.I. et al.* // Inorg. Mater. 2014. V. 50. P. 733. doi 10.1134/S0020168514070024
6. *Хохряков А.А., Пайвин А.С., Норицын С.И.* // Расплавы. 2014. Т. 1. С. 62.
7. *Хохряков А.А., Вершинин А.О., Пайвин А.С., Шишкин В.Ю.* // Расплавы. 2017. Т. 2. С. 175.
8. *Photiadis G.M., Bressen B., Papatheodorou G.N.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1998. V. 94. № 17. P. 2605. doi 10.1039/a802813c
9. *Хохряков А.А., Вершинин А.О., Пайвин А.С. и др.* // Расплавы. 2017. № 3. С. 226.
10. *Gutowski M., Boldyrev A.I., Simons J. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 1173. doi 10.1021/ja952412g
11. *Buz'ko V.Y., Chuiko G.Y., Kushkhov K.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. Т. 57. № 12. С. 1588. doi 10.1134/S0036023612120066 [Бузко В.Ю., Чуйко Г.Ю., Кушхов Х.Б. // Журн. неорганической химии. 2012. Т. 57. № 12. С. 1687.]
12. *Groen P., Oskam A., Kovacs A.* // J. Mol. Struct. (Theochem.). 2000. V. 531. P. 23. doi 10.1016/S0166-1280(00)00393-6
13. *Takeda K., Tsuchiya T., Nakano H. et al.* // J. Mol. Struct. (Theochem.). 2001. № 537. P.107. doi.org/10.1016/S0166-1280(00)00667-9
14. *Delpesch S., Merle-Lucotte E., Heuer D. et al.* // J. Fluor. Chem. 2009. V. 130. № 1. P. 11. doi 10.1016/j.jfluchem.2008.07.009
15. Координационная химия редкоземельных элементов / Под ред. Синицына В.И., Мартыненко Л.И. М., 1979. С. 254.
16. *Thoma R.E.* // Prog. Sci. Technol. Rare Earths. 1966. V. 2. P. 90.
17. *Groen C.P., Kovacs A., Varga Z., Hargittai M.* // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 543. doi 10.1021/ic202009v
18. *Groen C.P., Oskam A., Kovacs A.* // Inorg. Chem. 2000. V. 39. P. 6001. doi 10.1021/ic000581t
19. *Groen C.P., Oskam A., Kovacs A.* // Inorg. Chem. 2003. V. 42. № 3. P. 851. doi 10.1021/ic0260973