

Е. П. ДЕРГУНОВ

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МЕЖДУ ФТОРИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВ ТРЕТЬЕЙ ГРУППЫ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 7 IV 1948)

До настоящего времени фтористые комплексные соединения типа двойных солей недостаточно изучены с точки зрения современных теоретических представлений. Большинство экспериментальных работ по этому вопросу относится лишь к синтезу комплексов, к установлению эмпирических формул по данным анализов и качественному описанию их физико-химических свойств. Это, несомненно, связано с отсутствием достаточно полно и однозначно разработанной теории, объясняющей самый факт образования фторидных комплексов. Естественно, что при описании полученных экспериментальных данных мы можем пользоваться только методом сравнения и аналогии.

Вопрос о характере взаимодействия фторидов щелочных металлов со фторидами металлов третьей группы (алюминий, иттрий, лантан) в расплавах представляет двойной интерес. С одной стороны, исследование этого вопроса позволяет выяснить физико-химическую сущность явлений, происходящих на границе расплав — твердая фаза, а с другой, — установить роль размеров радиусов катионов в процессе комплексообразования, если анион для всех систем остается одинаковым.

В наших исследованиях был применен визуально-политермический метод.

Фториды щелочных металлов, так же как и фторид алюминия, готовились из химически чистых гидроксидов (фирмы Кальбаум) действием химически чистой плавиковой кислоты. Полученные соли прокаливались до полного удаления избытка HF. Фториды иттрия и

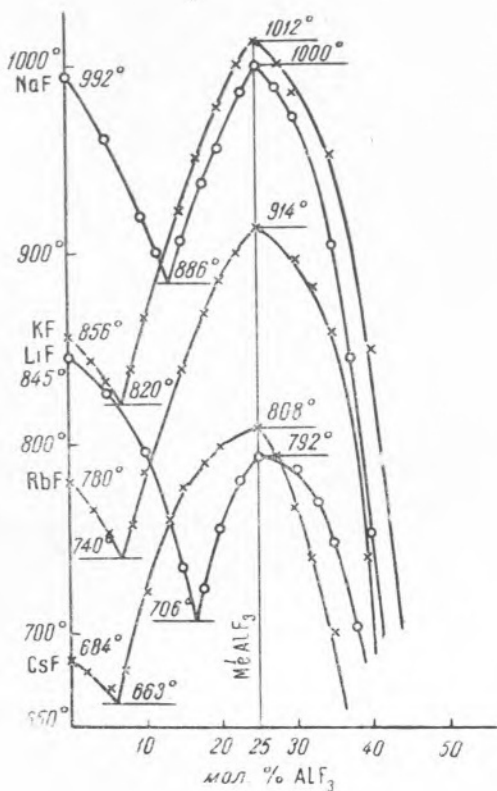
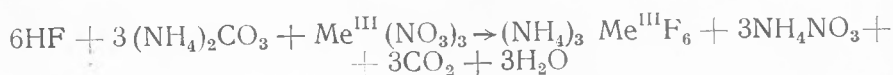


Рис. 1

лантана получались из химически чистых нитратов (фирмы Кальбаум), причем чистота их была проверена спектральным анализом. Безводные фториды иттрия и лантана готовились по реакции:



Аммонийный комплекс отмывался от нитрата аммония, отфильтровывался, высушивался при 80—100° и затем прокаливался при температуре 350—400° до полного удаления летучих продуктов NH<sub>3</sub> и HF. Этим методом удалось получить безводные фториды лантана и

иттрия, свободные от окиси и фторокси, в то время как обычно действием плавиковой кислоты на нитраты иттрия и лантана получаются водосодержащие фториды, дающие при прокаливании окись и фторокись.

В 1913 г. Н. А. Пушиным и А. В. Басковым<sup>(1)</sup> было установлено, что фтористый алюминий образует со фторидами всех щелочных металлов комплексные соединения по типу криолита  $\text{Me}^{\text{I}}\text{AlF}_6$ . Наши исследования подтвердили существование указанных соединений (рис. 1).

Ввиду летучести фтористого алюминия, часть его во время плавления смеси всегда улетучивалась. По охлаждению смеси последняя с тиглем взвешивалась вновь, что давало возможность вводить соответствующую поправку и определять состав сплава с удовлетворительной точностью. Исследовать сплавы, содержащие более 40 мол. %  $\text{AlF}_3$ , представляло большие трудности, так как летучесть  $\text{AlF}_3$  была так сильна, что терялась уверенность в правильности определения состава.

Вот почему все изученные диаграммы сплавов  $\text{AlF}_3$  со фторидами щелочных металлов выполнены до 35—40 мол. %  $\text{AlF}_3$ .

Сравнение температур плавления комплексов и чистых фторидов щелочных металлов показывает, что для литиевого комплекса температура плавления на 50° ниже температуры плавления фторида Li, для Na эти температуры почти равны, а для K, Rb и Cs температуры плавления комплексов значительно выше температур плавления чистых фторидов.

Системы из фторидов иттрия и лантана со фторидами щелочных металлов исследованы автором впервые. Определить температуры

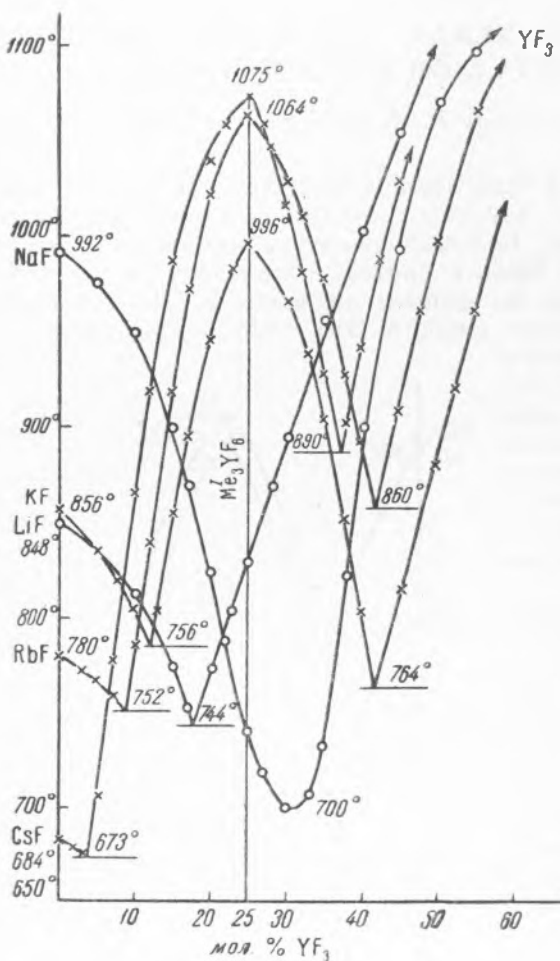


Рис. 2

плавления чистых, термически стойких фторидов иттрия и лантана нам не удалось, так как они оказались выше предельного нагрева нашей печи (1200°). Фториды K, Rb, Cs образуют при 25 мол. % фторида иттрия комплексные соединения криолитового типа, состава  $Me_3^I YF_6$  (рис. 2). Эти соединения на диаграммах плавкости проявляются резкими сингулярными максимумами и имеют температуры плавления на 150—380° выше температур плавления соответствующих фторидов щелочных металлов. Фториды Li и Na со фторидом иттрия, в исследованных соотношениях компонентов, комплексных соединений не дают.

Наличие твердых растворов в системе  $NaF - YF_3$  (кривая с глубоким минимумом на рис. 2) является блестящим доказательством теории изоморфности ионов диагональных рядов А. Е. Ферсмана (2):  $Na^{I+}$  (0,98 Å) —  $Ca^{2+}$  (1,06 Å) —  $Y^{3+}$  (1,06 Å).

У фторида лантана способность к образованию комплексных соединений криолитового типа со фторидами щелочных металлов весьма незначительна и проявляется только для фторида цезия резким максимумом при 25 мол. %  $LaF_3$  (рис. 3). Этот максимум, несомненно, отвечает комплексу криолитового типа, состава  $Cs_3 LaF_6$ . Из водных растворов Мейеру (3) также удалось получить  $Cs_3 LaCl \cdot 4H_2O$ , тогда как другие галогениды щелочных металлов соединений такого типа не дают.

В исследованных системах со фторидами лантана имеет место: образование инконгруентно плавящихся соединений состава  $Me^I LaF_4$ . Особенно рельефно этот тип соединения проявляется с рубидием и натрием и очень слабо с KF.

Таким образом, в большинстве исследованных нами систем  $Me^I F - Me^{III} F_3$  образуются комплексные соединения типа криолита, состава  $Me_3^I Me^{III} F_6$ , которые на диаграммах состояния проявляются резкими сингулярными максимумами при 25 мол. %  $Me^{III} F_3$  и имеют высокие температуры плавления. Это указывает на прочность соединения, но не доказывает его существования в жидкой фазе, поскольку диаграмма состояния относится к температуре затвердевания. Однако изотермы вязкости и плотности, выполненные З. Ф. Лундиной (4) для системы  $NaF - AlF_3$ , характеризуются довольно резкими максимумами, отвечающими 25 мол. %  $AlF_3$ , что, несомненно, связано с наличием соединения в жидкой фазе.

Основываясь на полной аналогичности диаграмм состояния исследу-

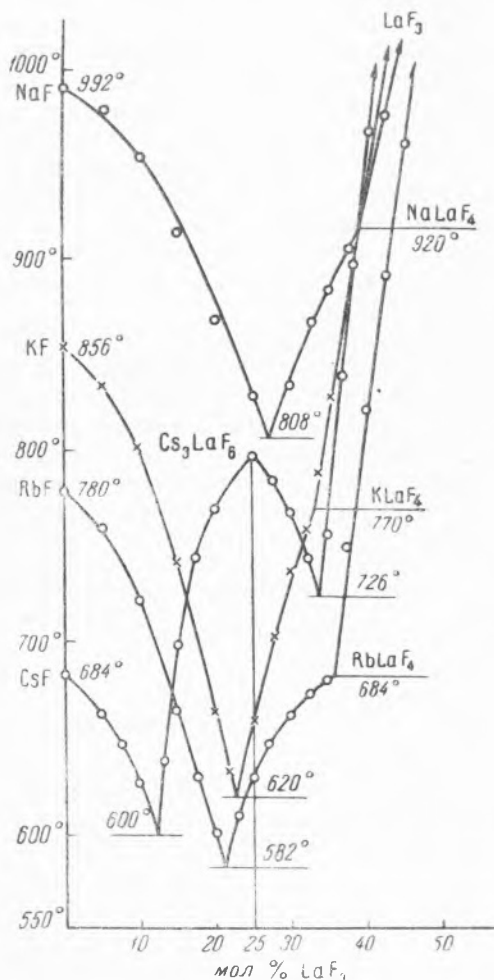


Рис. 3

дованных нами систем, можно полагать, что образующиеся комплексы криолитового типа для всех фторидов щелочных металлов со фторидами Al, Y и La являются достаточно прочными химическими соединениями, существующими и в жидкой фазе.

Из изученных диаграмм состояния видно, что: 1) способность к образованию комплексов криолитового типа падает от алюминия к лантану, в соответствии с увеличением ионного радиуса металла, входящего в центральное ядро, —  $Al^{3+}$  (0,57 Å) —  $Y^{3+}$  (1,06 Å) —  $La^{3+}$  (1,22 Å); 2) термическая стойкость комплексов и способность к комплексообразованию для систем с постоянным анионом возрастает с увеличением ионного радиуса щелочного металла, находящегося вне комплексного ядра, от лития к цезию —  $Li^{+}$  (0,78 Å) —  $Na^{+}$  (0,98 Å) —  $K^{+}$  (1,33 Å) —  $Rb^{+}$  (1,49 Å) —  $Cs^{+}$  (1,65 Å).

Обе эти закономерности вполне соответствуют известному правилу ван-Аркеля<sup>5)</sup> о способности к комплексообразованию и устойчивости комплексов солевых систем в зависимости от размеров ионных радиусов, причем влияние катиона обычно проявляется сильнее, чем аниона, так как катион всегда меньше по величине и часто имеет больший заряд.

Резюмируя, можно сказать, что основными факторами, которые определяют возможность образования комплексных соединений криолитового типа и их прочность в системах из фторидов щелочных металлов со фторидами алюминия, иттрия и лантана, являются, несомненно, размеры ионов, поляризующее действие и поляризуемость их. Однако взаимодействие этих факторов и условия, когда преобладающее влияние начинает оказывать один из них, еще далеко не ясны.

Лаборатория расплавленных солей  
Института общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова  
Академии Наук СССР

Поступило  
5 IV 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. А. Пушкин и А. В. Басков, ЖРФХО, 45, 82 (1913). <sup>2</sup> А. Е. Ферсман, Геохимия, III, 1936. <sup>3</sup> R. I. Meuser, Z. anorg. Chem., 86, 273 (1914). <sup>4</sup> З. Ф. Лунина, Тр. Аллюминиево-магниевого ин-та, 13, 5 (1936); В. П. Машовец, Электрометаллургия, ч. 1, 1938. <sup>5</sup> А. Е. ван-Аркель, Химическая связь, 121, 1934.