

Е. П. ДЕРГУНОВ

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МЕЖДУ ФТОРИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЛАНТАНИДОВ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 20 V 1952)

Образование комплексов типа двойных солей при кристаллизации из расплавов было неоднократно подтверждено работами ряда исследователей, но единого взгляда на природу сил, управляющих образованием данного типа комплексов, и на механизм распределения ионов в кристаллической решетке комплексной соли, пока еще нет.

Некоторыми исследователями образование комплексов типа двойных солей рассматривается как результат взаимодействия между ионами по закону Кулона (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>); по мнению других электростатический подход не всегда пригоден для объяснения многих явлений при комплексообразовании (<sup>3</sup>). Во многих случаях опыт дает результат прямо противоположный тому, что следовало ожидать, исходя из одних электростатических представлений.

Существует также взгляд (<sup>4</sup>), согласно которому в образовании комплексных соединений типа двойных солей всегда проявляется контрполяризующее действие катиона, лежащего во внешней координационной сфере, нейтрализующее сильную поляризацию, происходящую во внутренней координационной сфере комплексного соединения. Очевидно, стремление к комплексообразованию пропорционально поляризующему действию центрального атома (иона), а также непременно связано с возможностью контрполяризации катиона во внешней координационной сфере.

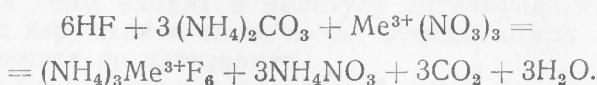
Такое разнообразие взглядов и, в то же время теоретическое и прикладное значение познания природы сил, управляющих образованием комплексов, естественно, вызывают потребность накопления экспериментального материала, который может помочь выяснению этого вопроса.

С этой точки зрения исследования систем из фторидов щелочных металлов с фторидами эрбия, самария и празеодима представляют большой интерес. Кроме того, представляется интересным проследить влияние величины радиусов катионов, находящихся во внешней ( $\text{Na}^+$  0,98 Å,  $\text{K}^+$  1,33 Å,  $\text{Rb}^+$  1,49 Å,  $\text{Cs}^+$  1,65 Å) и внутренней ( $\text{Er}^{3+}$  1,04 Å,  $\text{Sm}^{3+}$  1,13 Å,  $\text{Pr}^{3+}$  1,16 Å) координационной сферах, на способность к комплексообразованию и устойчивость образующегося соединения.

При изучении систем был использован визуально-политермический метод. Сущность этого метода нами неоднократно излагалась в ранее опубликованных работах.

Фториды щелочных металлов готовились из химически чистых гидроксидов действием перегнанной плавиковой кислоты. Полученные соли прокаливались при 650—700°. Фториды эрбия, самария и празео-

дима приготавливались из химически чистых нитратов по следующей реакции:



Аммонийный комплекс отмывался от нитрата аммония, постепенно высушивался при температуре 80—100° и затем прокаливался при 350—400°. Таким методом удалось получить безводные фториды эрбия, самария и празеодима, свободные от окиси и фторокси.

К сожалению, нам не удалось определить температуры плавления фторидов эрбия, самария и празеодима, так как эти соединения плавятся при температуре выше температуры предельного нагрева нашей печи (1200°).

Располагая небольшими количествами солей Er, Sm и Pr, нам удалось изучить диаграммы плавкости систем в интервале 0—50 мол. %  $\text{Me}^{3+}\text{F}_3$ . Относительно галоидных комплексных соединений Er, Sm и Pr известно очень немного. Из водных растворов Мейеру<sup>(5)</sup> удалось получить  $\text{Cs}_3\text{SmCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cs}_3\text{PrCl}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Прибавление фторида эрбия к фторидам калия, рубидия и цезия вызывает в начале понижение температуры кристаллизации фторидов вплоть до эвтектики соответствующей системы — 756, 732 и 648° (рис. 1). От этих эвтектик кривые плавкости резко поднимаются вверх, образуя сингулярные максимумы при 25 мол. % фторида эрбия (1012, 1034 и 1048°). Сингулярные максимумы, несомненно, отвечают образованию определенных химических соединений криолитового типа, общего состава  $\text{Me}_3^+\text{ErF}_6$ , где  $\text{Me}^{3+} = \text{K}^+, \text{Rb}^+ \text{ и } \text{Cs}^+$ . Сплавы, содержащие 25 мол. %  $\text{ErF}_3$ , затвердевают почти мгновенно, аналогично затвердеванию расплавов чистых солей.

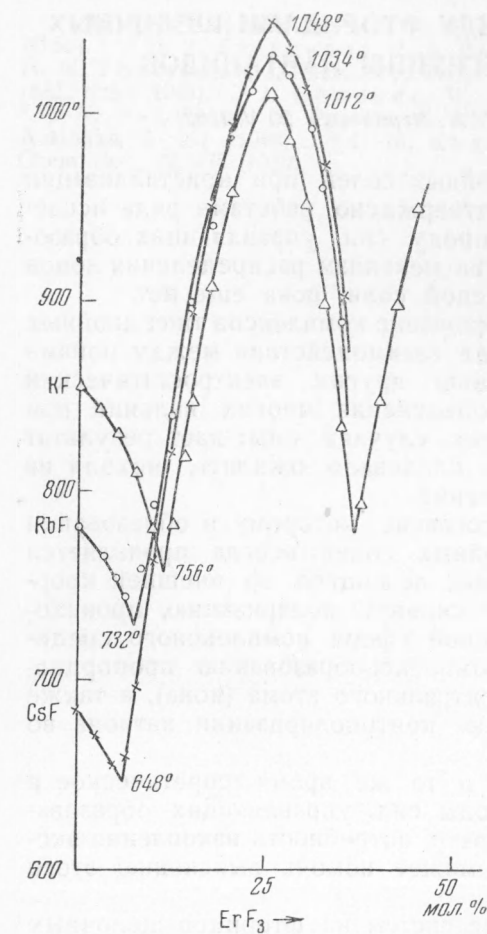


Рис. 1

В системах фторида самария с фторидами K, Rb и Cs также проявляется способность к образованию комплексных соединений криолитового типа. На диаграммах плавкости этих систем имеем максимумы при 25 мол. % фторида самария, что указывает на наличие определенных соединений состава  $\text{Me}_3^+\text{SmF}_6$  (рис. 2). Температура плавления комплексов увеличивается последовательно от калия к цезию. Если принять температуру плавления и «пикообразность» максимума за меру прочности образующихся комплексов, то комплексы с фторидом эрбия должны быть прочнее, чем с фторидом самария.

Фториды Rb и Cs образуют при 25 мол.% фторида празеодима комплексные соединения состава  $Rb_3PrF_6$  и  $Cs_3PrF_6$ . Эти комплексы проявляются на диаграммах плавкости резкими сингулярными максимумами (рис. 3). В системе  $KF - PrF_3$  имеют место образования инконгруентно плавящегося соединения состава  $KPrF_4$ .

Образование твердых растворов в системе  $NaF - PrF_3$  (минимум на диаграмме плавкости) не случайность, и оно легко может быть объяснено с точки зрения правила Ферсмана<sup>(6)</sup> и гетеровалентного изоморфизма, как более сложного случая изоморфизма. Для редко-

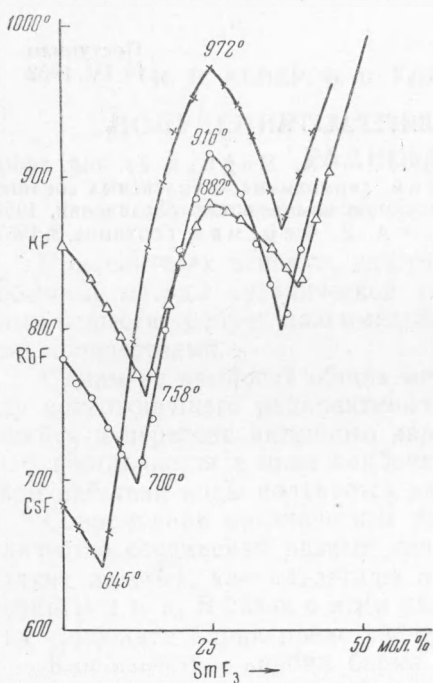


Рис. 2

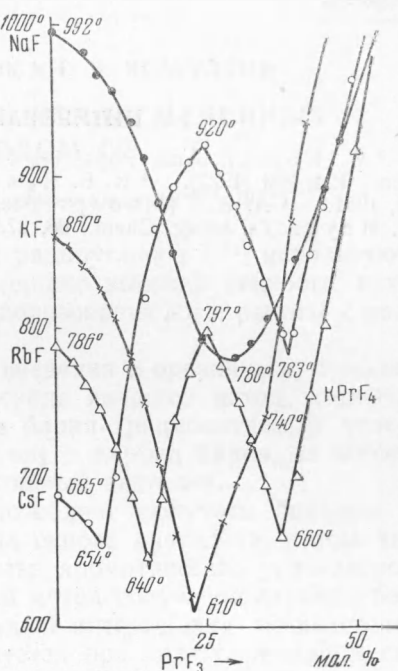


Рис. 3

земельных элементов этот случай изоморфизма встречается довольно часто.

Системы  $NaF - ErF_3$  и  $NaF - SmF_3$  не изучены нами, но, вероятно, в этих системах также имеет место образование твердых растворов.

Переходя к выводам обзора экспериментальных данных, указывающих на реальность образования комплексов типа двойных солей, следует прежде всего отметить, что в системах  $Me^{1+}F - Me^{3+}F_3$  наиболее часто встречается координационное число 6 и реже 4.

Из данных диаграмм состояния (рис. 1, 2 и 3) видно, что: 1) способность к образованию комплексов, состава  $Me_3^1Me^3F_6$ , убывает по мере увеличения радиуса иона металла, входящего в центральное ядро ( $Er^{3+}$  1,04 Å,  $Sm^{3+}$  1,13 Å и  $Pr^{3+}$  1,16 Å); 2) для щелочных металлов эта способность возрастает соответственно ряду  $Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$ . В этой же последовательности увеличивается температура плавления комплексов, а также меняется характер диаграмм («пикообразность»), т. е. более острые максимумы.

Термическая устойчивость комплексов изменяется в той же последовательности, как меняется способность комплексов образования. Полученный экспериментальный материал подтверждает наше утверждение о том, что образование комплексов типа двойных солей при кристаллизации из расплавов (возникновение плотной упаковки ионов

в кристалле) полностью зависит от размеров радиусов ионов элементов, входящих в комплексное соединение.

При оценке устойчивости комплексов мы принимали в расчет температуру их плавления. Такая оценка до известной степени условна. Необходимо, конечно, помнить, что действительной мерой устойчивости комплексного соединения может быть только изменение свободной энергии при процессе образования комплекса. Тем не менее, температура плавления внутри данного ряда комплексных соединений может до известной степени характеризовать их сравнительную устойчивость.

Поступило  
19 IV 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. Kossel, Ann. Phys., (4), 43, 229 (1916). <sup>2</sup> A. Magnus, Zs. allg. anorg. Chem., 124, 289 (1922). <sup>3</sup> К. Б. Яцимирский, Термохимия комплексных соединений, 1951. <sup>4</sup> А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, 1951. <sup>5</sup> R. Meyer, Zs. anorg. Chem., 86, 273 (1914). <sup>6</sup> А. Е. Ферсман, Геохимия, 3, 1937.