

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.655.4+546.655.3+546.161

ПРЕВРАЩЕНИЯ ГИДРАТИРОВАННОГО ТЕТРАФТОРИДА ЦЕРИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ. НОВЫЙ ГИДРАТ ФТОРИДА ЦЕРИЯ $\text{Ce}_3\text{F}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

© 2023 г. Е. Г. Ильин^а, *, А. С. Паршаков^а, Л. Д. Исхакова^б, С. Ю. Котцов^а, А. Д. Филиппова^а,
Л. В. Гоева^а, Н. П. Симоненко^а, А. Е. Баранчиков^а, В. К. Иванов^а

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

^бИнститут общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Научный центр волоконной оптики им. Е.М. Дианова, ул. Вавилова, 38, Москва, 119333 Россия

*e-mail: eg_ilin@mail.ru

Поступила в редакцию 27.04.2023 г.

После доработки 07.06.2023 г.

Принята к публикации 13.06.2023 г.

Изучено поведение гидратированного тетрафторида церия в воде при температуре 80°C и в гидротермальных условиях при 100, 130, 220°C в течение суток. Анализ продукта гидротермальной обработки $\text{CeF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 100°C методами химического и рентгенофазового анализа, термогравиметрии и ИК-спектроскопии позволил описать новый фторид церия, состав которого близок к $\text{Ce}_3\text{F}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и может отвечать формулам $\text{Ce}^{+4}(\text{Ce}^{+3})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или, более вероятно, $(\text{H}_3\text{O})\text{Ce}_3\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Новое соединение кристаллизуется в пр. гр. $Fm\bar{3}m$ с параметром элементарной ячейки 11.66 Å. Гидротермальная обработка гидратированного тетрафторида церия при температурах выше 130°C приводит к гидролизу и восстановлению фторидных соединений церия(IV) с образованием CeO_2 и CeF_3 .

Ключевые слова: тетрафторид церия, трифторид церия, диоксид церия, редкоземельные элементы

DOI: 10.31857/S0044457X23600688, **EDN:** FXKZER

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к фторидным соединениям четырехвалентного церия, в частности к тетрафториду церия (CeF_4), связан с разнообразием областей их практического применения. Они могут выступать в качестве компонентов композитов для хранения водорода, для создания электрохромных материалов, оптических волокон, солнечных батарей, сенсоров и катализаторов [1–10]. Соединение CeF_4 является одним из наиболее сильных фторирующих агентов в органическом синтезе [11]. Поскольку фторидные комплексы церия(IV) изоструктурны соответствующим фторидным комплексам четырехвалентных радиоактивных элементов (Th, U и Pu), их рассматривают в качестве моделей при отработке технологий ядерной энергетики [12–14].

В кристаллическом безводном тетрафториде церия атомы Ce(IV) окружены восемью мостиковыми атомами фтора, каждый из которых связан с двумя атомами церия [15]. Безводный CeF_4 , как и другие изоструктурные с ним тугоплавкие тетрафториды MF_4 ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{U}, \text{Pu}$) [16], не растворяется в органических растворителях [17].

В отличие от тетрафторидов MF_4 , их гидраты обладают иной структурой. Гидрат тетрафторида циркония существует в виде биядерного комплекса $[(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3\text{Zr}(\mu\text{-F})_2\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$ с двумя мостиковыми атомами фтора, координационным полиэдром циркония является додекаэдр [18, 19]. В гидрате тетрафторида гафния квадратные антипризмы $[\text{HfF}_2(\mu\text{-F})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ соединены мостиковыми атомами фтора в бесконечные цепи [20]. Известны и анионные аквафторокомплексы циркония и гафния $[\text{M}_2\text{F}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ и $[\text{M}_2\text{F}_{11}(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$, в которых координационным полиэдром металла является пентагональная бипирамида [21–23].

В то же время химический и фазовый состав гидратированных фторидов церия(IV) к настоящему времени нельзя считать достоверно установленным, и имеющиеся в литературе данные весьма противоречивы. Описаны соединения различного состава: $\text{CeF}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.5\text{--}1.1$) [24–28]. Сообщалось о получении кристаллического соединения $\text{CeF}_{3.99} \cdot 0.93\text{H}_2\text{O}$, однако его структура не определена, и соответствующая дифрактограмма не проиндицирована [27]. Известно о существовании соединения, близкого по составу к $\text{CeF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{CeF}_4 \cdot 0.95\text{H}_2\text{O}$),

кристаллизующегося в кубической сингонии с параметром элементарной ячейки $a = 5.647(2) \text{ \AA}$ [28], изоструктурного гидратам тетрафторидов урана и плутония $\text{MF}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{U}, \text{Pu}$; $x = 0.5\text{--}2.0$) [29]. Параметры элементарных ячеек $\text{MF}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{U}, \text{Pu}$) составляют 5.69 и 5.63 $\text{\AA}$ соответственно и несколько уменьшаются в ходе удаления воды при нагревании этих гидратов. Поведение $\text{CeF}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ при нагревании аналогично [28].

В структуре гидрата $\text{CeF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ длины связей $\text{Ce}\text{--}\text{F}$ составляют 2.447 $\text{\AA}$, что существенно больше, чем в кристаллическом CeF_4 , где они находятся в диапазоне 2.220–2.271 $\text{\AA}$ [15]. Отсутствие сетки мостиковых атомов фтора в кубическом $\text{CeF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ приводит к тому, что молекулы воды в его структуре могут замещаться более сильными донорными лигандами, например диметилсульфоксидом (ДМСО) [30].

Действительно, в результате растворения гидратированного тетрафторида церия в ДМСО при 90°C и последующего охлаждения раствора был выделен и структурно охарактеризован первый комплекс CeF_4 с органическим лигандом $[\text{CeF}_4(\text{ДМСО})_2]$ [30]. Изучение методами спектроскопии ЯМР $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ и ^1H растворов в ДМСО– CH_3CN и ДМСО– CH_2Cl_2 , полученных из $\text{CeF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, позволило установить существование подвижного равновесия между молекулярным аддуктом $[\text{CeF}_4(\text{ДМСО})_4]$ и ионными формами $[\text{CeF}_3(\text{ДМСО})_5]^+$ и $[\text{CeF}_5(\text{ДМСО})_3]^-$, включая геометрические изомеры, и сделать вывод о лабильности фторидных комплексов церия(IV) в органических растворителях [31].

Экспериментально установленная реакционная способность гидратов тетрафторида церия [30, 31] позволяет полагать, что они и в воде могут претерпевать различные фазовые и химические превращения, особенно при повышенных температурах, с образованием новых кристаллических фторидов или оксофторидов церия.

В связи с этим целью настоящей работы было изучение фазовых превращений гидратированного фторида церия(IV) в воде при нагревании, в том числе в гидротермальных условиях (80–220°C).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.), 40 мас. % фтористоводородную кислоту (ос. ч.), дистиллированную воду. При синтезе использовали полиэтиленовую посуду.

Синтез исходного гидратированного тетрафторида церия проводили следующим образом. Навеску 15.0 г $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (37 ммоль) растворяли при комнатной температуре в 600 мл дистиллированной воды в полиэтиленовом стакане и в полученный раствор при интенсивном перемешива-

нии по каплям вводили 40 мас. % раствор HF (148 ммоль). Полученную суспензию, содержащую медленно осаждающийся мелкодисперсный осадок бежевого цвета, центрифугировали, осадок многократно промывали дистиллированной водой для удаления фторид- и сульфат-ионов с промежуточным центрифугированием. Очищенный осадок высушивали в эксикаторе над P_4O_{10} до постоянной массы. В ходе сушки наблюдали потемнение (коричневая окраска) поверхности порошка. После растирания в агатовой ступке в сухом боксе высушенный порошок имел бежевую окраску. Содержание фтора и церия в нем составляло 31.9 и 59.4 мас. % соответственно. Для $\text{CeF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ расчетное содержание фтора и церия равно 32.5 и 59.8 мас. % соответственно.

Гидротермальную обработку гидратированного тетрафторида церия проводили при температурах 80, 100, 130 и 220°C в течение суток. Для этого навески (0.40 г) высушенного порошка помещали в тefлоновые вкладыши автоклавов емкостью 100 мл и добавляли к ним 30 мл дистиллированной воды (степень заполнения автоклавов составляла 30%). Закрытые автоклавы помещали в сушильный шкаф и нагревали до заданной температуры. После завершения обработки автоклавы извлекали из нагретого сушильного шкафа и остужали на воздухе. Твердофазные продукты гидротермальной обработки отделяли центрифугированием (рН маточных растворов во всех случаях составлял 2–3), несколько раз промывали дистиллированной водой и сушили при 50°C на воздухе до постоянной массы. Масса порошков, полученных в результате гидротермальной обработки при температурах 80, 100, 130 и 220°C, составляла 0.34, 0.28, 0.23, 0.19 г соответственно. Все порошки имели белую окраску.

Содержание фтора и церия в твердофазных образцах определяли методом пирогидролиза, для этого навеску анализируемого порошка в платиновой лодочке помещали в платиновую трубку, нагретую до 800°C, через которую пропускали водяной пар. Парогазовую смесь $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{HF}$ конденсировали в приемник с дистиллированной водой. Содержание церия определяли по массе остатка (CeO_2), содержание фтора – титрованием раствора в приемнике 0.1 М щелочью. Погрешность химического анализа составляла 0.25 и 0.5 мас. % от общего содержания фтора и церия соответственно.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на порошковом дифрактометре Bruker D2 Phaser ($\text{CuK}\alpha$) в диапазоне углов 2θ 10°–90° с шагом 0.02° 2θ и выдержкой 5 с/шаг. Обработку экспериментальных данных, в том числе уточнение параметров элементарной ячейки, осуществляли с использованием программного комплекса $\text{Diffra}^{\text{plus}}$ EVA и Topas 4.2.0.2.

Рентгеноспектральный микроанализ проводили на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-5910LV, снабженном энергодисперсионной аналитической системой Oxford Instruments AZtec Energy.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Инфралюм ФТ-02 (НПФ АП “Люмекс”) в диапазоне волновых чисел $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} , использовали суспензии порошков в вазелиновом масле.

Термический анализ образцов проводили с помощью анализатора TA Instruments SDT Q-600. Нагрев осуществляли в токе аргона в интервале температур $20\text{--}500^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева 5 град/мин , масса навесок составляла $\sim 50\text{ мг}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Осаждением плавиковой кислотой из водного раствора сульфата церия(IV) был получен твердофазный продукт, фазовый состав которого удовлетворительно совпадает с кристаллическими гидратами тетрафторида церия, полученными ранее [27, 28]. Отметим, что в анализируемом порошке присутствует и рентгеноаморфная фаза, что характерно для продуктов взаимодействия сульфата церия с плавиковой кислотой [28].

Рентгеноспектральный микроанализ полученного порошка показал, что мольное соотношение F/Ce в нем близко к 4, содержится также незначительное ($\sim 0.2\text{--}0.4\text{ ат. \%}$) количество серы, очевидно, в составе примесных сульфат-ионов.

Выдержка порошка гидратированного тетрафторида церия в воде в автоклаве при температуре 80°C в течение суток привела к получению твердофазного продукта, на дифрактограмме которого (рис. 1) помимо рефлексов исходного гидрата наблюдаются рефлексы неописанной ранее кубической фазы с параметром кристаллической ячейки $\sim 11.6\text{ \AA}$ [32], а также рефлексы, отвечающие CeF_3 (пр. гр. $P\bar{3}c1$ [33]).

Гидротермальная обработка исходного гидратированного тетрафторида церия при более высокой температуре (100°C) в течение суток привела к получению продукта, дифрактограмма которого приведена на рис. 2.

Основным компонентом полученного порошка является описанная выше кубическая фаза, рефлексы которой проиндцированы в пр. гр. $Fm\bar{3}m$, уточненное значение параметра элементарной ячейки составило $11.6624(6)\text{ \AA}$. В качестве незначительной примеси присутствует CeF_3 .

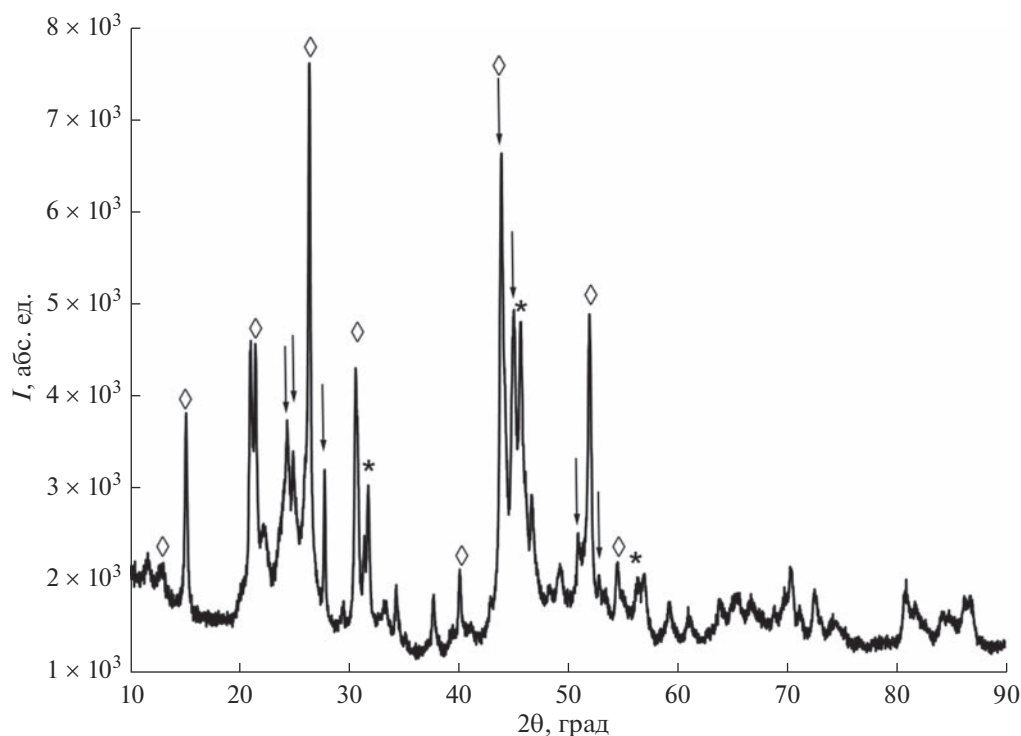


Рис. 1. Дифрактограмма образца, полученного выдержкой гидрата тетрафторида церия в воде при 80°C в течение 1 сут. Символами * отмечены основные рефлексы, отвечающие исходному $\text{CeF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; стрелками — основные рефлексы, отвечающие CeF_3 ; символами ◇ — основные рефлексы фазы, индцированной в кубической сингонии (пояснения в тексте).

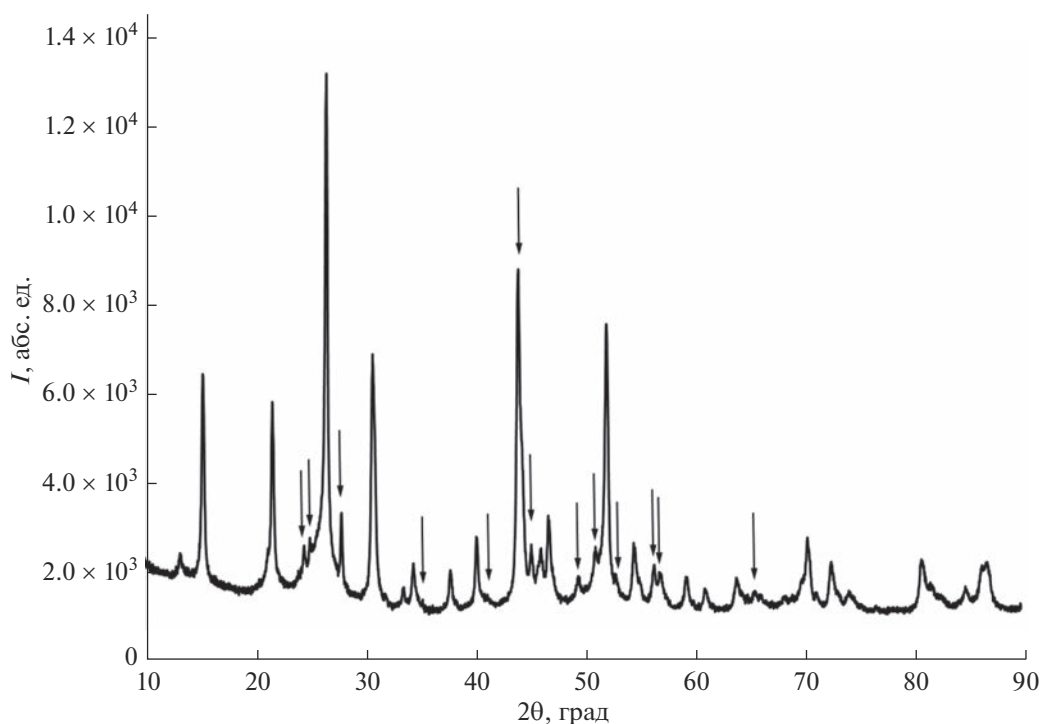


Рис. 2. Дифрактограмма образца, полученного гидротермальной обработкой исходного гидрата тетрафторида церия при 100°C в течение 1 сут. Стрелками отмечено положение основных рефлексов, отвечающих трифториду церия.

Состав полученного соединения установлен по данным химического анализа. Экспериментально определенное содержание церия в образце составляет 64.8 мас. %, фтора — 29.1 мас. %, что близко к соответствующим значениям для $\text{Ce}_3\text{F}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, для которого расчетное содержание церия равно 63.2 мас. %, фтора — 28.9 мас. %. Несколько повышенное содержание этих элементов может быть связано с присутствием в образце примеси CeF_3 (рис. 2). Таким образом, на основании полученных данных можно заключить, что основным продуктом гидротермальной обработки гидрата тетрафторида церия при 100°C является новое соединение состава, близкого к $\text{Ce}_3\text{F}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

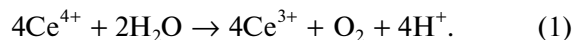
Анализ литературы по кристаллохимии фторидов редкоземельных и трансурановых элементов показал, что существует несколько классов соединений, имеющих подобную структуру и состав [32, 34–40]. К ним относятся безводные соли состава $\gamma\text{-KLn}_3\text{F}_{10}$ [38] и гидраты двойных фторидов редкоземельных элементов и тория $\gamma\text{-ThLn}_2\text{F}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Er}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ или Yb^{3+} , $Fm\bar{3}m$, $a \sim 10.7 \text{ \AA}$) [32]. Известны также гидраты двойных фторидов состава $\delta\text{-ALn}_3\text{F}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{NH}_4^+, \text{H}_3\text{O}^+$; $\text{Ln} = \text{Er}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Lu}^{3+}, \text{Y}^{3+}$, $Fm\bar{3}m$, $a \sim 15.4 \text{ \AA}$) [32].

На основании литературных данных можно предположить, что основным продуктом гидро-

термальной обработки гидратированного тетрафторида церия при 100°C является $[\text{Ce}^{4+}(\text{Ce}^{3+})_2\text{F}_{10}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ или $(\text{H}_3\text{O})\text{Ce}_3\text{F}_{10} \cdot y\text{H}_2\text{O}$. В то же время корректное установление природы полученного соединения требует проведения дополнительных исследований, например рентгеновской спектроскопии поглощения.

Сопоставление данных рентгенофазового анализа образцов, полученных при 80 и 100°C (рис. 1 и 2), позволяет утверждать, что новая фаза предполагаемого состава $\text{Ce}_3\text{F}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ формируется уже при 80°C.

Образование трехвалентного церия при низкотемпературной гидротермальной обработке гидратированного тетрафторида церия(IV) может быть связано с известной способностью соединений четырехвалентного церия окислять воду при температурах выше 60°C [10, 41, 42] с образованием молекулярного кислорода в соответствии со схемой:



Дополнительным подтверждением протекания этой реакции являются высокая кислотность маточных растворов (pH 2–3) и наличие кристаллического трифторида церия (CeF_3 , пр. гр. $P\bar{3}c1$, $a = 7.1293(7)$, $c = 7.285(2) \text{ \AA}$) в составе продукта гидротермальной обработки (рис. 2).

ИК-спектроскопия полученного порошка (рис. 3) подтверждает наличие в нем молекул во-

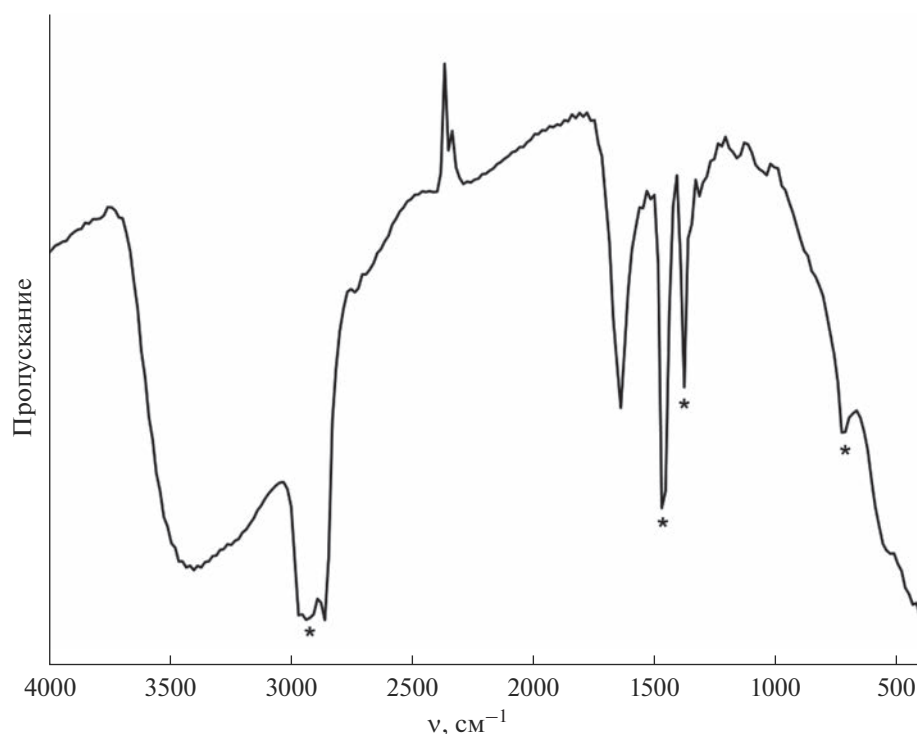


Рис. 3. ИК-спектр образца, полученного гидротермальной обработкой исходного гидрата тетрафторида церия при 100°C в течение 1 сут. Символами * отмечены полосы поглощения вазелинового масла.

ды, связанных водородными связями с фторид-ионами. В ИК-спектре присутствует широкая полоса поглощения с минимумом при 3395 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям $\nu(\text{OH})$, а также полоса поглощения при 1637 cm^{-1} , отвечающая деформационным колебаниям $\delta(\text{OH})$ молекул воды. Широкая полоса с максимумами при 432 и 401 cm^{-1} может являться наложением полос трансляционных колебаний $\tau(\text{H}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{F})$ и валентных колебаний $\nu(\text{Ce}-\text{F})$. Сопоставление экспериментального ИК-спектра с результатами моделирования, проведенного ранее [28], позволяет заключить, что в структуре соединения предполагаемого состава $\text{Ce}_3\text{F}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ присутствуют водородные связи между атомами фтора и молекулами гидратной воды $\text{F}\cdots\text{HOH}$.

Результаты термогравиметрического и дифференциального термического анализа образца, полученного гидротермальной обработкой исходного гидратированного тетрафторида церия при температуре 100°C, приведены на рис. 4. Подобно другим гидратам лантанидов и актинидов, имеющим кубическую структуру [32], потеря массы начинается практически с 30°C. Первые два эндотермических эффекта (40 и 145°C) можно отнести к потере адсорбированной и гидратной воды соответственно. Третий, эндотермический, эффект в области 255°C связан, по-видимому, с потерей воды, находящейся в составе иона гидроксония

H_3O^+ [32]. Экзотермический эффект с максимумом при 313°C отвечает выделению HF [32]. Характер термического разложения анализируемого образца в целом соответствует результатам термогравиметрического и дифференциального термического анализа фазы $(\text{H}_3\text{O})\text{Yb}_3\text{F}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [32]. По данным РФА, конечным продуктом термического разложения до 500°C является трифторид церия CeF_3 .

Расчет потерь массы образцом при термическом разложении также дает возможность оценить его состав. Общая потеря массы образцом при нагревании до 500°C составляет ~10.5%, при этом уменьшение массы при удалении гидратной воды и разложении иона гидроксония составляет 7.9%, а при выделении HF — 2.6% соответственно, и удовлетворительно соотносятся как 3 : 1. Теоретические значения этих потерь массы фазой $\text{Ce}_3\text{F}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с образованием CeF_3 составляют 8.1 и 2.8% соответственно. Результаты термогравиметрии подтверждают химический состав нового соединения как $\text{Ce}_3\text{F}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или, что наиболее вероятно, $(\text{H}_3\text{O})\text{Ce}_3\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Для получения дополнительной информации о процессах, протекающих в ходе нагрева фазы предполагаемого состава $\text{Ce}_3\text{F}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ее подвергали термической обработке при температуре 300°C в динамической инертной атмосфере (аргон) в течение 1 ч. По данным РФА (рис. 5) продукт отжига содержит две фазы: CeF_3 (пр. гр.

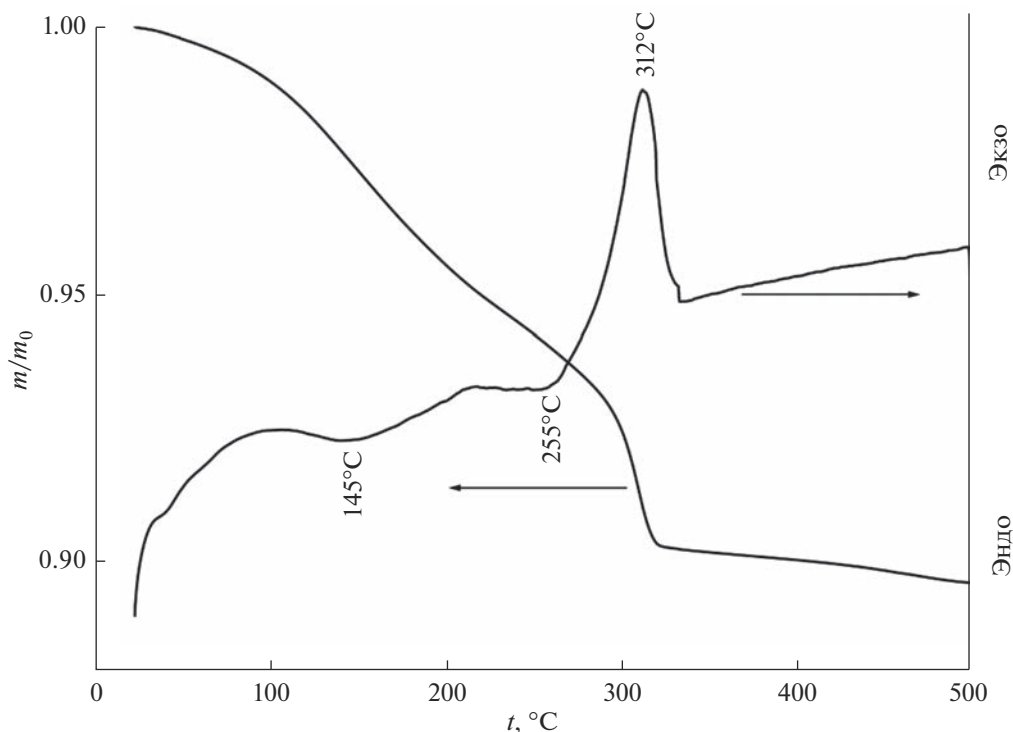


Рис. 4. Данные термогравиметрического и дифференциального термического анализа образца, полученного гидротермальной обработкой исходного гидратированного тетрафторида церия при температуре 100°C в течение 1 сут.

$P\bar{3}c1$, $a = 7.1319(5)$, $c = 7.2893(6)$ Å) и $Ce_3F_{10} \cdot xH_2O$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 11.5745(9)$ Å), но относительное содержание в нем трифторида церия значительно выше, чем в исходном продукте гидротермальной обработки (рис. 2). Увеличение содержания кристаллического трифторида церия в результате термического отжига может быть связано с восстановлением четырехвалентного церия водой при повышенных температурах.

РФА показал, что в результате нагрева фазы предполагаемого состава $Ce_3F_{10} \cdot 3H_2O$ от комнатной температуры до 300°C происходит уменьшение параметра элементарной ячейки от ~11.66 до ~11.57 Å. Данный эффект может быть связан с удалением кристаллизационной воды при сохранении структурного каркаса соединения. Аналогичное сжатие элементарной ячейки с сохранением кристаллической структуры в ходе дегидратации наблюдалось ранее для $CeF_4 \cdot H_2O$ [28] и $\gamma-ThEr_2F_{10} \cdot xH_2O$ [32].

Гидротермальная обработка исходного гидрата тетрафторида церия при 130°C приводит к образованию твердофазного продукта, дифрактограмма которого приведена на рис. 6. Анализ полученных данных показывает, что в его составе присутствуют три кристаллические фазы. Первая соответствует соединению предполагаемого состава $Ce_3F_{10} \cdot 3H_2O$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 11.6841(7)$ Å).

Вторая кристаллизуется в кубической сингонии (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 5.4174(3)$ Å) и представляет собой либо диоксид церия, либо изоструктурный ему $CeOF$. Параметр элементарной ячейки CeO_2 составляет 5.41 Å [43, 44], а $CeOF$ — 5.69–5.70 Å [45–47], поэтому наиболее вероятно, что вторая кристаллическая фаза представляет собой диоксид церия. Рефлексы третьей фазы соответствуют трифториду церия (пр. гр. $P\bar{3}c1$, $a = 7.132(2)$, $c = 7.277(2)$ Å).

Таким образом, при гидротермальной обработке гидратированного тетрафторида церия при 130°C одновременно протекают процессы восстановления Ce^{+4} до Ce^{+3} (реакция (1)) и гидролиза с образованием кристаллического диоксида церия. Отметим, что даже CeF_3 при повышенных температурах в присутствии воды и кислорода подвергается окислительному гидролизу до CeO_2 [48].

Можно ожидать, что при повышении температуры гидротермальной обработки гидролитические процессы будут протекать с более высокой скоростью, что приводит к полному разрушению $Ce_3F_{10} \cdot 3H_2O$. Действительно, рентгенофазовый анализ твердофазного продукта, полученного гидротермальной обработкой исходного гидратированного тетрафторида церия при 220°C, показал присутствие в нем только двух кристалличе-

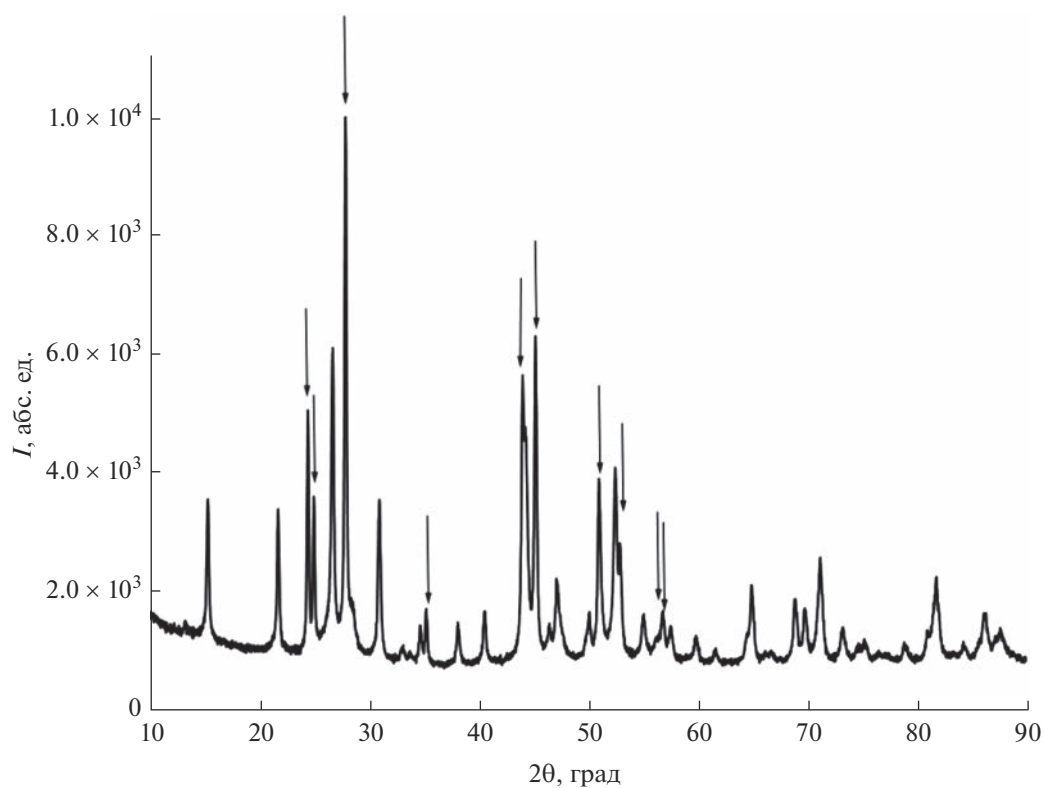


Рис. 5. Дифрактограмма образца, полученного отжигом в инертной атмосфере фазы предполагаемого состава $\text{Ce}_3\text{F}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при 300°C в течение 1 ч. Стрелками отмечено положение основных рефлексов, отвечающих трифториду церия.

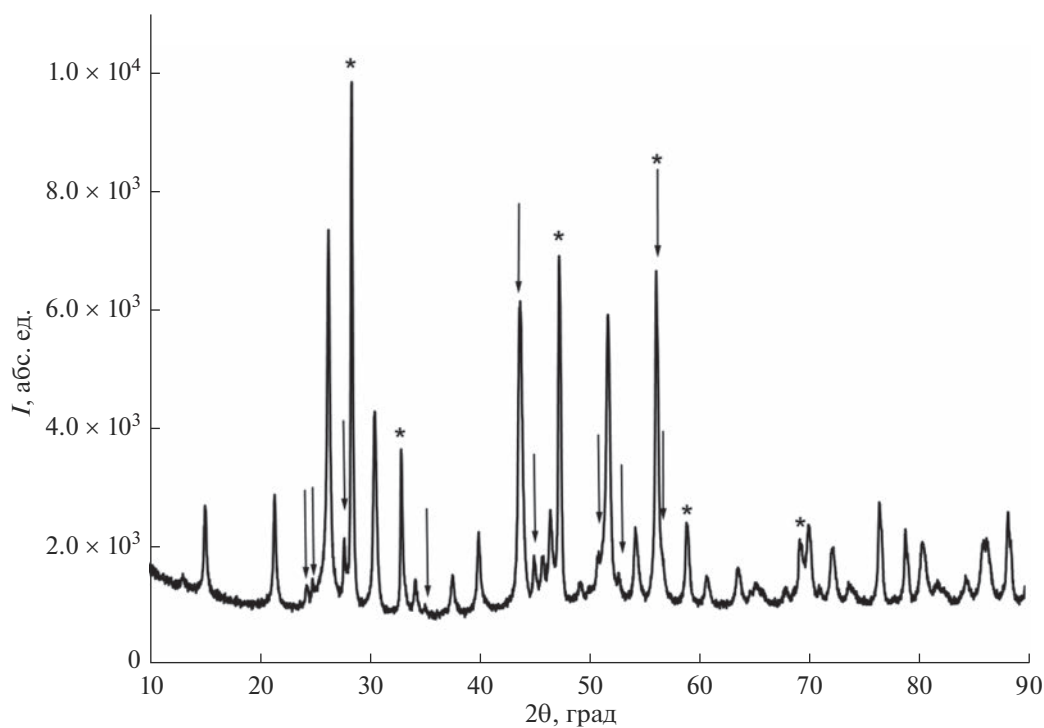


Рис. 6. Дифрактограмма образца, полученного гидротермальной обработкой исходного гидрата тетрафторида церия при 130°C в течение 1 сут. Стрелками отмечено положение основных рефлексов, отвечающих трифториду церия; символами * — диоксиду церия.

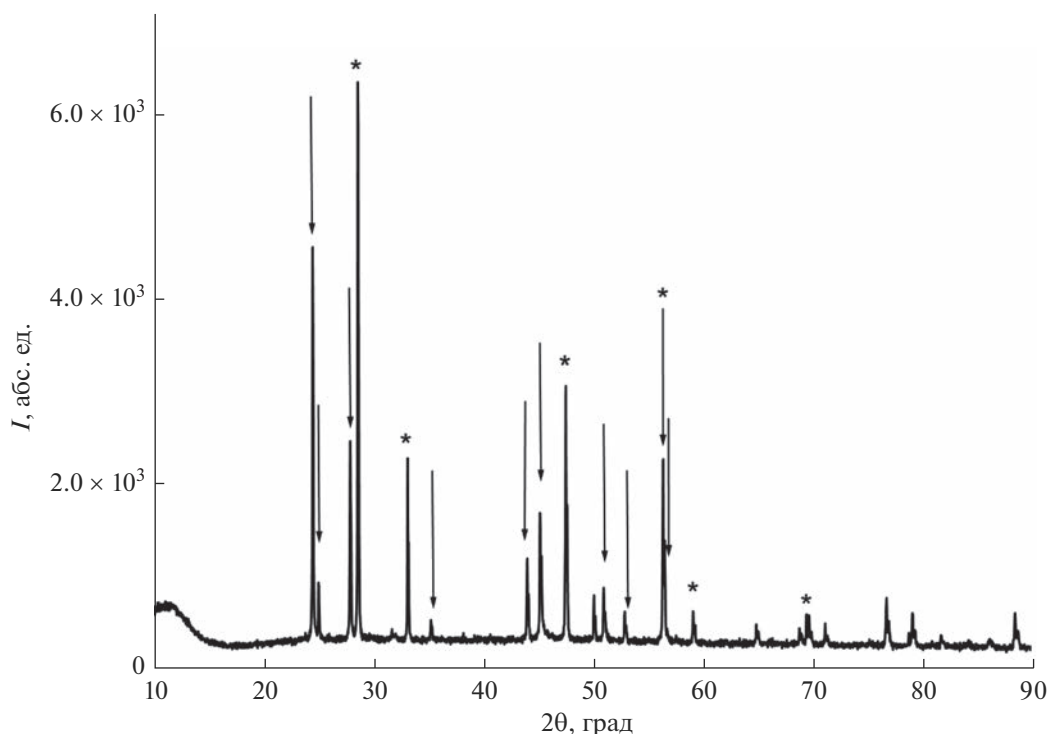


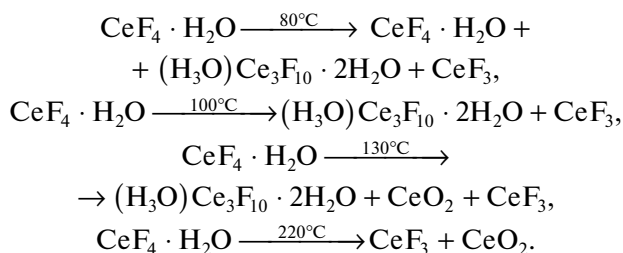
Рис. 7. Дифрактограмма образца, полученного гидротермальной обработкой исходного гидрата тетрафторида церия при 220°C в течение 1 сут. Стрелками отмечено положение основных рефлексов, отвечающих трифториду церия; символами * — диоксиду церия.

ских фаз (рис. 7): CeO_2 ($a = 5.41381(4) \text{ \AA}$) и CeF_3 ($a = 7.13112(6)$, $c = 7.2868(2) \text{ \AA}$).

Таким образом, увеличение температуры гидротермальной обработки до 130 и 220°C приводит к восстановлению фторидов четырехвалентного церия с образованием CeF_3 и их гидролизу с формированием CeO_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ поведения гидрата тетрафторида церия в гидротермальных условиях показал, что при температурах 80–100°C происходит частичное восстановление четырехвалентного церия водой с образованием ранее неопisanного соединения, которому может быть приписан состав $\text{Ce}_3\text{F}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или, как наиболее вероятный, $(\text{H}_3\text{O})\text{Ce}_3\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При более высоких температурах гидротермальной обработки (130–220°C) также происходит гидролиз фторидных соединений церия с образованием кристаллического CeO_2 . Гидротермальная обработка при 220°C приводит к полному восстановлению церия(IV) в составе фторидных соединений и образованию наряду с CeO_2 кристаллического CeF_3 . Предполагаемые схемы химических процессов, протекающих в гидротермальных условиях, представлены ниже:



Фаза предполагаемого состава $\text{Ce}_3\text{F}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (или $(\text{H}_3\text{O})\text{Ce}_3\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) может быть первым гидратом фторида церия, изоструктурным описанным ранее гидратам двойных фторидов редкоземельных элементов и актиноидов $\text{AnLn}_2\text{F}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{An} = \text{Th}^{4+}$; $\text{Ln} = \text{Er}^{3+}$, Dy^{3+} или Yb^{3+}). Данная фаза кристаллизуется в пр. гр. $Fm\bar{3}m$ с параметром элементарной ячейки 11.66 Å. Ее нагрев до температуры 300°C в инертной атмосфере приводит к уменьшению параметра элементарной ячейки (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 11.57 \text{ \AA}$) и частичному разложению с образованием CeF_3 .

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ИОФ РАН и ЦКП ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке РФ
(грант № 19-13-00416).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lin H.-J., Li H.-W., Murakami H. et al. // J. Alloys Compd. 2018. V. 735. P. 1017.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.239>
2. Liu G.K., Jursich G., Huang J. et al. // J. Alloys Compd. 1994. V. 213–214. P. 207.
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90905-9](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90905-9)
3. Sun Y., Yang X., Mei H. et al. // ACS Omega. 2021. V. 6. № 17. P. 11348.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00332>
4. Haase M., Schäfer H. // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 5808.
<https://doi.org/10.1002/anie.201005159>
5. Shan G.-B., Demopoulos G.P. // Adv. Mater. 2010. V. 22. P. 4373.
<https://doi.org/10.1002/adma.201001816>
6. van der Ende B.M., Aarts L., Meijerink A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11(47). P. 11081.
<https://doi.org/10.1039/b913877c>
7. Wang F., Liu X. // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38(4). P. 976.
<https://doi.org/10.1039/b809132n>
8. Wang F., Banerjee D., Liu Y. et al. // Analyst. 2010. V. 135. P. 1839.
<https://doi.org/10.1039/c0an00144a>
9. Chilingarov N.S., Knot'ko A.V., Shlyapnikov I.M. et al. // J. Phys. Chem. A. 2015. V. 119(31). P. 8452.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b04105>
10. Binnemans K. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. 2006. V. 36. P. 281.
[https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(06\)36003-5](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(06)36003-5)
11. Furuya T., Kamlet A.S., Ritter T. // Nature. 2011. V. 473. P. 470.
<https://doi.org/10.1038/nature10108>
12. Grzechnik A., Underwood C.C., Kolis J.W. et al. // J. Fluor. Chem. 2013. V. 156. P. 124.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2013.09.002>
13. Lopez C., Deschanel X., Bart J.M. et al. // J. Nucl. Mater. 2003. V. 312. P. 76.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(02\)01549-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)01549-0)
14. Marsac R., Réal F., Banik N.L. et al. // Dalton. Trans. 2017. V. 46. P. 13553.
<https://doi.org/10.1039/C7DT02251D>
15. Schmidt R., Müller B.G. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1999. V. 625. P. 605.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3749\(199904\)62-5:4<605::AID-ZAAC605>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3749(199904)62-5:4<605::AID-ZAAC605>3.0.CO;2-6)
16. Zachariasen W.H. // Acta Crystallogr. 1949. V. 2. P. 388.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X49001016>
17. Brown D. // Halides of the Lanthanides and Actinides. New York: Wiley, 1968. 288 p.
18. Gabela F., Kojić-Prodić B., Šljukić M. et al. // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 1977. V. 33(12). P. 3733.
<https://doi.org/10.1107/S0567740877011960>
19. Waters T.N. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1960. V. 15. P. 320.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(60\)80061-9](https://doi.org/10.1016/0022-1902(60)80061-9)
20. Hall D., Rickard C.E.F., Waters T.N. // Nature. 1965. V. 207. P. 405.
<https://doi.org/10.1038/207405b0>
21. Gerasimenko A.V., Davidovich R.L., Tkachev V.V. et al. // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Reports Online. 2006. V. 62(2). P. M196.
<https://doi.org/10.1107/S1600536805042479>
22. Du Y., Yu J., Chen Y. et al. // Dalton. Trans. 2009. V. 2009. P. 6736.
<https://doi.org/10.1039/b902998b>
23. Гельмбольдт В.О., Ганин Э.В., Короева Л.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 11. С. 1833.
24. Рахматуллаев К., Талипов Ш.Т., Юсупова Р. // Докл. АН УзССР. 1962. № 4. P. 46.
25. Опаловский А.А. // Изв. СО АН СССР. 1964. Т. 67. С. 46.
26. Киселев Ю.М., Мартыненко Л.И., Спицын В.И. // Журн. неорган. химии. 1975. Т. 20. С. 576.
27. Asker W., Wylie A. // Aust. J. Chem. 1965. V. 18. № 7. P. 959.
<https://doi.org/10.1071/CH9650959>
28. Il'in E.G., Parshakov A.S., Iskhakova L.D. et al. // J. Fluor. Chem. 2020. V. 236. P. 109576.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2020.109576>
29. Dawson J.K., D'Eye R.W.M., Truswell A.E. // J. Chem. Soc. 1954. P. 3922.
<https://doi.org/10.1039/jr9540003922>
30. Champion M.J.D., Levason W., Reid G. // J. Fluor. Chem. 2014. V. 157. P. 19.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2013.10.014>
31. Il'in E.G., Parshakov A.S., Yarzhevsky V.G. et al. // J. Fluor. Chem. 2021. V. 251. P. 109897.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2021.109897>
32. Le Berre F., Boucher E., Allain M. et al. // J. Mater. Chem. 2000. V. 10. P. 2578.
<https://doi.org/10.1039/b002520h>
33. Cheetham A.K., Fender B.E.F., Fuess H. et al. // Acta Crystallogr., Sect. B. 1976. V. 32. P. 94.
<https://doi.org/10.1107/S0567740876002380>
34. Kuznetsov S.V., Osiko V.V., Tkatchenko E.A. et al. // Russ. Chem. Rev. 2006. V. 75. P. 1065.
<https://doi.org/10.1070/RC2006v075n12ABEH003637>
35. Caron C., Boudreau D., Ritcey A.M. // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. P. 9955.
<https://doi.org/10.1039/C5TC02527C>
36. Andreev O.V., Razumkova I.A., Boiko A.N. // J. Fluor. Chem. 2018. V. 207. P. 77.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.12.001>
37. Stephens N.F., Lightfoot P. // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. P. 260.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.09.032>
38. Podberezskaya N.V., Potapova O.G., Borisov S.V. et al. // J. Struct. Chem. 1977. V. 17. P. 815.
<https://doi.org/10.1007/BF00746034>

39. *Fedorov P.P., Kuznetsov S.V., Osiko V.V.* // Progress in Fluorine Science Series. Elsevier, 2016. P. 7.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801639-8.00002-7>
40. *Fedorov P.P., Mayakova M.N., Kuznetsov S.V. et al.* // Nanosyst. Physics, Chem. Math. 2017. V. 8(4). P. 462.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2017-8-4-462-470>
41. *Dzhabiev T.S., Tkachenko V.Y., Dzhabieva Z.M. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94(7). P. 1330.
<https://doi.org/10.1134/S0036024420060096>
42. *Kärkäs M.D., Verho O., Johnston E.V. et al.* // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 11863.
<https://doi.org/10.1021/cr400572f>
43. *Prieur D., Bonani W., Popa K. et al.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 5760.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00506>
44. *Plakhova T.V., Romanchuk A.Y., Butorin S.M. et al.* // Nanoscale. 2019. V. 11. P. 18142.
<https://doi.org/10.1039/c9nr06032d>
45. *Finkelburg W., Stein A.* // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. P. 1296.
<https://doi.org/10.1063/1.1747929>
46. *Udayakantha M., Schofield P., Waetzig G.R. et al.* // J. Solid State Chem. 2019. V. 270. P. 569.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.12.017>
47. *Baenziger N.C., Holden J.R., Knudson G.E. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 4734.
<https://doi.org/10.1021/ja01647a073>
48. *Zakiryanova I.D., Mushnikov P.N., Nikolaeva E.V. et al.* // Processes. 2023. V. 11. P. 988.
<https://doi.org/10.3390/pr11040988>