

В.Ф. Зінченко<sup>1</sup>, О.В. Стамікосто<sup>1</sup>, Н.М. Компаніченко<sup>2</sup>  
**Фазовий склад та спектральні характеристики систем  
LnF<sub>3</sub>-Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Ln-La, Sm, Gd, Tm)**

<sup>1</sup>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](mailto:vfzinchenko@ukr.net)**

<sup>2</sup>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.karnet](mailto:omelchuk@ionc.karnet)**

Методами рентгенівського фазового аналізу (РФА), спектроскопії дифузного відбиття (СДВ) та ІЧ спектроскопії досліджено характер взаємодії та фазовий склад продуктів у системах LnF<sub>3</sub>-Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Ln-La, Sm, Gd, Tm). Встановлено факт утворення (у випадку системи TmF<sub>3</sub>-Tm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> - у значній кількості), крім звичних фаз сульфогторидів складу LnSF, також "аномальних" фаз сполук різновалентних лантанідів. Їх наявність спричиняє появу оксигенвмісних фаз при контакті продуктів синтезу з повітрям. Обговорено вплив останніх на характер спектральних кривих в ІЧ діапазоні спектру.

**Ключові слова:** спектроскопія дифузного відбиття (СДВ), методи рентгенівського фазового аналізу (РФА), різновалентні лантаніди.

*Стаття постуила до редакції 22.09.2008; прийнята до друку 15.06.2009.*

## Вступ

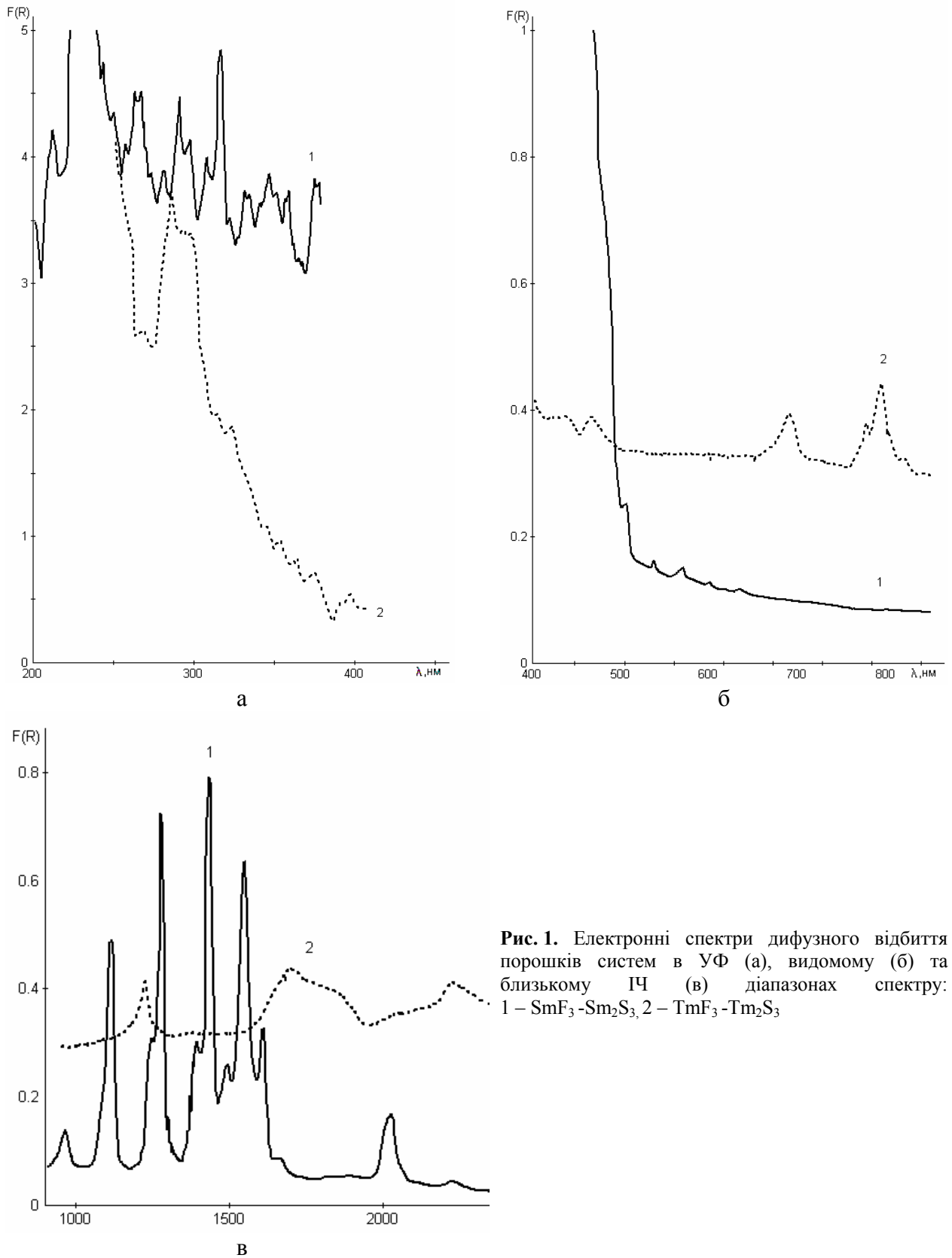
Сульфогториди (або, інакше, фторидсульфіди) лантанідів із загальною формулою LnSF відомі для усього ряду, а також ітрію. Вони кристалізуються у двох структурних типах [1,2]: а) тетрагональний, типу PbFCl – для сполук лантанідів від La до Dy (крім Eu), а також для низько-температурної модифікації ( $\alpha$ -LnSF) сполук лантанідів від Y до Er; б) гексагональний – для високотемпературної модифікації сполук лантанідів та ітрію ( $\beta$  - LnSF, Ln – Y, Ho, Er), а також YbSF та LuSF. Автором роботи [3] встановлено можливість утворення різновалентної сполуки Yb(II, III) нового структурного типу, Yb<sub>3</sub>S<sub>2</sub>F<sub>4</sub>. Систематичне дослідження, проведене нами [4], виявило значну поширеність фаз цього типу серед продуктів синтезу сульфогторидів. Встановлено, що т. з. "аномальні" сульфогториди наявні в якості домішок до сульфогторидів лантанідів звичного складу, зокрема, NdSF, SmSF, GdSF, DySF. У випадку сульфогториду тулію фаза складу Tm<sub>3</sub>S<sub>2</sub>F<sub>4</sub> становить понад половину усього продукту синтезу. Обробка ж у сольовому розтопі NaCl-KCl призводить до появи аналогічних фаз й у випадку сполук ітрію, лантану, а також збільшення її вмісту у вищезгаданих сполуках [5].

## I. Методика досліджень

У даній роботі зроблено спробу з'ясувати питання про взаємозв'язок між фазовим складом, електронними спектрами дифузного відбиття та ІЧ спектрами пропускання деяких сульфогторидів лантанідів. Методику синтезу сульфогторидів та їх кількісного РФА детально описано в роботі [4]. Спектри дифузного відбиття у діапазоні 200-2500 нм за допомогою спектрофотометра "Lambda 9" (Perkin-Elmer) записували у координатах  $F(R) = f(\lambda)$ , де  $F(R)$  – функція Кубелки-Мунка [6], що є аналогом оптичної густини розчину. ІЧ спектри пропускання порошоків, запресованих у матрицю бромиду калію, за звичайною методикою знімали на спектрофотометрі Specord M-80 у діапазоні хвильових чисел 1600-200 см<sup>-1</sup> (довжин хвиль 6,25-50 мкм).

## II. Результати експерименту та їх обговорення

Електронні спектри зразків сульфогторидних лантанідів, включаючи лантан, самарій, гадоліній та тулій (у меншій мірі) в УФ діапазоні виявляють широку та слабкоструктуровану смугу поглинання



**Рис. 1.** Електронні спектри дифузного відбиття порошків систем в УФ (а), видимому (б) та близькому ІЧ (в) діапазонах спектру: 1 –  $\text{SmF}_3\text{-Sm}_2\text{S}_3$ , 2 –  $\text{TmF}_3\text{-Tm}_2\text{S}_3$

(рис. 1 а). Її можна віднести до електронного переносу заряду  $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$ , оскільки вона є характерною й для сульфідів лантанідів і відсутня для фторидів лантанідів. Виняток становить сульфотторид тулію, у випадку якого смуга

поглинання є значно зсунутою у короткохвильовий бік і відображає переважно електронні переходи  $4f \rightarrow 5d$  в  $\text{Tm(II)}$  через значний вміст фази  $\text{Tm}_3\text{S}_2\text{F}_4$  (табл.).

Оскільки йони  $\text{La}^{3+}$  та  $\text{Gd}^{3+}$  мають порожню та,

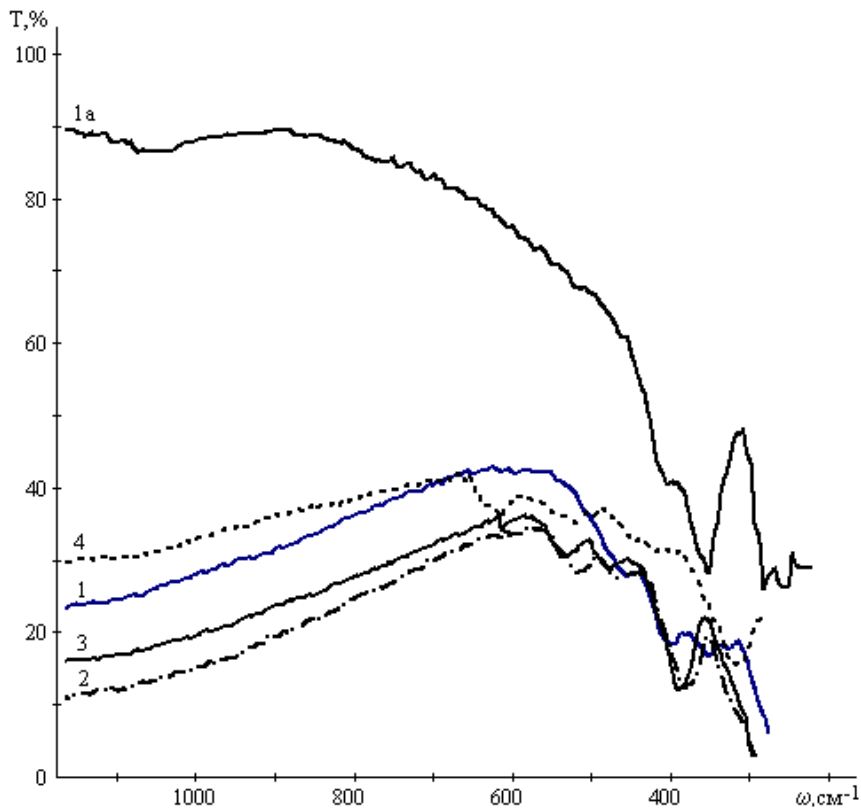
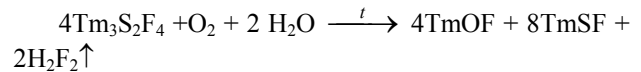
Фазовий склад продуктів взаємодії у системах LnF<sub>3</sub>-Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

| Система   | Якісний та кількісний (мас.%) склад фаз                                | Примітки               |
|---|--|------------------------|
| LaF <sub>3</sub> – La <sub>2</sub> S <sub>3</sub> | LnSF(53), La <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (25), LaF <sub>3</sub> (21)   | Наявні домішки оксофаз |
| SmF <sub>3</sub> – Sm <sub>2</sub> S <sub>3</sub> | SmSF(89), Sm <sub>3</sub> S <sub>2</sub> F <sub>4</sub> (11)           | Наявні домішки оксофаз |
| GdF <sub>3</sub> – Gd <sub>2</sub> S <sub>3</sub> | GdSF(95), Gd <sub>3</sub> S <sub>2</sub> F <sub>4</sub> (5)            | Наявні домішки оксофаз |
| TmF <sub>3</sub> – Tm <sub>2</sub> S <sub>3</sub> | Tm <sub>3</sub> S <sub>2</sub> F <sub>4</sub> (57), TmSF(26), TmOF(17) | Вміст оксофаз значний  |

відповідно, наполовину заповнені (а отже – стабільні) електронні оболонки, у них неможливі (або утруднені) внутрішньоцентрові 4f-4f електронні переходи. Натомість такі переходи мають місце в йонах Sm<sup>3+</sup> та Tm<sup>3+</sup> (а також у Sm<sup>2+</sup>, Gd<sup>2+</sup> та Tm<sup>2+</sup>), що проявляється у вигляді відносно вузьких смуг (піків) у видимому й близькому ІЧ діапазонах спектру (рис. 1 б, в). Проте, вони є значно менш виразними у порівнянні з аналогічними піками фторидів лантанідів (особливо це є помітним у випадку сульфогториду тулію з вищеназаних причин).

ІЧ спектри пропускання (рис. 2) продуктів

синтезу підтверджують дані РФА та електронних спектрів дифузного відбиття. Крім смуг поглинання в області 300-450 см<sup>-1</sup>, характерних для фторидів металів (рис. 2, крива 1а), у випадку сульфогторидів лантанідів з'являється низка смуг в області 450-650 см<sup>-1</sup>. Особливо виразними вони є у випадку тулію. Це, безумовно, є ознакою наявності оксигенвмісних фаз (оксофаз) у продукті, які виникають внаслідок окиснювального гідролізу фази Tm<sub>3</sub>S<sub>2</sub>F<sub>8</sub> за можливою схемою:



**Рис. 2.** Коливальні спектри пропускання систем у середньому та далекому ІЧ діапазонах спектру: 1 – LaF<sub>3</sub> - La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 2 – SmF<sub>3</sub> - Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 3 – GdF<sub>3</sub> - Gd<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 4 – TmF<sub>3</sub>-Tm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (для порівняння наведено й LaF<sub>3</sub> (1а))

Крім того, у випадку сульфогториду лантану “фторидна” смуга в діапазоні  $300\text{-}450\text{ см}^{-1}$  є невиразною, що пояснюється наявністю значної кількості фаз вихідних речовин (реакція відбулась приблизно наполовину). Найвиразнішими є смуги поглинання для сульфогторидів самарію та гадалінію, які містять найменшу кількість домішкових фаз. Звертає на себе увагу той факт, що зі збільшенням порядкового номеру лантаніду спостерігається певний гіпсохромний зсув смуг поглинання, що, безумовно, пов'язане зі зростанням жорсткості зв'язків лантанід-фтор. Однак, у випадку сульфогториду тулію відбувається зворотне явище (батохромний зсув основної смуги поглинання), що є наслідком значного вмісту фази  $\text{Tm}_3\text{S}_2\text{F}_4$  з наявністю відносно великого за розміром йону  $\text{Tm}^{2+}$ . Таким

чином, встановлено вплив фазового складу систем  $\text{LnF}_3\text{-Ln}_2\text{S}_3$ , зокрема “аномальних” фаз сульфогторидів різновалентних лантанідів типу  $\text{Ln}_3\text{S}_2\text{F}_4$ , на характер електронних й коливальних спектрів продуктів синтезу. Виявлено кореляцію між вмістом “аномальних” й оксигенвмісних фаз, що викликано нестабільністю валентного стану Ln(II) в атмосфері повітря.

**Зінченко В.Ф.** – доктор хімічних наук, доцент, завідувач відділу ;

**Стамікосто О.В.** – інженер відділу;

**Компаніченко Н.М.** – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник відділу.

- [1] П.Г. Рустамов, О.М. Алиев, А.В. Эйнулаев, И.П. Алиев. *Хальколантанаты 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**, S.2693-2699 (2001).
- [3] Th. Schleid.  $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$ : Eine gemischtvalentes Ytterbiumfluoridsulfid gemäß  $\text{YbF}_2\cdot 2\text{YbFS}$  // *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **626**, S. 2429-2431 (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 сульфогторидів  $\text{Ln}_3\text{S}_2\text{F}_4$  (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, 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 сульфогторидів лантанідів // *Укр. хім. Журнал*, **70(3)** сс. 30-34 (2004).
- [6] Г. Кортюм, В. Браун, Г. Герцог. Принципы и методика измерения в спектроскопии диффузного отражения // *Успехи физ. наук*, **85(2)**, сс. 365-380 (1965).

V.F. Zinchenko<sup>1</sup>, O.V. Stamikosto<sup>1</sup>, N.M. Kompanichenko<sup>2</sup>

## Phase composition and spectral characterization of systems $\text{LnF}_3\text{-Ln}_2\text{S}_3$ (Ln-La, Sm, Gd, Tm)

<sup>1</sup>*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: : [vfzinchenko@ukr.net](mailto:vfzinchenko@ukr.net)*

<sup>2</sup>*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](mailto:omelchuk@ionc.kar.net)*

Character of interaction and phase composition of products in systems  $\text{LnF}_3\text{-Ln}_2\text{S}_3$  (Ln - La, Sm, Gd, Tm) by the methods of the X-ray phase analysis (XRPA), spectroscopy of diffuse reflectance (SDR) and IR spectroscopy was investigated. The fact of formation (in case of system  $\text{TmF}_3\text{-Tm}_2\text{S}_3$  - in a significant amount), besides of usual phases of sulphofluorides of composition LnSF, also "abnormal" phases of compounds of different -valence lanthanides. Their presence causes an occurrence of oxygen-containing phases at contact of products of synthesis with air. Influence of the last on character of spectral curves in an IR spectrum range is discussed.