

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 6

ИЮНЬ 1971 г.

ТОМ XL

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 546.655

ФТОРИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Л. Р. Бланова

Рассмотрены методы получения простых и двойных фторидов редкоземельных элементов (РЗЭ) как в обычном, трехвалентном, так и в двух- и четырехвалентном состоянии. Обсуждаются структуры этих соединений, их полиморфные модификации и особенности образования твердых растворов.

Сопоставлены физико-химические свойства фторсодержащих соединений РЗЭ с природой химической связи и особенностями электронной структуры атомов РЗЭ. Приведены данные о поведении фторидов РЗЭ в системах, содержащих фториды и окислы других элементов.

Библиография — 372 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	945
II. Синтез и свойства трифторидов редкоземельных элементов	946
III. Взаимодействие трифторидов редкоземельных элементов с фторидами других элементов	958
IV. Оксифториды редкоземельных элементов	966
V. Фториды двух- и четырехвалентных редкоземельных элементов	969

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы значительно возрос интерес к исследованиям фтористых соединений редкоземельных элементов (РЗЭ). Это объясняется появлением новых областей применения трифторидов РЗЭ и их соединений с фторидами других элементов, например таких, как лазерная техника и микроэлектроника. Развитие этих областей применения фторидов потребовало не только усовершенствования методов получения и очистки последних, но и разработки способов выращивания оптических монокристаллов, уточнения их строения и выяснения структурных особенностей активированных фторидов.

Важной областью применения фторидов РЗЭ является также металлургия, поскольку при металлотермическом восстановлении наиболее подходящим материалом для получения чистых металлов служат именно трифториды¹⁻⁵.

Известно также значение трифторидов для атомной техники, аналитической химии и технологии разделения элементов, где используется низкая растворимость трифторидов РЗЭ в воде и кислотах для отделения редкоземельных и выделения трансурановых элементов с LaF₃ в качестве носителя. Сравнительно малая летучесть трифторидов при высоких температурах служит основанием для их применения при отделении

урана в виде UF_6 от продуктов деления в ходе регенерации и очистки ядерного горючего⁶⁻⁸. Таким образом, знание химических и структурных особенностей трифторидов редкоземельных элементов, особенностей их взаимодействия с фторидами других металлов и, вообще, поведения в различных системах важно для многих отраслей современной техники.

Публикации обзорного характера о фторидах РЗЭ в основном относятся к более раннему периоду⁹⁻¹¹, либо касаются только некоторых свойств трифторидов¹², методов их синтеза^{13, 14} или лазерных свойств фторидов¹⁵⁻¹⁷. Из публикаций последних лет отметим обзор Тома¹⁸ и монографию Брауна¹⁹ о галогенидах лантанидов и актинидов.

В настоящем обзоре обобщены сведения о химических и физико-химических свойствах трифторидов РЗЭ, их соединений с фторидами щелочных и щелочноземельных элементов, оксифторидов и фторидов редкоземельных элементов с валентностью, отличной от трех. Значительное внимание уделено структурным и кристаллохимическим особенностям этих соединений, поскольку они определяют многие практические важные свойства. Вопросы, связанные с лазерными характеристиками активированных кристаллов фторидов, не рассматриваются, так как они часто освещаются в литературе, в том числе и химической¹⁵⁻¹⁷.

К редкоземельным элементам в данном обзоре отнесены лантаниды и иттрий.

II. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТРИФТОРИДОВ РЗЭ

1. Получение безводных трифторидов РЗЭ

Для получения безводных трифторидов РЗЭ используются методы дегидратации продуктов, осаждающихся из растворов солей этих элементов фтористоводородной кислотой, или фторирования окислов РЗЭ.

1. Фтористоводородная кислота осаждает из водных растворов солей РЗЭ трифториды, содержащие некоторое количество воды^{20, 21}, в значительной мере зависящее от условий их осаждения и промывания²³⁻²⁵. Почти не содержащий воды трифторид лантана можно получить из раствора нитрата в 95%-ном этиловом спирте²².

Гидратированные трифториды теряют в весе уже при 40—60°^{23, 24}, однако обезводить их нагреванием на воздухе не удается, так как при низкой температуре (до 300°) вода полностью не удаляется, а при более высокой температуре происходит частичный гидролиз трифторидов с образованием оксифторидов. По данным²³, большинство содержащих воду трифторидов непрерывно теряет в весе при нагревании на воздухе от 40 до 900°, и лишь некоторые из них (NdF_3 , GdF_3) можно получить дегидратацией (350—375°) без заметного загрязнения оксифторидами. Высушенные при 100—150° осадки содержат еще несколько процентов воды²⁶.

Для получения безводных трифторидов предварительно прогретые при 100—150° гидратированные продукты прокаливают в вакууме при 300—350°^{2-3, 27} или в токе фтористого водорода и инертного газа^{1, 2, 5, 28, 29} при 600—1000°. Иногда для получения безводных трифторидов обрабатывают их гидраты избытком NH_4F или NH_4HF_2 с последующей отгонкой летучих продуктов^{13, 30, 31}.

Прокаливание гидратированных трифторидов, обогащенных изотопом ^{18}O , в инертной атмосфере и масс-спектрометрическое определение кислорода в продуктах прокаливания приводят к выводу, что процесс дегидратации заканчивается при температуре ~500° без заметного образования оксифторидов и окислов³². Однако, по данным³³, в газовой фазе над фторидом лантана при дегидратации в атмосфере аргона присут-

ствует небольшое количество HF уже при 500°, что должно указывать на протекание реакции гидролиза LaF₃.

Содержание кислорода в трифторидах, полученных дегидратацией при 300° и 10⁻² мм рт. ст., обычно не превышает 0,02%^{27,33}. Однако в ряде случаев его содержание бывает более высоким (до 0,06%)^{5,34}. По-видимому, загрязнение порошкообразных фторидов происходит также за счет адсорбции влаги и кислорода из воздуха^{1,32}. Поэтому хранить трифториды лучше в переплавленном виде или после прокаливания в инертной атмосфере при температуре, близкой к температуре плавления трифторидов^{27,33}. Мелкокристаллические порошки, хранившиеся длительное время, следует повторно прокалить в токе безводного фтористого водорода или инертного газа.

Осаждение трифторидов фтористоводородной кислотой из растворов солей производят в посуде из пластиков (тефлон, полиэтилен) или платины. Для выполнения операций осаждения, фильтрации и промывания больших количеств осадков (до 45 кг) может быть использована специальная аппаратура, состоящая из реакторов с механическим перемешиванием и фильтров из пластиков⁵.

Осадки гидратированных трифторидов получаются мелкодисперсными и поэтому плохо фильтрующимися. Продолжительную операцию фильтрования иногда опускают, заменяя ее центрифугированием и декантацией с последующим осушением осадка под инфракрасным нагревателем или на водянной бане³⁵.

Предложено несколько методов получения трифторидов в лучшем кристаллическом состоянии. Один из них заключается в обработке фтористоводородной кислотой суспензии гидроокисей РЗЭ в воде³⁶. Гидратированные осадки, приготовленные таким образом, лучше фильтруются и содержат меньше примесей. Аналогичный результат получается при использовании суспензии карбонатов РЗЭ³⁷. Легко фильтрующиеся фториды можно получить также осаждением из нагретых до 100° растворов хлоридов жидким безводным фтористым водородом⁵. Для получения трифторида тербия раствор хлорида в абсолютном спирте насыщали фтористым водородом. Содержание кислорода в металле, полученном из этого фторида, составило всего 0,01%³⁸.

2. Для получения безводных трифторидов предпочтительны методы фторирования окислов РЗЭ. В качестве фторирующих агентов могут быть использованы газообразный фтор и фтористый водород или твердые фториды NH₄HF₂ и NH₄F. Применение газообразного фтора используется редко³⁹, а методы гидрофторирования и метод, основанный на реакции с бифторидом аммония, приобрели практическое значение. Оба метода приводят к хорошему выходу и достаточно чистому продукту. В лабораторных условиях большее распространение получил метод фторирования Ln₂O₃* с помощью бифторида аммония как более простой и доступный.

Взаимодействием окислов РЗЭ с безводным HF получены все фториды РЗЭ^{5,29,40,41}. Оптимальная температура гидрофторирования, по-видимому, составляет 700°, продолжительность — от двух и более часов, в зависимости от количества окисла. Для приготовления трифторидов в количестве до 1 кг с выходом 99,8—99,9%. Карлсон и Шмидт⁵ применяли фторирование безводным HF в неподвижном слое окисла. Для удаления адсорбированного трифторидом фтористого водорода охлаждение продукта реакции следует проводить в токе инертного газа.

Прямое гидрофторирование в печи неподвижной конструкции протекает неполностью при увеличении количества загружаемого окисла до де-

* В этой формуле и в дальнейших Ln означает редкоземельный элемент.

сятков килограммов. Увеличить выход трифторида позволяет метод фторирования с вращающимся слоем окисла⁴². Использование вращающегося слоя предотвращает образование корки фторида на поверхности окисла, мешающего диффузии в более глубокие его слои. Схема одной из возможных установок с вращающимся слоем описана в работе⁵.

Скорость взаимодействия между Ln_2O_3 и HF и выход трифторида можно повысить также, применяя фторирование в кипящем слое. Такой метод был использован для получения трифторида иттрия⁴³. Схема реактора для фторирования в кипящем слое, пригодного для одновременной обработки 0,9—1,8 кг окиси, приведена в обзоре Карлсона и Шмидта⁵. Получение псевдоожженного слоя в этом реакторе осуществляли продуванием азота, который заменяли фтористым водородом при температуре в кипящем слое, равной 150°. Фторирование указанных количеств Y_2O_3 при 600—700° полностью заканчивалось за 7—10 часов.

Исследована возможность применения в качестве фторирующего агента трифторида хлора⁴⁴. Степень фторирования окислов лантанидов с помощью ClF_3 неодинакова для различных элементов ряда и уменьшается с увеличением порядкового номера элемента. Процесс фторирования происходит количественно только для окислов более легких элементов, предварительно увлажненных.

Металлические иттрий, лантан и церий реагируют с жидким безводным фтористым водородом при 150—250° с образованием безводных трифторидов⁴⁵.

Взаимодействие окислов РЗЭ с NH_4HF_2 и NH_4F . Трифториды РЗЭ могут быть получены обработкой окислов избытком бифторида или фторида аммония при 200° и последующим удалением реагента в токе инертного газа при 450—600°^{1, 5, 46, 47}. Следдинг и Даан¹ получили таким образом трифториды всех РЗЭ в количестве до 1 кг. Для получения чистых продуктов методом фторирования с помощью бифторида аммония или NH_4F рекомендуется повторная обработка реагентом⁴⁷. Хотя основная масса фторида аммония возгоняется при 300°, для окончательного его удаления требуется более высокая температура (до 600°). Нагревание следует проводить в токе тщательно осуженного инертного газа, чтобы предотвратить гидролиз трифторидов. Если полученный трифторид используется для восстановления до металла, следует особенно обратить внимание на полноту удаления аммония, чтобы не загрязнить металл азотом.

При обработке окислов РЗЭ бифторидом или фторидом аммония (200—250°) образуются промежуточные продукты реакции — двойные фториды РЗЭ и аммония, которые при нагревании выше 300° разлагаются. Двойные фториды могут быть получены кроме того в результате обменної реакции в водном растворе между солями РЗЭ и избытком фторида аммония и использованы для получения безводных трифторидов^{48—51}. Для этого их подвергают термическому разложению в токе сухого инертного газа. Полное удаление NH_4F и в этом случае достигается при нагревании до 600°. К осуженному на воздухе двойному фториду аммония и РЗЭ, полученному осаждением из водных растворов солей при действии избытка NH_4F , целесообразно добавить большое количество фторида аммония, после чего отогнать его в токе Ar или He ⁵¹. Такой способ создает лучшие условия для предотвращения реакции пирогидролиза фторидов.

Трифториды, полученные взаимодействием окислов с бифторидом аммония или термическим разложением двойных соединений РЗЭ и аммония, вполне пригодны для использования их в качестве исходного материала для выращивания оптических кристаллов^{52, 53}, но следует помнить, что при хранении они адсорбируют газы и влагу из воздуха.

Взаимодействие нитратов РЗЭ и фторидов щелочных металлов и аммония в расплаве $\text{KNO}_3(\text{NaNO}_3)$ и NH_4NO_3 . Из расплавов нитратов РЗЭ в $\text{KNO}_3(\text{NaNO}_3)$ фторид калия (натрия) осаждает безводные трифториды РЗЭ^{54, 55}. Осаждение следует производить стехиометрическим количеством реагента, так как образующиеся вначале трифториды в его избытке переходят в двойные фториды. Отделение осадков от нитрата можно осуществить промыванием водой путем декантации.

В качестве осадителя ионов РЗЭ в расплаве нитрата аммония может быть использован и фторид аммония. В этом случае рекомендуется производить осаждение избытком NH_4F с последующей отгонкой летучих продуктов в вакууме при 450° ⁵⁴.

Осаждение из расплавов нитратов позволяет получить безводные трифториды большинства РЗЭ в более крупнокристаллическом состоянии по сравнению, например, с методами термического разложения двойных соединений с фторидом аммония.

Получение оптических кристаллов трифторидов. Трифториды РЗЭ обладают превосходными оптическими качествами, легко легируются редкоземельными активаторами и представляют собой подходящую основу для квантовых оптических генераторов и квантовых счетчиков. В этой связи практической важной задачей является выращивание оптических кристаллов трифторидов.

Для получения оптических монокристаллов трифторидов РЗЭ используют методы кристаллизации их расплавов.

Необходимым условием при выращивании монокристаллов является предотвращение реакции пирогидролиза трифторидов, приводящей к образованию кислородных соединений; даже незначительные примеси последних вызывают помутнение кристаллов. Лучше всего проводить синтез монокристаллов во фторирующей атмосфере^{56, 57}, но можно получать оптические монокристаллы и в инертной среде^{53, 58}. При этом способе исходные вещества нуждаются в особенно тщательной очистке от примесей окислов и оксифторидов, в то время как во фторирующей атмосфере они превращаются во фториды. Предварительная очистка исходного материала заключается обычно в гидрофторировании его безводным фтористым водородом при 700 — 800° ^{56, 58}. Следует подчеркнуть также необходимость тщательной осушки инертных газов и фтористого водорода, так как реакция гидролиза трифторидов при 1400 — 1500° протекает легко даже при ничтожно малом давлении пара воды⁵⁹. В качестве фторирующих агентов можно применять фтор, фтористый водород, а также фториды некоторых элементов, например PbF_2 , CdF_2 ^{57, 60, 61}, которые вводятся в шихту перед плавлением, и окислы которых, как и сами фториды, испаряются в процессе плавления. Для создания фторирующей атмосферы, так же, как и при выращивании кристаллов фторидов щелочноземельных металлов, можно использовать тефлон^{62, 63}, продукты термического разложения которого реагируют не только с окислами, но и с водой с образованием фтористого водорода⁶³.

Выращивание монокристаллов производят в графитовых или платиновых тиглях. Следует учитывать восстановительные свойства этих материалов по отношению к некоторым фторидам, особенно европию, самарнию^{61, 64, 65}, чьему способствуют, по-видимому, примеси кислородных соединений⁵⁹. Так, при выращивании кристаллов трифторида лантана с добавками SmF_3 и EuF_3 в инертной или слабо фторирующей атмосфере происходит частичное восстановление самария и европия, тогда как в условиях сильно фторирующей атмосферы этого восстановления не наблюдается^{61, 64}.

Оптически однородные монокристаллы трифторидов получаются по методу Стокбаргера. Этим методом или несколько модифицированными получены все трифториды гексагональной модификации (LaF_3 , CeF_3 , PrF_3 и NdF_3)^{53, 56, 57, 66, 67}, чистые или активированные редкоземельными элементами. Как оптические материалы большой интерес представляют трифториды лантана и церия, прозрачные в широкой области спектра. Для гексагональных фторидов могут быть получены оптические кристаллы смешанного состава типа $(\text{La}_x\text{Nd}_{1-x})\text{F}_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$)⁵⁷. Хорошие оптические кристаллы трифторида лантана с фторидами более тяжелых элементов, кристаллизующимися в ромбической сингонии, можно получить только при небольшом содержании последних.

Для получения монокристаллов гексагональных трифторидов успеш но использовался и метод Чохральского^{58, 68}.

Синтез совершенных кристаллов ромбических трифторидов осложняется наличием полиморфного превращения LnF_3 ромбич. \rightleftharpoons LnF_3 гекс. Только два из них (DyF_3 , HoF_3), температура полиморфного превращения которых лежит вблизи точек плавления, были получены в виде монокристаллов размером в несколько сантиметров⁵⁷.

2. Структура трифторидов РЗЭ

Трифториды РЗЭ кристаллизуются в гексагональной или ромбической сингонии. Для трифторидов La, Ce, Pr и Nd известна только гексагональная модификация, построенная по типу тизонита^{69, 70}. Для трифторидов более тяжелых элементов в обычных условиях характерна ромбическая модификация (структурный тип YF_3)²⁹. Опубликовано сообщение⁷¹ о кубической модификации YF_3 , однако, как было выяснено впоследствии²⁹, эти результаты относились не к трифториду иттрия, а к его соединению с фторидом натрия. Выше $555-1100^\circ$ ромбические трифториды претерпевают структурное изменение и переходят в гексагональные модификации. При этом высокотемпературная форма трифторидов элементов от Sm до Ho, по данным⁷², имеет структуру тизонитового типа и может быть получена в метастабильном состоянии при температуре ниже полиморфного перехода с помощью закалки. Гексагональные модификации трифторидов Er, Yb, Lu, а также Y отличаются от тизонитового типа. При температуре ниже точки фазового перехода они неустойчивы.

В табл. 1 даны размеры элементарной ячейки гексагональной и ромбической модификаций LnF_3 и температура полиморфного превращения LnF_3 ромбич. \rightleftharpoons LnF_3 гекс..

Первые рентгеноструктурные исследования трифторидов тизонитового типа принадлежат Офтедалу⁶⁹. Он установил, что структура этого типа характеризуется гексагональной элементарной ячейкой, пространственная группа (пр. гр.) $C\bar{6}_3/mcm$ (D_6^3h).

Уточнение координат атомов, проведенное позднее^{74, 75}, приводит к выводу, что положения атомов лантана в структуре LaF_3 практически соответствуют модели с пр. гр. $C\bar{6}_3/mcm$, а атомы фтора сдвинуты по сравнению с положениями в этой модели; поэтому кристаллы трифторида лантана правильнее отнести к тригональной сингонии (пр. гр. $P\bar{3}c1$). Координационную сферу вокруг лантана образуют 9 атомов фтора, находящихся от него на расстоянии 2,4–2,6 Å, и 2 более удаленных атома на расстоянии 3,0 Å.

Несколько отличная структурная модель LaF_3 дана в работе⁷⁶. Этой модели соответствует пр. гр. $P\bar{6}_3cm$. Вообще говоря, различие между этими моделями невелико, и реальная структура LaF_3 очень мало отличается от идеального случая (пр. гр. $C\bar{6}_3/mcm$).

ТАБЛИЦА 1

Рентгенографические данные для трифторидов РЗЭ^{29,72-75}

Соединение	Параметры гексагональной элементарной ячейки, Å		Плотность гексагональной модификации, g/cm ³ , (Z=6)	Температура полиморфного превр., °C	Параметры ромбической ячейки, Å			Плотность ромбической модификации, g/cm ³ , (Z=4)
	a	c			a	b	c	
LaF ₃	7,185	7,351	5,938	—	—	—	—	—
CeF ₃	7,112	7,279	6,457	—	—	—	—	—
PrF ₃	7,075	7,238	6,14	—	—	—	—	—
NdF ₃	7,030	7,200	6,506	—	—	—	—	—
PmF ₃	6,97	7,190	6,72	—	—	—	—	—
SmF ₃	6,956	7,120	6,925	555	6,669	7,059	4,405	6,643
EuF ₃	6,916	7,091	7,088	700	6,622	7,019	4,396	6,793
GdF ₃	7,06*	7,20*	—	900	6,570	6,984	4,393	7,047
TbF ₃	7,03*	7,10*	—	950	6,513	6,949	4,384	7,236
DyF ₃	7,01*	7,03*	—	1030	6,460	6,906	4,376	4,465
HoF ₃	6,833	6,984	7,829	1070	6,404	6,875	4,379	7,644
ErF ₃	6,97*	8,27*	—	1075	6,354	6,848	4,380	7,814
TmF ₃	6,763	6,927	8,220	1030	6,283	6,811	4,408	7,971
YbF ₃	6,99*	8,32*	—	985	6,216	6,786	4,434	8,168
LuF ₃	6,96*	8,30*	—	945	6,151	6,758	4,467	8,332
YF ₃	7,43*	8,45*	—	1052	6,353	6,850	4,393	5,069

* Значения параметров элементарной ячейки дены для образцов при температуре на 10–15° выше точки полиморфного превращения⁷².

Для выяснения особенностей структуры гексагональных трифторидов наряду с рентгеноструктурным анализом применяли и другие методы, особенно ЯМР.

Спектр ЯМР ¹⁹F подтверждает наличие в структуре трифторидов неэквивалентных атомов фтора и существование элементарной ячейки с 6 формульными единицами⁷⁷⁻⁸⁰. Анализ спектров ЯМР ¹³⁹La и ¹⁹F в монокристалле LaF₃ с привлечением некоторых данных рентгеноструктурического метода приводит к заключению о гексагональной симметрии кристаллов (пр. гр. Р3с1), однако, по мнению самих авторов⁷⁸, такой результат может объясняться и тем, что кристаллы тригональной симметрии образуют двойники. Вместе с тем данные ЯМР ¹⁹F в CeF₃ получены в хорошем согласии с пр. гр. Р3с1⁸⁰. Одной из причин расхождения данных о симметрии кристаллов тизонитового структурного типа может быть и неупорядоченный характер распределения атомов фтора по возможным позициям. В этой связи следует отметить характерное для спектров ЯМР ¹⁹F диффузионное сужение линий при комнатной температуре^{77, 81-83}. Наблюдающаяся подвижность атомов фтора при сравнительно невысокой температуре, очевидно, объясняется имеющимися в структуре дефектами типа вакансий^{77, 83}.

Результаты исследования колебательных спектров LaF₃, PrF₃ и NdF₃⁸⁴⁻⁸⁶ согласуются с данными рентгеноструктурного анализа, полученными Залкиным, Темплетоном и Гопкинсом⁷⁵, а также Мансманом⁷⁴. Общее число полос в спектрах комбинационного рассеяния (КР) монокристаллов трифторидов тизонитового структурного типа, полученных при возбуждении аргоновым лазером, совпадает с данными теоретико-группового анализа для случая гексагональной элементарной ячейки с 6 формульными единицами (пр. гр. Р3с1). Даже при комнатной температуре в спектре КР обнаружено 5 полос, относящихся к полносимметричному колебанию A_{1g}, и 12 полос, отвечающих вырожденным колеба-

ниям (E_{1g} и E_{2g}), в соответствии с расчетом для симметрии $P\bar{3}c1$. В спектре отражения, поляризованном параллельно главной оси кристалла (область колебаний типа A_{2u}), проявились 4 полосы вместо 6, предполагаемых по расчету, что можно связать лишь с небольшими искажениями в структуре LnF_3 по сравнению с более симметричной моделью с пр. гр. $P6_3/mcm$ ⁸⁴.

Хотя структурный тип сохраняется в ряду $\text{LaF}_3-\text{CeF}_3-\text{PrF}_3-\text{NdF}_3$, уменьшение ионного радиуса элементов в этом ряду приводит к некоторым искажениям в их структуре⁷⁹. Эти искажения в кристаллической структуре вследствие различия ионных радиусов лантана и лантанидов демонстрируют и спектры ЭПР примесных ионов Ln^{3+} в монокристаллах LaF_3 ⁸⁷⁻⁸⁹. Парамагнитные ионы могут замещать шесть неэквивалентных положений лантана, но локальное кристаллическое поле вокруг них зависит от природы примесного иона, как видно из изменения угла, образованного осью z г-тензора и осью c кристалла⁸⁹.

В оптических спектрах Ln^{3+} в LaF_3 наблюдается значительное число поляризованных линий, свидетельствующих о более высокой симметрии локального кристаллического поля, действующего на эти ионы в LaF_3 ^{90, 91}, чем можно было ожидать для симметрии C_2 положений катионов в структуре тизонита.

Ромбические трифториды РЗЭ кристаллизуются в структурном типе YF_3 ²⁹ (пр. гр. $Pnma$). В этом структурном типе металл окружен шестью атомами фтора по вершинам тригональной призмы и тремя атомами фтора, примыкающими к центрам ее боковых граней. Восемь атомов фтора удалены от металла (Y) на расстояние 2,3 Å, девятый находится от него на расстоянии ~2,6 Å. Координационный полиэдр в YF_3 связан с соседним общими треугольными плоскостями призмы.

Химические связи в трифторидах лантанидов имеют существенно ионный характер. Степень ионности связей в этих соединениях, определенная экспериментально, удовлетворительно согласуется с рассчитанной теоретически с помощью интегралов перекрывания и по методу электроотрицательности⁹².

Преимущественно ионный характер связей $\text{Ln}-\text{F}$ объясняется значительными размерами ионов Ln^{3+} и особенностями их электронной структуры; образование ковалентных связей с участием гибридных орбит затруднено тем, что $4f$ -электроны экранированы внешними электронными оболочками, и доля их участия в образовании ковалентных связей невелика. И все же проявление частично ковалентного характера обусловлено, по-видимому, этим участием (поскольку других возможностей не имеется) и позволяет с его помощью объяснить некоторые закономерности в кристаллических свойствах⁹³⁻⁹⁵. Данные ЯМР ^{19}F о делокализации $4f$ -электронов в PrF_3 и NdF_3 подтверждают участие $4f$ -электронов в образовании химических связей⁷⁹. Расчет спин-орбитальных параметров для Yb^{3+} (и Tm^{2+}) в CaF_2 указывает также на перекрывание уровней $4f$ и $5p$ с орбиталями фтора⁹⁶.

3. Физико-химические свойства трифторидов РЗЭ

В табл. 2 приведены значения некоторых термодинамических функций трифторидов РЗЭ, взятые из работ^{24, 97-111}. Непосредственным сжиганием металла в калориметрической бомбе с фтором определена только теплота образования YF_3 ($\Delta H_{298}^0 = -410 \pm 0,8$ ккал/моль)⁹⁷. Для трифторидов лантанидов теплоты образования получены косвенными экспериментальными методами с использованием данных о теплотах образова-

ТАБЛИЦА 2
Значения теплот образования^{24, 97–101} и термодинамические характеристики
процесса сублимации^{103–111}

Соединение	T, пл., °К	ΔH_{298}^0 образования,* кал/моль	ΔH^0 сублимации, кал/моль, 1470° К	ΔS^0 сублимации энтроп. ед., 1470°К	ΔH_{298}^0 сублимации, кал/моль	$\Delta \xi_{298}^0$ сублимации, энтроп. ед.
LaF ₃	1766	404, 405	99,5 82	44 32	107 88	40
CeF ₃	1703	402	94 92	42 40	100 92 (98)	48
PrF ₃	1668	401–402	97 83	43 35	107 91	54 43
NdF ₃	1667	398,9±0,5; 395	86 82	37 33	96 87	41
SmF ₃	1579	390, 399	—	—	107	—
EuF ₃	1549	375	—	—	101	—
GdF ₃	1504	397,5±0,5; 389; 406,5±0,3	—	—	—	—
TbF ₃	1445	(376–390)	—	—	—	—
DyF ₃	1427	(371–407)	106 (1356° К)	49 (1356° К)	114	60
HoF ₃	1416	(380–406)	106 (1366° К)	49 (1366° К)	113	59
ErF ₃	1413	378, 389	107 (1373° К)	49 (1373° К)	114	60
TmF ₃	1431	(366–378)	90 (1353° К)	38 (1353° К)	97	—
YbF ₃	1430	382	86 (1362° К)	36 (1362° К)	93	—
LuF ₃	1455	(365–372)	96 (1368° К)	43 (1368° К)	104	—
YF ₃	1425	410,7±0,8	100 (1332° К)	45 (1332° К)	115	—

* В скобках указаны оценочные значения ΔH (см. подробно в¹⁰²).

ния гидратированных трифторидов^{24, 98}, а также из данных изучения равновесия реакции AlF₃ с расплавленными хлоридами РЗЭ^{99, 100}. Многочисленные оценочные значения ΔH трифторидов рассматриваются в¹⁰².

Теплоемкость кристаллического CeF₃ при 298° К составляет 22,34 кал/град·моль. Изменение ее с температурой приведено в работе¹¹². Энтропия кристаллического CeF₃ (ΔS_{298}^0) равна 27,6 энтр. ед.¹¹³. Оценочные значения энтропии трифторидов иттрия и лантана составляют 21,5 и 23,3 энтр. ед. соответственно.

Трифториды РЗЭ являются довольно тугоплавкими соединениями (табл. 2). Температура плавления их с увеличением порядкового номера элемента сначала уменьшается, а начиная с ErF₃⁷² (по другим данным⁵⁷ с HoF₃) немного возрастает. Минимум на кривой изменения температуры плавления трифторидов отвечает, по всей вероятности, максимуму на кривой изменения температуры полиморфного превращения LnF₃ ромбич. ⇌ LnF₃ гекс.⁷².

Теплота плавления трифторида церия определена равной 13,2 ккал/моль¹¹³; для других соединений имеются оценочные данные⁹. Термодинамическая характеристика плавления DyF₃, HoF₃, ErF₃ найдена по разности между теплотой испарения и теплотой сублимации¹⁰⁹.

Плотности расплавленных трифторидов La, Ce, Pr, Sm и Y приведены в работе¹¹⁴.

При температуре, близкой к плавлению, трифториды РЗЭ обнаруживают значительное увеличение летучести. Температурная зависимость давления сублимации трифторидов приводится в работах^{103–111}.

Значения давлений сублимации получены торзионно-эффузионным методом (Суворов^{12, 107}, Сёрси^{103, 108, 111}) и масс-спектрометрическим методом (Маргрэйв^{104–106, 109, 110}). Абсолютные значения давления пара над

твердыми или расплавленными трифторидами составляют, например (мм рт. ст.):

для LaF_3	$2,2 \cdot 10^{-5} - 3,7 \cdot 10^{-3}$ (1200—1405° К),
CeF_3	$3,7 \cdot 10^{-4} - 1,5 \cdot 10^{-2}$ (1317—1500° К),
DyF_3	$1,1 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-1}$ (1326—1622° К),
LuF_3	$9,65 \cdot 10^{-3}$ (1372° К)
YF_3	$1,5 \cdot 10^{-4} - 2,1 \cdot 10^{-3}$ (1256—1434° К).

Полученные из этих данных значения теплот сублимации даны в табл. 2.

Температуры кипения трифторидов изменяются от 2600° К (LaF_3) до 2500° К (LuF_3) ⁹.

Основными компонентами газовой фазы над твердыми и расплавленными трифторидами являются молекулы LnF_3 ^{103, 104, 106—111}. Масс-спектрометрическим изучением состава газовой фазы установлено присутствие в ней ионных частиц Ln^+ , LnF^+ , LnF_2^+ , которые образуются в результате диссоциации LnF_3 (газ.), а не за счет простой ионизации газообразных частиц соответствующего состава. Нейтральные молекулы LnF и LnF_2 обнаружены в системах $\text{LnF}_3 - \text{Ln}$ (и $\text{BaF}_2 - \text{Nd}$) ^{104, 105, 115}.

Результаты электронографического изучения газообразных трифторидов La, Nd и Y интерпретированы ^{116, 117} в предположении плоского строения молекул LnF_3 , имеющих конфигурацию треугольника. Вместе с тем, расчет валентных состояний этих элементов позволяет предполагать пирамidalное строение молекул трифторидов с атомом РЗЭ в вершине ¹¹⁸.

Ниже приведены оценочные значения теплот образования (ΔH_{298}^0 , ккал/моль) газообразных три-, ди- и монофторидов некоторых элементов ^{104, 115}:

	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Eg
LnF_3 (газ.)	303	318	310	310	290	289	283
LnF_2 (газ.)	159	160	160	162	157	157	150
LnF (газ.)	36	164	58	40	36	40	35

Энергия диссоциации (D_{298} , ккал/моль) в газообразных фторидах составляет, например:

	Nd	Sm	Gd	Ho	Eg
$\text{F}_2\text{Ln}-\text{F}$	165	160	150	151	152
$\text{FLn}-\text{F}$	143	138	143	136	134
$\text{Ln}-\text{F}$	130	127	141	123	136

Оптические свойства трифторидов РЗЭ. Гексагональные трифториды обладают слабым оптическим двупреломлением. Показатели преломления в ряду $\text{LaF}_3 - \text{NdF}_3$ увеличиваются с увеличением порядкового номера элемента. Ромбические трифториды (от SmF_3 до LuF_3) имеют более низкие показатели преломления по сравнению с трифторидами гексагональной группы. Показатели преломления трифторидов ромбической сингонии почти не изменяются в указанном ряду ^{28, 47, 40}. Молярные рефракции трифторидов между тем линейно уменьшаются с увеличением порядкового номера элемента, причем кривая изменения R_m претерпевает лишь незначительный излом при переходе от гексагональной группы к ромбической.

Трифторид лантана — ценный оптический материал, главным образом для лазерной техники. Монокристаллические образцы LaF_3 обладают высокой термической и радиационной стойкостью и прозрачны в широкой области спектра (от 120—130 мк до 13 мк) ^{119, 120}.

Трифторид лантана является удобной основой для введения редкоземельных ионов-активаторов, так как последние изоморфно замещают ионы лантана. Изоморфное вхождение трехзарядных ионов в структуру LaF_3 не требует зарядной компенсации, и поэтому спектральные свойства Ln^{3+} при высокой их концентрации в этих объектах определяются преимущественно одним типом оптических центров⁶⁸, благодаря чему LaF_3 служит подходящим материалом для изучения оптических спектров ионов лантанидов^{121–132}. Спектры Ln^{3+} в видимой и ближней УФ-области, относящиеся к переходам внутри хорошо экранированной $4f$ -конфигурации, сравнительно мало подвержены влиянию кристаллического поля, которое сказывается на расщеплении термов и лишь незначительно на положении их центров тяжести. Изменение характера химической связи весьма существенно влияет на положение центров тяжести энергетических уровней ионов лантанидов, как это видно, например, из спектров La^{3+} в ряду фторид — хлорид — бромид — этилсульфат лантана¹³³. Те же закономерности — сдвиг полос поглощения в длинноволновую область спектра с увеличением степени ковалентности связи — наблюдались при переходе $\text{LnF}_3 \rightarrow \text{LnOF} \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_3$ ^{134, 135}.

Кейтинг и Дриккамер¹³⁶ исследовали влияние давления 50 000 атм на спектры кристаллов PrF_3 и NdF_3 в видимой и ближней ИК-области. Увеличение интенсивности отдельных полос в спектрах авторы объясняют увеличением взаимодействия $5d$ - и $4f$ -орбит в возбужденном состоянии вследствие сжатия вещества.

Некоторые фториды РЗЭ исследованы с целью выяснения возможности использования их в качестве оптических пленочных покрытий^{137, 138}. Ценными свойствами являются химическая устойчивость трифторидов в пленках, высокие абразивные качества покрытий и возможность получения их в кристаллической форме. Однако оптические константы пленок (показатели преломления, коэффициенты поглощения) зависят от условий конденсации, особенно температуры подложки. Только пленки, сконденсированные на подложки, нагретые до температуры $\sim 300^\circ$ проявляют достаточно постоянные свойства и обладают кристаллической структурой. Структура пленки меняется в зависимости от толщины напыляемого слоя^{139, 140}. При напылении в вакууме на нагретую подложку сначала получается аморфный слой LaF_3 , затем мелкокристаллический с произвольной ориентацией кристаллов. Следующие слои характеризуются уже их преимущественной ориентацией, но появление преимущественной ориентации не влияет на структуру нижних слоев¹⁴⁰.

Электронные спектры трифторидов РЗЭ в пленках приводятся в работах^{138, 141}.

Электрические свойства трифторидов РЗЭ. Температурная зависимость электропроводности монокристаллов LaF_3 изучена в интервале от 300 до 825°K ⁸³. Ионная проводимость характеризуется высоким значением, что объясняется подвижностью фторид-ионов. Благодаря этому монокристаллы LaF_3 могут быть использованы в качестве индикаторного электрода для измерения активности фторид-ионов и его потенциометрического определения¹⁴². Избирательные по отношению к F^- -ионам электроды с активной мемброй из монокристаллов LaF_3 нашли уже применение и позволяют определять до 0,02 мкг/мл F в различных материалах^{143–145}. Введение добавок Eu^{2+} в LaF_3 приводит к дальнейшему увеличению электропроводности этих кристаллов¹⁴².

Электрические свойства пленок трифторидов изучаются в связи с использованием этих материалов для изготовления пленочных конденсаторов¹⁴⁶.

Данные о магнитных свойствах трифторидов РЗЭ имеются в работе⁵¹.

Химические свойства трифторидов РЗЭ. В обычных условиях трифториды РЗЭ устойчивы на воздухе и негигроскопичны, однако способность их к поглощению влаги и газов из воздуха заметно повышается с увеличением степени дисперсности веществ.

Трифториды — наименее растворимые в воде и кислотах соединения РЗЭ. Растворимость их в воде имеет значения в пределах приблизительно 10^{-6} — 10^{-5} моль/л, причем минимальные значения приходятся на середину ряда лантанидов¹⁴⁷. Трифторид иттрия растворим лучше, чем трифториды цериевой группы. При уменьшении величины pH (до 2), растворимость CeF_3 сначала несколько уменьшается, а затем (до pH 0) резко возрастает¹⁴⁸.

В растворах HF растворимость трифторидов также сначала падает с увеличением ее концентрации, затем немного увеличивается^{149, 150}. Увеличение растворимости LaF_3 наблюдалось с 55%-ного раствора HF¹⁴⁹. Растворимость трифторидов (CeF_3) в жидком HF невелика ($\leq 0,04$ г в 100 г HF при 12°)¹⁵¹. В растворах NH_4F она заметно возрастает¹⁵².

Трифториды РЗЭ можно перевести в раствор путем разложения их концентрированной серной кислотой при нагревании, сплавлением с карбонатами и щелочами, а также нагреванием с концентрированным раствором едкого натра¹⁵³. Кроме того, они растворяются в растворах комплексона III⁴⁴ и солей некоторых металлов, образующих более устойчивые комплексы с ионами F^- , например Al и Be^{44, 154, 155}. Значительное увеличение растворимости трифторидов La и Ce, связанное с образованием ионов UO_2F^+ , наблюдали Дейчман и Тананаев¹⁵⁶ в растворах нитрата уранила. Растворяющая способность солей бериллия по отношению к фторидам РЗЭ обусловлена образованием малодиссоциирующих комплексов, например BeF_3^{+} ^{154, 157}. Образование этих комплексов объясняет неполноту выделения фторидов РЗЭ в присутствии бериллия в растворе¹⁵⁸.

Трифторид лантана реагирует при нагревании со щавелевой кислотой с образованием нерастворимого устойчивого фторидооксалата лантана $\text{La}_2\text{F}_4\text{C}_2\text{O}_4$ ¹⁵³.

Из растворов солей РЗЭ фтористоводородная кислота или ее соли осаждают трифториды, содержащие воду. Получающиеся таким путем осадки мелкодисперсны и содержат от 0,3 до 1 моля H_2O на 1 моль LnF_3 . Содержание воды зависит как от природы элемента, так и от условий осаждения, промывания и высушивания осадков^{22—24, 37, 159}. Легко фильтруемые осадки более определенного состава $\text{LnF}_3 \cdot (0,4—0,5)\text{H}_2\text{O}$ (Ln-La, Pr, Nd, Sm) получаются в результате обработки взвеси карбонатов РЗЭ в воде избытком фтористоводородной кислоты при нагревании³⁷. Состав гидратированных трифторидов более тяжелых элементов (Dy, Ho, Er, Yb) близок к формуле $\text{LnF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Неоднократно отмечалось^{22, 24, 37}, что вода в трифторидах неравноцenna в энергетическом отношении. Часть ее имеет, по-видимому, адсорбционный характер и удаляется при 40—100°, другая часть остается связанный и выше 300°.

Рефрактометрические данные и данные ИК-спектров поглощения гидратированных трифторидов указывают на образование водородных связей $\text{OH}-\text{F}$ ^{24, 160}.

Гидратированные продукты сохраняют структуры безводных трифторидов¹⁶¹. Объем элементарной ячейки гексагональных трифторидов при содержании 3—4% H_2O не изменяется³⁷, однако плотность содержащих воду образцов по сравнению с соответствующими безводными соединениями значительно меньше, что указывает, по всей вероятности, на де-

фектный характер их структуры, выражющийся в появлении дополнительных вакансий.

Спектр протонного магнитного резонанса (-130°) в $\text{LaF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ согласуется с предположением о неэквивалентных молекулах воды в трифторидах и указывает на диффузционную подвижность воды в структуре. Присутствие ее влияет и на подвижность ионов F^{2-} . Эти данные также подтверждают дефектный характер гидратированных трифторидов.

Изучение растворимости в системах $\text{InCl}_3 - \text{MF} - \text{H}_2\text{O}$ (M — щелочной металл, $\text{Ln} = \text{Er}$, Yb , Lu) показало, что при молярном отношении $n = \text{MF}/\text{LnF}_3 = 1$ выпадения осадка не происходит вследствие образования растворимых солей, содержащих комплексный ион LnF_2^{2+} . Увеличение n до 3 приводит к образованию осадка LnF_3 (очевидно, гидратированного). При $n > 3$ трифториды переходят в двойные фториды состава $\text{MLn}_2\text{F}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или $\text{M}_2\text{Ln}_3\text{F}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ¹⁶². Аналогичный механизм взаимодействия имеет место и при осаждении ионов РЗЭ фторидом аммония; из растворов, содержащих избыток последнего, были выделены двойные фториды $(\text{NH}_4)_2\text{Ln}_3\text{F}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_4\text{Ln}_3\text{F}_{13} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ¹⁶³.

Фторосиликат натрия осаждает ионы лантанидов в виде трифторидов^{164, 165}.

Спектрофотометрическое изучение растворов солей РЗЭ, содержащих фториды и карбонаты щелочных металлов, указывает на образование комплексных ионов $\text{Ln}(\text{CO}_3)_3\text{F}^{4-}$, $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2\text{F}_2^{3-}$ и $\text{LnCO}_3\text{F}_3^{2-}$ ¹⁶⁶. Из растворов с высокой концентрацией ионов при молярном отношении $\text{Ln} : \text{CO}_3 : \text{F} = 1 : 1 : 1$ можно выделить осадки фторидокарбонатов $\text{LnCO}_3\text{F} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ¹⁶⁶⁻¹⁶⁸. При отношении $\text{Y} : \text{CO}_3 : \text{F} = 1 : 1 : 2$ и $1 : 1 : 3$ были получены соединения $\text{KYCO}_3\text{F}_2 \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{YCO}_3\text{F}_3 \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ соответственно¹⁶⁸. Аналогичные соединения выделены и для неодима¹⁶⁷.

Фторидокарбонаты могут быть получены кроме того взаимодействием рассчитанных количеств фтористоводородной кислоты с суспензией в воде карбонатов РЗЭ^{167, 170}. В природе эти соединения образуют группу минерала бастнезита.

Растворимость фторидокарбонатов РЗЭ в воде около $(2-4) \cdot 10^{-5}$ моль/л, в растворах K_2CO_3 наблюдается ее увеличение¹⁶⁸. Дегидратация фторидокарбонатов происходит при $160-180^\circ$, дальнейшее нагревание приводит к разложению соединений, заканчивающееся выше 400° образованием оксифторидов^{169, 171}.

Устойчивость фторидных комплексов РЗЭ в растворе. Трехзарядные ионы лантанидов и иттрия образуют комплексные ионы с фтором, менее прочные, чем комплексы Al и Sc (табл. 3), но более устойчивые по сравнению с другими галогенидными комплексами.

ТАБЛИЦА 3

Константы устойчивости фторидных комплексов MF^{2+}

Элемент	$\log \beta_1$			Элемент	$\log \beta_1$		
	$\mu=0$	$\mu=0,5$	$\mu=1$		$\mu=0$	$\mu=0,5$	$\mu=1$
Al	—	6,32	—	Eu	—	—	3,19
Sc	—	6,48	—	Gd	4,26	3,37	3,31
Y	—	3,93	—	Tb	—	—	3,43
La	3,6	2,68	2,67	Dy	—	3,58	3,46
Ce	4,0	3,11	2,81	Ho	—	—	3,52
Pr	—	—	3,01	Er	—	3,53	3,54
Nd	—	—	3,09	Tm	—	—	3,56
Sm	—	—	3,12	Yb	—	3,60	3,53
				Lu	—	3,47	3,60

Ниже приведены константы устойчивости комплексных ионов LnF^{2+} , основного продукта взаимодействия в системе $\text{Ln}^{3+} + \text{HF} \rightleftharpoons \text{Ln}^{2+} + \text{H}^+$. Значения констант устойчивости взяты из работ¹⁶²⁻¹⁷⁴ (см. кроме того¹⁷⁵⁻¹⁸⁰).

Фторидные комплексы РЭЭ относятся к внутрисферным и обладают преимущественно ионным характером связи¹⁷⁴. Относительную устойчивость комплексов LnF^{2+} объясняют¹⁷⁴ большим положительным значением энтропии образования (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4
Термодинамические эффекты реакции $\text{Ln}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{LnF}^{2+}$ (25°, $\mu=1$)

Элемент	$-\Delta F$, ккал/моль	ΔH , ккал/моль	ΔS , энтр. ед.	Элемент	$-\Delta F$, ккал/моль	ΔH , ккал/моль	ΔS , энтр. ед.
La	3,64	4,00	25,6	Tb	4,67	7,51	40,8
Ce	3,84	4,82	29,0	Dy	4,72	7,03	39,4
Pr	4,11	5,74	33,1	Ho	4,80	7,26	40,4
Nd	4,21	6,83	36,9	Er	4,83	7,43	41,2
Sm	4,25	9,39	45,8	Tm	4,86	8,66	45,4
Eu	4,35	9,22	45,4	Yb	4,89	9,56	48,5
Gd	4,52	8,90	45,1	Lu	4,93	9,53	48,5
				Y	4,91	8,32	44,5

С уменьшением ионного радиуса Ln^{3+} устойчивость фторидных комплексов (LnF^{2+}) возрастает, однако рост $K_{\text{уст.}}$ имеет немонотонный характер (см. также значения ΔF в табл. 4).

Кроме ионов LnF^{2+} в растворе могут существовать менее прочные комплексы LnF_2^+ и $\text{LnF}_{3(aq)}^+$. Для иттрия исследованы реакции $\text{Y}^{3+} + \text{HF} \rightleftharpoons \text{YF}^{2+} + \text{H}^+$; $\text{YF}^{2+} + \text{HF} \rightleftharpoons \text{YF}_2^+ + \text{H}^+$; $\text{YF}_2^+ + \text{HF} \rightleftharpoons \text{YF}_{3(aq)}^+ + \text{H}^+$ и $\text{YF}_3^+ + \text{HF} \rightleftharpoons \text{YF}_4^- + \text{H}^+$, определены константы равновесия этих реакций, равные соответственно 10,0; 2; 2 и 10, и константы устойчивости YF_2^+ , $\text{YF}_{3(aq)}^+$ и YF_4^- ^{175,176}.

Константы гидролиза фторидных комплексов церия CeF^{2+} и CeF_2^+ по оценке¹⁸¹ равны $3 \cdot 10^{-7}$ и $4 \cdot 10^{-10}$ соответственно.

В расплаве (LiCl—KCl) также установлено существование комплексов LaF^{2+} , LaF_2^+ и LaF_3 ¹⁸².

III. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИФТОРИДОВ РЭЭ С ФТОРИДАМИ ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ

1. Системы $\text{MF} - \text{LnF}_3$

В качестве критерия образования соединений в системах $\text{MF} - \text{LnF}_3$ предлагалось рассматривать отношение ионных радиусов M^+ и Ln^{3+} ¹⁸³ или отношение напряженности полей катионов¹⁸⁴. При отношении $r_{M^+} : r_{\text{Ln}^{3+}} = 0,7$ вообще не следует ожидать образования соединений между компонентами; если это отношение лежит в интервале 0,7—1,4, то в системе реализуется соединение MLnF_4 , а при более высоком, чем 1,40 отношении катионов трифториды образуют с фторидами щелочных металлов соединения состава M_3LnF_6 ¹⁸³. Действительно, в системах $\text{LiF} - \text{LaF}_3$ (CeF_3 , PrF_3), для которых отношение радиусов катионов составляет 0,64—0,67, не обнаружено соединений между компонентами¹⁸⁵⁻¹⁸⁸, а в системах с более тяжелыми элементами ряда (Sm—Lu) образуются соединения LiLnF_4 ¹³⁴. В системах $\text{NaF} - \text{LnF}_3$ ($r_{M^+} : r_{\text{Ln}^{3+}} = 0,93 - 1,21$)

реализуются соединения NaLnF_4 ^{47, 48, 189} (и только, возможно, в случае фторидов самых последних элементов ряда РЗЭ — Na_3LnF_6 ¹⁸⁴, разлагающиеся в твердой фазе). В системах $\text{KF}—\text{LnF}_3$ возможно уже образование не только KLnF_4 , но и K_3LnF_6 . Относительно образования K_3LaF_6 в соответствующей системе нет сведений¹⁹⁰, но во всех системах с другими трифторидами соединения такого состава существуют. Следует отметить, что образование их происходит при отношении радиусов катионов значительно меньшем, чем 1,40; правда, в последнем случае соединения разлагаются в твердой фазе.

С фторидами Rb и Cs , по-видимому, трифториды всех РЗЭ образуют соединения M_3LnF_6 ^{48, 49, 184, 191}.

Если соединения M_3LnF_6 можно довести до плавления, то они плавятся без разложения, с резкими максимумами на кривых ликвидуса. Характерно, что в системах, в которых соединения M_3LnF_6 устойчивы в расплаве, соединения MLnF_4 устойчивы только в твердой фазе, а в системах, в которых двойные фториды MLnF_4 существуют в перитектическом равновесии с расплавом, соединения M_3LnF_6 , (если они вообще образуются) разлагаются, не достигая плавления¹⁸⁴.

Термическая устойчивость соединений состава M_3LnF_6 увеличивается в ряду $\text{K}—\text{Rb}—\text{Cs}$ ^{48, 184, 191—194}. Во всех системах $\text{CsF}—\text{LnF}_3$ реализуются конгруэнтно плавящиеся соединения Cs_3LnF_6 , в системах $\text{RbF}—\text{LnF}_3$ они образуются начиная с PrF_3 , а в системах $\text{KF}—\text{LnF}_3$ — начиная с SmF_3 (возможно, с NdF_3).

Фториды состава M_3LnF_6 можно получить фторированием смеси MCl и LnCl_3 (или Ln_2O_3) в молярном отношении 3:1 при температуре 400°^{195, 196} или спеканием смеси фторида щелочного металла и трифторида РЗЭ в эвакуированной ампуле и в инертной атмосфере (500—600°)¹⁹⁷. Теми же методами синтезированы соединения со смешанными щелочными катионами A_2BLnF_6 и AB_2LnF_6 ^{198—198}. Кроме того, K_3NdF_6 и даже K_3LaF_6 синтезированы путем растворения окислов соответствующих элементов в расплаве $\text{KBF}_4—\text{KCl}$ ¹⁹⁹.

Двойной фторид Y и K построен по типу Rb_3TlF_6 ¹⁹⁵; параметры тетрагональной ячейки равны: $a=6,40$; $c=9,10 \text{ \AA}$ ($z=4$). Соединение Cs_3YF_6 изоструктурно K_3YF_6 ¹⁹⁵.

Двойные фториды M_3CeF_6 , M_3PrF_6 и соединения со смешанными щелочными катионами кристаллизуются в кубической сингонии (искаженный тип первовскита)^{195—198}.

При 320° K_3YF_6 претерпевает полиморфное превращение¹⁹². Полиморфный переход обнаружен также для K_3NdF_6 ²⁰⁰ и Rb_3PrF_6 ¹⁷¹. Все соединения MLnF_4 , кроме LiTmF_4 , LiYbF_4 , LiLuF_4 в расплаве неустойчивы или разлагаются при нагревании еще в твердой фазе.

Двойные фториды РЗЭ и лития LiLnF_4 ($\text{Ln}=\text{Eu}—\text{Lu}$, Y) могут быть получены взаимодействием LiF и LnF_3 (или Ln_2O_3 в токе HF) при 400—450°. Эти соединения построены по типу шеелита^{201, 202}.

Характер взаимодействия компонентов в системах $\text{NaF}—\text{LnF}_3$ и продукты этого взаимодействия исследованы наиболее подробно. Диаграммы плавкости этих систем изучены вплоть до 100 мол.% LnF_3 ⁴⁷. Одним из соединений в системах всегда является NaLnF_4 , кристаллизующееся в гексагональной сингонии^{203—206}. В системах $\text{NaF}—\text{LaF}_3$ ²⁰⁷ и $\text{NaF}—\text{CeF}_3$ ²⁰⁸ гексагональная модификация NaLnF_4 инконгруэнтно плавится, образуя расплав и LnF_3 . В системах $\text{NaF}—\text{LnF}_3$ ($\text{Ln}=\text{Pr}—\text{Gd}$) инконгруэнтное плавление NaLnF_4 происходит с образованием кубической фазы, а в системах, содержащих фториды элементов от тербия до лютения, гексагональная модификация сначала разупорядочивается и переходит в кубическую фазу стехиометрического состава⁴⁷.

Структурное исследование монокристаллов NaNdF_4 показало²⁰⁹, что это соединение не относится к структурному типу $\beta\text{-Na}_2\text{ThF}_6$, к которому была отнесена ранее структура NaLaF_4 и NaCeF_4 ^{203, 204}. Элементарная ячейка NaNdF_4 содержит $\frac{3}{2}$ формульных единицы и катионы в трех позициях: в первой располагаются ионы неодима (1 на ячейку), во второй статистически (по $\frac{1}{2}$) ионы неодима и натрия, в третьей — ионы натрия чередуются статистически с вакансиями. Ионы неодима находятся в окружении 9 фторид-ионов, тогда как в структурном типе $\beta_2\text{-Na}_2\text{ThF}_6$ они должны были бы иметь координационное число 8²⁰⁹. Двойные фториды NaLnF_4 других РЗЭ изоструктурны NaNdF_4 (пр. гр. Р6) или обладают очень сходной с ним структурой^{47, 209, 210}. Некоторые отличия в симметрии пространственной группы, наблюдающиеся при замещении ионов Nd на ионы других РЗЭ, могут быть объяснены, вероятно, частичным смещением катионов в различных позициях.

Сходной с NaNdF_4 структурой обладает также минерал гагаринит²¹¹.

Кубическая (высокотемпературная) модификация NaLnF_4 имеет структуру типа CaF_2 ; ионы Na^+ и Ln^{3+} статистически распределяются по местам катионов в кристаллической структуре этого типа²⁰⁴. Подобно CaF_2 , кубические фазы обнаруживают широкие области гомогенности, включающие LnF_3 .

Образование фаз переменного состава в системах $\text{NaF}-\text{LnF}_3$ происходит путем замещения катионов в кристаллической структуре флюоритового типа (на Ln^{3+}) и внедрения дополнительных ионов фтора в пустоты этой структуры²¹². Такой механизм подтверждается расчетом доли молярного свободного объема в элементарной ячейке⁴⁷.

В системах $\text{NaF}-\text{LnF}_3$ ($\text{Ln}=\text{Pr-Lu}$ и Y) верхнему предельному составу при образовании кубических твердых растворов отвечает соединение $\text{Na}_5\text{Ln}_9\text{F}_{32}$, являющееся единственной конгруэнтно плавящейся фазой в системах, содержащих трифториды элементов от Eu до Lu^{47, 213}. Область существования неупорядоченных твердых растворов расширяется при уменьшении радиусов ионов РЗЭ. Нижний предельный состав их изменяется от 55,5 мол. % LnF_3 в системе $\text{NaF}-\text{PrF}_3$ до 39 мол. % LnF_3 в системе $\text{NaF}-\text{LuF}_3$ ⁴⁷. Размеры элементарной ячейки кубических фаз $\text{Na}_5\text{Ln}_9\text{F}_{32}$ увеличиваются по сравнению с размерами элементарной ячейки кубического двойного фторида стехиометрического состава NaLnF_4 .

Кубические твердые растворы в системах $\text{NaF}-\text{LnF}_3$ неустойчивы ниже 500—800°; наиболее низкая температура, ограничивающая область их существования, отвечает системе, содержащей трифторид лютения. Кубическое соединение $\text{Na}_5\text{Ln}_9\text{F}_{32}$ в системах $\text{NaF}-\text{LnF}_3$ ($\text{Ln}=\text{Pr-Tb}$) при охлаждении распадается на гексагональную форму NaLnF_4 и трифторид соответствующего элемента. В системах $\text{NaF}-\text{LnF}_3$ ($\text{Ln}=\text{Dy-Lu}$) ниже 737—778° происходит упорядочение структуры $\text{Na}_5\text{Ln}_9\text{F}_{32}$ с образованием ромбической модификации, которая тоже неустойчива при охлаждении до температур ниже 700—450°. Характер искащения ячейки, по-видимому, свидетельствует об упорядочении в расположении катионов в структуре $\text{Na}_5\text{Ln}_9\text{F}_{32}$. Кубические фазы стехиометрического состава NaLnF_4 переходят в гексагональную форму ниже 600—700°^{47, 205, 206}.

Большинство систем $\text{KF}-\text{LnF}_3$ исследовано частично^{184, 189, 190}. Наиболее полные данные о плавкости и превращениях в твердой фазе имеются для системы $\text{KF}-\text{YF}_3$ ¹⁹⁴. Кроме соединений K_3YF_6 и KYF_4 в системе обнаружены соединения KY_2F_7 , KY_3F_{10} и KY_7F_{22} ^{194, 214}. Соединение KY_2F_7 плавится с разложением при 890°, образуя расплав и KY_7F_{22} . Двойной фторид KY_7F_{22} также плавится инконгруэнтно с образованием

расплава и трифторида иттрия (965°), а KY_3F_{10} разлагается в твердой фазе при 795° по уравнению: $\text{KY}_3\text{F}_{10} \rightarrow \text{KY}_2\text{F}_7 + \text{KY}_7\text{F}_{22}$. Кроме того, для этой системы характерно образование метастабильных твердых растворов в области от 62 до 90 мол. % YF_3 , структура которых производится от структуры флюорита, частично упорядоченной. При отжиге твердого раствора (выше 500°) происходит дальнейшее упорядочение структуры и выделение фаз KY_2F_7 , KY_3F_{10} и KY_7F_{22} , структура которых также основана на типе CaF_2 с различным его искажением.

Рентгенографическое изучение соединений KLnF_4 впервые провел Захариасен^{203, 204} на примере KLaF_4 и KCeF_4 . Он установил диморфизм двойных фторидов. Высокотемпературная модификация сходна по структуре с CaF_2 , а низкотемпературная модификация, согласно²⁰⁴, кристаллизуется в гексагональной сингонии подобно $\beta_1\text{-K}_2\text{UF}_6$. Однако, по данным²¹⁷, низкотемпературная модификация KLaF_4 изоструктурна NaNdF_4 , а не $\beta_1\text{-K}_2\text{UF}_6$.

При изучении системы $\text{KF}-\text{CeF}_3$ среди равновесных фаз гексагональной модификации KCeF_4 не было обнаружено²¹⁶. На основании структурного анализа полученных из расплава (35 мол. % KF и 65 мол. % CeF_3) монокристаллов низкотемпературной формы KCeF_4 установлена принадлежность их к ромбической сингонии (пр. гр. $Pnma$, $a=6,290$, $b=3,804$, $c=15,596$ Å, $z=4$)²¹⁶.

В воде двойные фториды редкоземельных и щелочных элементов инконгруэнтио растворимы. В системе $\text{KF}-\text{CeF}_3-\text{H}_2\text{O}\text{F}_6$ (до $\sim 25\%$ KF в насыщенном растворе) в твердой фазе присутствует трифторид церия²¹⁷. С увеличением концентрации MF устойчивость в водном растворе двойных фторидов многих РЗЭ повышается^{162, 163, 218}.

Из растворов солей самых легких лантанидов (La , Pr , Nd) избыток фторида натрия не осаждает гомогенных продуктов; из растворов солей Sm , Eu , Gd , Dy и Ho таким путем могут быть получены гексагональные фазы практически стехиометрического состава NaLnF_4 ²¹⁹, а ионы Er , Yb и Lu осаждаются избытком фторида натрия в виде кубических флюоритоподобных фаз состава $\text{NaLn}_2\text{F}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ¹⁶². Фториды K , Rb и Cs осаждают лантаниды (от Nd до Lu) в виде фаз в большинстве случаев близких по составу к формуле $\text{M}_2\text{Ln}_3\text{F}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ^{162, 163, 219}.

Взаимодействием бромидов (или хлоридов) РЗЭ с фторидами щелочных металлов в растворе метанола, согласно данным²²⁰, можно получить M_3LnF_6 и MLnF_4 .

В газовой фазе систем $\text{NaF}-\text{YF}_3$ и $\text{NaF}-\text{LaF}_3$ кроме молекул NaF и LnF_3 обнаружены молекулы соединений NaLnF_4 ; имеются данные о парциальном давлении компонентов в насыщенном паре и термодинамических характеристиках реакции диссоциации NaLnF_4 ^{221, 222}.

2. Системы MF_2-LnF_3

Наибольшее внимание исследователей сосредоточено на системах, содержащих трифториды РЗЭ и фториды щелочноземельных элементов. Изучение этих систем имеет практическое значение в связи с возможностью получения новых фаз с ценными оптическими, электрическими и магнитными свойствами. Особенный интерес кристаллохимиков вызывает известный давно²²³ изоморфизм между фторидами щелочноземельных металлов и YF_3 (LaF_3 , CeF_3). Примером этого типа изоморфизма являются распространенные в природе минералы иттроцерит и иттрофлюорит.

В настоящее время имеются данные термографического²²⁴⁻²³¹ и рентгенографического²³²⁻²³⁷ изучения многих систем MF_2-LnF_3 ($M=$

=Ca, Sr, Ba). Для всех этих систем одинаково характерно образование твердых растворов между компонентами со структурой флюорита, границы устойчивости которых меняются в зависимости от отношения ионных радиусов катионов. По способности к образованию других кристаллических фаз обычно классифицируют диаграммы состояния систем MF_2-LnF_3 .

К первому типу относят диаграммы состояния систем MF_2-LnF_3 ($Ln=La-Nd$)^{232, 236}, в которых не образуется соединений между компонентами. Со стороны LnF_3 системы характеризуются образованием гексагональных твердых растворов со структурой тизонита, устойчивых приблизительно до 15 мол. % MF_2 . В системах, содержащих трифториды элементов от Sm до Dy(Ho) (второй тип) область гексагональных твердых растворов ограничена с двух сторон гетерогенными областями. Предельному твердому раствору со структурой LaF_3 отвечает состав $\sim Ca_2Ln_5F_{19}$ (или $BaLn_3F_{11}$). С уменьшением ионного радиуса РЗЭ область существования гексагональной фазы сужается. В системах с BaF_2 они более устойчивы. При понижении температуры гексагональные фазы распадаются. Третий тип диаграмм объединяет системы, содержащие фториды самых тяжелых лантанидов (Er—Lu) и иттрия. В системе CaF_2-YF_3 реализуется конгруэнтно плавящееся соединение $Ca_2Ln_5F_{19}$ (1156°). Кроме твердых растворов между YF_3 и $Ca_2Ln_5F_{19}$ со структурой тизонита в системе обнаружена область гомогенности между CaF_2 и $Ca_2Ln_5F_{19}$, появление которой обязано упорядочению структуры гексагональной фазы²³⁶. Понижение температуры приводит к сужению областей твердых растворов и вырождению их в фазу определенного состава $Ca_2Ln_5F_{19}$, которая при $\sim 850^\circ$ распадается на YF_3 и кубический твердый раствор.

В системах BaF_2-YF_3 и BaF_2-LnF_3 , где $Ln=Er-Lu$, образуется соединение стехиометрического состава $BaLn_2F_8$, плавящееся конгруэнтно, и инконгруэнтно плавящаяся фаза вероятного состава $BaYF_5$. Кристаллы соединений BaY_2F_8 ($BaTm_2F_8$) относятся к моноклинной сингонии (пр. гр. $C2/m$) и образуют новый структурный тип. Структурный мотив этих соединений составляет каркас из полиэдров LnF_8 , соединенных ребрами в шестичленные кольца, образующие каналы, в которых располагаются атомы бария (к. ч.* 12)^{238, 239}.

Исключительной особенностью систем, включающих LnF_3 и фториды щелочноzemельных элементов, является высокая растворимость LnF_3 в MF_2 в кристаллическом состоянии, в некоторых случаях превышающая 50 мол. % LnF_3 . Растворимость LnF_3 в MF_2 увеличивается с увеличением ионного радиуса Ln^{3+} и в ряду $CaF_2-SrF_2-BaF_2$. Наиболее высокая предельная концентрация LnF_3 наблюдается в системе BaF_2-LaF_3 , наиболее низкая — в системе CaF_2-LuF_3 ²³⁵. С понижением температуры устойчивость кубических фаз тем больше, чем больше отношение ионных радиусов $M^{2+} : Ln^{3+}$ ²³⁴.

Параметры элементарной ячейки твердых растворов со структурой флюорита в системах CaF_2-LnF_3 возрастают, а в системах BaF_2-LnF_3 уменьшаются с увеличением концентрации LnF_3 ; в системах SrF_2-LnF_3 возрастание размеров элементарной ячейки происходит в том случае, когда ионный радиус Ln^{3+} больше ионного радиуса неодима. В остальных случаях размеры ячейки SrF_2 уменьшаются. Замещение ионов стронция в кристаллической решетке на ионы неодима не приводит к заметным изменениям параметров элементарной ячейки SrF_2 ²³⁵. В этом случае, очевидно, увеличение объема, связанное с заполнением свобод-

* К. ч. — координационное число.

ного пространства в ячейке ионами фтора, компенсируется уменьшением, вызванным замещением более крупных катионов на меньшие по размеру ионы Nd^{3+} ²³⁴.

Для объяснения механизма образования твердых растворов в системах MF_2-LnF_3 часто используют сравнение измеренной плотности кристаллов с теоретически рассчитанными ее значениями для возможных моделей изоморфного замещения. Совпадение экспериментальных значений с теми, которые получаются при предположении внедрения дополнительных ионов фтора в пустоты структуры MF_2 в результате замещения M^{2+} на Ln^{3+} , является достаточно убедительным доказательством такого рода механизма^{225, 231, 240}. В известной мере он согласуется с данными спектров ЭПР Ln^{3+} в MF_2 ²⁴¹⁻²⁴⁶, и электронно-ядерного двойного резонанса ^{19}F в CaF_2 , содержащем трифториды церия и иттербия²⁴⁷. Рентгенографическое исследование структуры монокристалла $\text{Ca}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{F}_{2.4}$ позволило также установить наличие в твердом растворе избыточных фторид-ионов. Однако при образовании их происходит не простое вхождение ионов F^- в центры кубических пустот структуры флюорита, а замещение одного иона в исходной структуре на два (при замещении одного катиона в структуре на Ln^{3+}), причем дополнительные ионы оказываются смешенными вдоль объемной диагонали кубической пустоты на $1/6$ ²⁴⁸.

Гексагональные твердые растворы в системах MF_2-LnF_3 имеют дефектные структуры с вакансиями анионов^{231, 234, 237}.

Активированные кристаллы твердых растворов со структурой флюорита в системах MF_2-LnF_3 , как показывает изучение спектральных характеристик и параметров индуцированного излучения, имеют значительные преимущества перед простыми фторидами и дают возможность получить повышение эффективности оптических квантовых генераторов²⁴⁹⁻²⁵⁷. Спектральные свойства твердых растворов связаны с особенностями их структуры, которая имеет неупорядоченный характер. Статистическое распределение ионов РЗЭ по местам катионов и внедрение ионов фтора в пустоты кристаллической структуры приводит к обилию центров различной конфигурации окружения, в которых оказываются ионы Ln^{3+} . По-видимому, это является причиной уширения спектральных линий. Снятие структурного вырождения оптических центров обусловливает и слабо выраженное концентрационное тушение люминесценции Ln^{3+} . По спектральным свойствам данные материалы располагаются между кристаллами и стеклами. То же можно сказать и о тройных системах $\text{MF}-\text{MF}_2-\text{LnF}_3$ ²⁰³. В политечнических разрезах ($\text{CaF}_2-\text{NaYF}_4$ и $\text{CaF}_2-\text{Na}_2\text{Ln}_9\text{F}_{32}$) тройной системы обнаружено образование непрерывных твердых растворов флюоритового типа. Понижение температуры приводит к упорядочению их структуры²⁰³. Кристаллы системы $\text{CaF}_2-\text{NaYF}_4$ были использованы в качестве среды для ОКГ²⁵⁸.

Фториды некоторых двухвалентных элементов, кристаллизующиеся в структурном типе флюорита (CdF_2 , EuF_2 , PbF_2), также образуют с трифторидами РЗЭ фазы переменного состава. В системе $\text{CdF}_2-\text{LaF}_3$, как и в случае $\text{CaF}_2-\text{LaF}_3$, обнаружены твердые растворы на основе флюорита со стороны CdF_2 и на основе тизонита — со стороны LaF_3 , которые разделяет гетерогенная область. С понижением температуры растворимость LaF_3 в CaF_2 заметно уменьшается, а при температуре ниже 730° твердые растворы распадаются на компоненты. Гексагональные твердые растворы устойчивы в широком температурном интервале; предельная растворимость CdF_2 в LaF_3 составляет 10 мол. %. В системах $\text{CdF}_2-\text{YbF}_3$ и CdF_2-YF_3 границы существования кубических твердых растворов расширяются и одновременно растет температурный интервал

устойчивости кубических фаз — распад твердых растворов наступает ниже 600° ²⁵⁹.

Образование твердых растворов в системах с фторидом кадмия происходит по тому же механизму, что и в системах со щелочноземельными элементами^{259, 290}.

На основе фторида кадмия, содержащего до 15 мол. % YF_3 , получены лазерные монокристаллы, активированные неодимом²⁶¹.

Исследование систем $\text{PbF}_2\text{—SmF}_3$ ²⁶² и $\text{PbF}_2\text{—YF}_3$ ²⁶³ методами термического и рентгенографического анализа подтверждает образование твердых растворов.

В системе $\text{PbF}_2\text{—CeF}_3$ твердые растворы со структурой CaF_2 существуют до ~60 мол. % CeF_3 ²⁴⁰. Введение последнего в PbF_2 не отражается на размерах его элементарной ячейки. Измерение экспериментальной плотности твердых растворов в этой системе и сравнение ее с теоретически рассчитанными для различных случаев изоморфного замещения, по данным²⁴⁰, не противоречит модели, согласно которой 3 иона Pb^{2+} замещаются на 2 иона церия с образованием вакансий катионов.

В системе $\text{EuF}_2\text{—EuF}_3$ ²⁶⁴ твердые растворы на основе дифторида устойчивы до 50 мол. % EuF_3 ($\sim 1300^\circ$).

О поведении трифторидов РЗЭ в системах, содержащих дифториды, не кристаллизующиеся в структурном типе флюорита, имеется мало сведений. Как следует из данных по изучению систем $\text{BeF}_2\text{—LaF}_3$ ¹⁹⁰ и $\text{BeF}_2\text{—YF}_3$ ^{194, 214}, фторид берилля, по всей вероятности, не образует соединений с трифторидами РЗЭ. Сплавы в системах, включающих фторид берилля, проявляет тенденцию к образованию стекол. Стекла на основе фторида берилля, содержащие кроме того фториды щелочных (и щелочноземельных) элементов, легко легируются трифторидами РЗЭ, и последние можно вводить в них в высокой концентрации. Преимуществом этих стекол является высокая прозрачность в УФ-области спектра. Стекла, образующиеся в некоторых системах, например $\text{BeF}_2\text{—KF—YF}_3\text{—AlF}_3$ сочетают высокую влагоустойчивость и малую склонность к кристаллизации^{194, 265}. Фториднобериллиевые стекла, содержащие фториды щелочных металлов, CaF_2 и AlF_3 , рассматривались как возможный материал для квантовых оптических генераторов²⁶⁵. Спектральные характеристики и сравнение их с характеристиками в кислородных стеклах даны в работах^{266–271}. Основной особенностью исследованных спектров Ln^{3+} во фториднобериллиевых стеклах является сужение полос люминесценций по сравнению с кислородными стеклами и лучшее разрешение штарковских компонент, связанное, по-видимому, с ослаблением кристаллического поля во фторидных средах. Следствием этого является и меньшая спектральная ширина области генерации Nd^{3+} по сравнению с силикатными стеклами²⁶⁶.

На некоторых особенностях осаждения трифторидов РЗЭ из водных растворов в присутствии фторидов щелочноземельных и других элементов следует остановиться особо.

Хлопин и Меркулова²⁷² исследовали осаждение RaF_2 с трифторидом лантана из водных растворов. Они отметили, что при уменьшении концентрации микрокомпонента в растворе коэффициент кристаллизации стремится к нулю, т. е. существует нижняя граница смешиваемости. Наличие нижней границы смешиваемости было объяснено образованием твердых растворов, в которых замещение в кристаллической структуре происходит не отдельными ионами, а целыми блоками, и, следовательно, в отличие от истинных, однородных твердых растворов, такого рода смешанные кристаллы можно рассматривать как квази-однородные. Следует отметить, что из расплава (KF—LaF_3 и RbF—LaF_3)²⁷³, фторид ра-

дия осаждается с трифторидом лантана с образованием твердых растворов без нижней границы смешиваемости, которые, очевидно, аналогичны тизонитовым фазам в системах, образуемых фторидами РЗЭ и щелочноземельных металлов. Возможно, что в основе механизма соосаждения RaF_2 из водного раствора с осадками LaF_3 , лежит явление поверхностной адсорбции²⁷⁴. Появление нижнего предела смешиваемости может быть объяснено с этих позиций с использованием представлений статистической термодинамики. Согласно этому конденсированный поверхностный слой будет обладать достаточной устойчивостью при концентрации микрокомпонента, выше некоторой критической величины, и может образовать участки собственной кристаллической решетки в процессе роста кристаллических зародышей. Ниже этого критического значения концентрации микрокомпонента, поверхностный монослой неустойчив и не должен реализоваться²⁷⁵.

Данные о сокристаллизации РЗЭ и иттрия с фторидами щелочноземельных элементов из расплавов компонентов приведены в работах^{276–278}, в которых рассматривается влияние на коэффициент кристаллизации концентрации микрокомпонента, окружающей газовой среды, соотношения радиусов микро- и макрокомпонента (см. обзор²⁷⁹).

Сокристаллизация РЗЭ и иттрия с CaF_2 из раствора подчиняется закону гомогенного распределения²⁸⁰.

3. Системы MF_3 — LnF_3 и MF_4 — LnF_3

Трифториды РЗЭ образуют твердые растворы между собой и изоструктурными им трифторидами трансурановых элементов. Это свойство может быть использовано для извлечения ионов трехвалентных РЗЭ, образующихся при делении урана, из фторидных расплавов с осадками LnF_3 ^{281–283}. Известна способность малых количеств плутония и нептуния соосаждаться с трифторидом лантана, что дает метод выделения трансурановых элементов из раствора с носителем²⁸⁴.

Трифториды РЗЭ гексагональной модификации (тип тизонита) образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов. Область существования гомогенных фаз тизонитовой структуры с ромбическими трифторидами ограничена, причем эта область тем уже, чем больше различие в ионных радиусах РЗЭ, замещающих друг друга в элементарной ячейке. При образовании твердых растворов трифторидов РЗЭ между собой и с трифторидами урана и трансурановых элементов происходит статистическое распределение трехвалентных ионов в кристаллической структуре. Размеры элементарной ячейки твердых растворов $\text{LaF}_3(\text{LnF}_3)$ уменьшаются с увеличением мольной доли LnF_3 ²⁸⁵.

Представляет интерес взаимодействие трифторидов РЗЭ с фторидами некоторых четырехвалентных элементов. В монографии Сиборга и Каца²⁷² приведены данные о почти количественном соосаждении плутония и нептуния в четырехвалентном состоянии из растворов с трифторидом лантана. Изучая соосаждение четырехвалентного тория с LaF_3 , Хлопин и Меркулова²⁸⁶ пришли к заключению о существовании между ними аномальных твердых растворов с нижней границей смешиваемости. С целью подтвердить возможность существования твердых растворов между трифторидами РЗЭ и тетрафторидами церия, тория, циркония и урана Шлитер²⁸⁵ предпринял рентгенографическое исследование продуктов осаждения из растворов их солей фторидом натрия или фтористово-дородной кислотой. Он отметил заметное уменьшение размеров элементарной ячейки трифторида лантана, осажденного в присутствии солей церия и урана; в присутствии тория параметры ячейки LaF_3 не изменя-

лись, а в присутствии циркония уменьшение размеров ячейки было очень незначительно. Данные рентгенографического изучения осадков, таким образом, позволили предположить образование твердых растворов тизонитовой структуры между LaF_3 и $\text{CeF}_4(\text{UF}_4)$ ²⁸⁵. Уменьшение размеров ячейки при этом могло указывать на то, что 4 иона лантана замещаются на 3 иона M^{IV} с образованием вакансий катионов. Однако термографическое и рентгенографическое исследование системы $\text{CeF}_3-\text{CeF}_4$ ²⁸⁷ не подтвердило наличия твердых растворов между компонентами; диаграмма плавкости этой системы имеет простой вид с эвтектикой, а межплоскостные расстояния и показатели преломления сплавов не обнаруживают заметных изменений по сравнению с CeF_3 и CeF_4 . Не отмечается также соосаждения $\text{UF}_4(\text{ThF}_4)$ с трифторидами РЗЭ из расплавов фторидов²⁸¹. Возможно, соосаждение четырехвалентных элементов с LaF_3 является свойством только водных систем, так как в этих условиях образуются мелкодисперсные осадки с большой адсорбционной способностью. Вопрос о поведении трифторидов РЗЭ в системах, содержащих фториды четырехвалентных элементов, по-видимому, заслуживает выяснения.

IV. ОКСИФТОРИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

При нагревании трифторидов до 450—800° происходит их взаимодействие с влагой воздуха и отщепление HF в результате реакции пирогидролиза. Промежуточными продуктами этой реакции являются оксифториды, которые при дальнейшем взаимодействии с парами воды переходят в окислы (Ln_2O_3)^{44, 288}. Пирогидролиз трифторидов элементов начала ряда лантанидов протекает при более высокой температуре, чем пирогидролиз тяжелых элементов и YF_3 . Так, нагреванием трифторидов лантана и неодима в присутствии водяных паров при 800° получаются оксифториды стехиометрического состава LnOF ^{289—292}, а в тех же условиях трифториды Dy, Ho, Er и Yb можно полностью перевести в окислы, и для получения оксифторидов этих элементов достаточно нагревания при 450°.

Оксифториды РЗЭ могут быть получены также взаимодействием трифторидов и окислов соответствующих элементов (~1000°) в вакууме или инертной атмосфере^{293—297}. Образование оксифторида La наблюдалось при растворении гидратированной окиси La в расплавах фторидов Li или Na²⁹⁸ и при взаимодействии Ln_2O_3 с NH_4F ²⁹⁹. Методом их получения является также разложение фторидокарбонатов РЗЭ (400—500°)^{169, 171}.

В результате рентгенографического исследования продуктов пирогидролиза LaF_3 (900°) и YF_3 (450°) Захариасен²⁸⁹ установил, что в начальной стадии образуется тетрагональная фаза с широкой областью гомогенности, состав которой можно выразить формулой $\text{LnO}_n\text{F}_{3n-2}$ ($1 > n > 0,7$). При $n=1$ тетрагональная фаза неустойчива и переходит в ромбоэдрическую. Пирогидролитическим методом можно получить ромбоэдрические оксифториды всех других РЗЭ^{290—292, 297}, кроме CeOF . В результате реакции пирогидролиза CeF_3 во влажном аммиаке^{290, 300}, как и при взаимодействии двуокиси Ce с CeF_3 ^{301, 302} (или смеси Ce, CeF_3 , CeO_2 ³⁰³) образуется всегда кубическая флюоритоподобная фаза. Вследствие отклонения ее состава от стехиометрического, параметр элементарной ячейки варьирует от 5,66 до 5,73 Å^{301—303}. В структуре кубической фазы переменного состава находятся трех- и четырехвалентные ионы Ce. При 1150° предельная растворимость CeO_2 в CeF_3 отвечает составу $\text{CeO}_{1,1}\text{F}_{0,9}$ ($a=5,68$ Å)³⁰³. Ромбоэдрическая модификация CeOF

может быть получена взаимодействием Ce_2O_3 и CeF_3 в вакууме (1150°)³⁰².

Ромбоэдрические фазы LnOF (пр. гр. $R\bar{3}m$, $z=2$) имеют стехиометрический состав (или очень узкую область гомогенности). Размеры элементарной ячейки оксифторидов приведены в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5
Рентгенографические данные для ромбоэдрических оксифторидов РЗЭ^{289—291, 295, 297}

Соединение	a , Å	α°	d , рентг. $\text{\AA}/\text{см}^3$	Соединение	a , Å	α°	d , рентг. $\text{\AA}/\text{см}^3$
LaOF	7,132	33,01	6,02	TlOF	6,751	33,09	7,89
PrOF	7,016	33,03	6,39	DyOF	6,685	33,40	8,25
NdOF	6,953	33,04	6,69	HoOF	6,637	33,46	8,52
SmOF	6,865	33,07	7,49	ErOF	6,625	33,21	8,65
EuOF	6,827	33,05	7,37	YbOF	6,545	33,30	9,18
GdOF	6,800	33,05	7,67	YOF	6,697	33,20	5,14

При нагревании выше $500—600^\circ$ ромбоэдрические оксифториды претерпевают обратимое превращение $\text{LnOF}_{\text{ромбоэдр.}} \rightleftharpoons \text{LnOF}_{\text{кубич.}}$. Температура полиморфного превращения в общем незначительно изменяется в ряду лантанидов (LaOF 494, NdOF 524, HoOF 588, ErOF 592°)²⁹⁶.

При высоких температурах оксифториды разлагаются с выделением газообразных LnF_3 ²⁹⁶.

Кубические оксифториды при комнатной температуре метастабильны, но могут быть получены для элементов от La до Eu быстрым охлаждением продуктов взаимодействия LnF_3 и Ln_2O_3 при $800—1200^\circ$ ^{293—296}.

Кубические фазы оксифторидов построены по типу CaF_2 и характеризуются статистическим расположением ионов O и F по местам анионов в кристаллической структуре этого типа. При комнатной температуре ее стабилизируют дефекты в кристаллической решетке^{296, 304, 305}, т. е. внедренные в вакантные пустоты ионы F⁻. Характерно, что образование кубической фазы было зафиксировано при изучении продуктов пирогидролиза NdF_3 (и PrF_3) для составов, очень близких к стехиометрическому, содержащих по сравнению с ним некоторый избыток фтора³⁰⁶. Оксифториды строго стехиометрического состава при охлаждении быстро переходят в низкотемпературную форму, и для них получить кубическую фазу закалкой, по-видимому, трудно³⁰⁷.

Увеличение содержания числа дефектов типа внедрения, т. е. увеличение концентрации LnF_3 в LnOF , приводит к более упорядоченному расположению анионов, характерному для тетрагональной фазы, в структуре которой ионы O и F образуют чередующиеся слои²⁸⁹.

Область существования тетрагональной фазы в общем сужается при увеличении порядкового номера катиона²⁹⁶. Размеры элементарной ячейки тетрагональной фазы $\text{LnO}_n\text{F}_{3n-2}$ возрастают с уменьшением n ^{288, 296}. Следует сказать, однако, что данные проведенных в последнее время исследований фазовых диаграмм оксифторидов^{307—309} с использованием высокотемпературного рентгенографического анализа, отжига получающихся при высокой температуре фаз, синтеза монокристаллов оксифторидов — указывают на то, что эти диаграммы являются еще более сложными. В частности, ставится под сомнение существование по крайней мере в некоторых системах широких областей тетрагональных фаз. В системах, содержащих оксифториды элементов от Sm (а также Y), тетрагональные фазы имеют узкую область гомогенности или отсутствуют

вовсе. К тому же даже в системах с оксифторидами элементов начала ряда лантанидов область тетрагональных твердых растворов отделяется от кубических и ромбоэдрических фаз двухфазной областью. При температуре $\sim 700^\circ$ она переходит в фазу более низкой сингонии. В некоторых системах кроме того при высокой температуре обнаружены ромбические фазы $\text{LnO}_n\text{F}_{3n-2}$ с $n \approx 0,6 - 0,8$ ³⁰⁷. Возможно, что во многих системах существуют не гомогенные области, а дискретные упорядоченные (ромбические) фазы, состав которых можно выразить общей формулой $(\text{Ln}_x\text{O}_{x-1}\text{F}_{x+2})_4$. Синтезированы монокристаллы оксифторидов некоторых элементов такого состава, например $\text{Y}_{28}\text{O}_{24}\text{F}_{36}$; $\text{Er}_{20}\text{O}_{16}\text{F}_{18}$. Строение этих фаз характеризуется элементарной ячейкой, составленной из нескольких этажей флюоритовых ячеек (в случае оксифторида иттрия — из 7, оксифторида эрбия — из 5)³⁰⁸.

В кристаллической структуре оксифторидов ионы РЗЭ могут замещать друг друга. Такие смешанные фазы исследовались для систем $\text{CeF}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ (Pr_2O_3 , Y_2O_3). В этих системах обнаружены области гомогенности (в мол. %) от 14 до 60% La_2O_3 , 20—55% Pr_2O_3 и 34—55% Y_2O_3 ³¹⁰. Параметры элементарной кубической ячейки (структур. тип CaF_2), для эквимолекулярных составов равны 5,765 Å ($\text{CeLa}_2\text{O}_3\text{F}_3$) и 5,675 Å ($\text{CePr}_2\text{O}_3\text{F}_3$). $\text{CeY}_2\text{O}_3\text{F}_3$ имеет ромбоэдрическую ячейку ($a = 6,72$ Å; $\alpha = 30^\circ 20'$, $z = 2$). Твердые растворы в этих системах характеризуются или заполнением вакантных пустот (при содержании фтора меньшем, чем в эквимолекулярном продукте) или образованием анионных вакансий (при большем содержании фтора, чем в эквимолекулярном продукте).

Фазы нестехиометрического состава трифторид церия (и, по-видимому, трифториды других РЗЭ) образует также с окислами двух- и четырехвалентных металлов. ThO_2 растворяет до 62,5 мол. % CeF_3 . Образование твердых растворов кубической структуры флюоритового типа в этой системе сопровождается заполнением пустот ионами фтора. Параметр элементарной ячейки ThO_2 с увеличением содержания растворенного CeF_3 возрастает от 5,0 до 5,78 Å.

С окислами двухвалентных элементов (MgO , CaO , SrO , BaO) трифторид церия образует твердые растворы в области 25—65% MgO ; 35—80% CaO , 30—67% BaO и 25—70% SrO . Кристаллы твердых растворов в системах $\text{CeF}_3 - \text{MgO}$ (CaO) и $\text{CeF}_3 - \text{SrO}$ относятся к ромбической сингонии ($z = 2$). В зависимости от состава твердых растворов между CeF_3 и MgO в кристаллической структуре существует избыток или недостаток катионов, в кристаллической структуре твердых растворов $\text{CeF}_3(\text{SrO})$ — избыток или недостаток анионов. Такой же механизм характерен и для образования твердых растворов кубического флюоритового типа между CeF_3 и BaO (параметр элементарной ячейки фазы эквимолекулярного состава (CeBaOF_3) равен 6,12 Å)³¹⁰.

Пирогидролизом смеси LiF и LnF_3 (или нагреванием спрессованных таблеток LiF и LnOF) были получены оксифториды РЗЭ и лития LiLnOF_2 ²⁹⁷.

Халькогенидофториды РЗЭ. Спеканием полуторных сульфидов и трифторидов РЗЭ при 450—1000° в запаянных эвакуированных ампулах могут быть получены сульфидофториды LnSF ^{311—314}. Сульфидофториды элементов от La до Er кристаллизуются в структурном типе PbClF . Соединения YSF , HoSF и ErSF диморфны. Кристаллы их второй модификации (а также YbSF и LuSF) относятся к гексагональной сингонии (структурный тип неизвестен). Селенидофторид лантана LaSeF ³¹² кристаллизуется в ромбической сингонии.

В системах $\text{CeF}_3 - \text{MS}$ и $\text{CeF}_3 - \text{MSe}$ ($M = \text{Ca}$, Sr , Ba) обнаружены сульфидофториды и селенидофториды переменного состава. Структура

образующихся в этих системах твердых растворов производна от структуры флюорита с различным ее искажением. Характер замещения ионов при их образовании близок к тому в системах CeF_3-MF_2 (MO)³¹⁵.

V. ФТОРИДЫ ДВУХ- И ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Соединения с редкоземельными элементами в двухвалентном состоянии известны для Sm, Eu, Tm и Yb. Из дифторидов в настоящее время получены в чистом виде SmF_2 , EuF_2 , YbF_2 . Для их синтеза используют методы восстановления трифторидов водородом³¹⁶⁻³¹⁹ или соответствующим редкоземельным металлом^{320, 321} при высокой температуре. В случае восстановления водородом (1300—1400°) только дифторид европия получается по составу близким к стехиометрической формуле. Дифториды Sm и Yb стехиометрического состава таким путем не удавалось получить. Состав фторида самария, получающегося восстановлением SmF_3 , варьирует от $\text{SmF}_{2,3}$ до $\text{SmF}_{2,5}$. Аналогично этому, в продукте восстановления трифторида иттербия водородом не было получено отношения F : Yb меньшего, чем 2,24³¹⁹. Стехиометрические дифториды этих элементов можно получить восстановлением трифторидов металлотермическим методом (1500—1900°) в запаянных молибденовых или tantalовых тиглях. Таким путем происходит восстановление и тулия, хотя чистый дифторид туния не получается³²¹. Фториды двухвалентных элементов могут быть получены кроме того обменной реакцией между раствором сульфата Ln^{2+} и фторидами натрия или аммония в атмосфере инертного газа^{319, 322}.

Дифториды РЗЭ кристаллизуются в структурном типе флюорита³²³ и подобно ему образуют с трифторидами РЗЭ (а также алюминия) твердые растворы с заполнением вакантных пустот^{264, 320, 324}. Этим и объясняется нестехиометрический состав дифторидов и колебания параметров их элементарной ячейки, приводимых в различных работах. По этой же причине экспериментальные значения эффективного магнитного момента EuF_2 отличаются от теоретически вычисленного³¹⁸. Обнаружено у EuF_2 антиферромагнитное упорядочение также связано с его загрязнением³²⁵⁻³²⁷.

Кубические твердые растворы на основе структуры флюорита существуют в пределах $\text{Ln}_{2,0}-\text{Ln}_{2,25}$ ³²¹. Параметры элементарной ячейки изменяются при этом от 5,87 до 5,84 Å (Sm), от 5,84 до 5,81 Å (Eu) и от 5,60 до 5,57 Å (Yb). При отношении F : Ln = 2,25—2,45 в системах $\text{LnF}_2-\text{LnF}_3$ обнаружена фаза другого строения³²¹. Мёссбауэровские спектры указывают на присутствие в структуре кубических фаз ионов Eu^{2+} и Eu^{3+} , а измерения плотности подтверждают механизм их образования с внедрением анионов³²¹.

Дифториды РЗЭ плавятся при более высокой температуре, чем трифториды (выше 1400°)³²⁵. С фторидами щелочных металлов, по-видимому, образуют соединения MLnF_3 . Двойной фторид CsEuF_3 имеет структуру перовскита³²⁸. Дифторид европия образует с AlF_3 соединение EuAlF_5 , изоструктурное SrAlF_5 ³²⁴.

Двухвалентное состояние во фтористых соединениях для других РЗЭ может быть реализовано при облучении рентгеновскими лучами кристаллов фторидов щелочноземельных металлов, активированных Ln^{3+} ^{329, 330}. Восстановление до двухзарядных ионов лантанидов возможно и химическими методами³³¹, электролизом в твердой фазе³³²⁻³³⁴ или при воздействии мощных импульсов света³³⁵. В двухвалентном состоянии во фторидных матрицах получены и исследованы физическими методами La.

Nd, Dy, Ho, Er и Tm. При радиационном воздействии и при нагревании кристаллов CaF_2 (Ln^{3+}) в электрическом поле только часть ионов Ln^{3+} переходит в двухвалентное состояние. Процент восстановления Ln^{3+} до Ln^{2+} зависит от дозы облучения и концентрации иона активатора³³⁶. В среднем это превращение достигает 5—10%. Значительное повышение эффективности восстановления достигнуто нагреванием кристаллов CaF_2 (Ln^{3+}) в парах щелочноземельных металлов при 750—950° («аддитивный» метод). В этом случае возможно осуществить перевод в двухвалентное состояние до 50—70% ионов Nd, Dy, Ho, Er и Tm³³⁷, которые проявляют большую стабильность по отношению к световому и тепловому воздействию^{331, 333, 338, 339}.

Практическое значение имеет исследование оптических спектров Ln^{2+} во фторидах щелочноземельных металлов (и других основах) в связи с проблемой квантовых оптических генераторов. Это направление особенно развивается в работах Феофилова и сотр.^{330, 340}.

На ионах двухвалентных РЗЭ получают стимулированное излучение как в импульсном, так и непрерывном режиме. Особенно интересен лазер $\text{CaF}_2(\text{Dy}^{2+})$, имеющий наименьшую пороговую мощность.

Локальное кристаллическое поле вокруг Ln^{2+} в MF_2 имеет высокую симметрию. Замена фтора на другие галогены (Cl, Br, I) должно вызвать понижение симметрии окружения и снятия вырождений уровней³⁴⁰. В смешанных кристаллах такого типа MFHal , активированных Dy^{2+} , получена узкая полоса люминесценции³⁴¹.

Исследованы спектры поглощения и люминесценции Sm^{2+} и Tm^{2+} во фториднобериллиевых стеклах^{342, 343}. Двухзарядные ионы в стеклах на основе фторида бериллия устойчивы и не окисляются при нагревании вплоть до температур размягчения стекол.

Четырехвалентное состояние характерно для церия, празеодима и тербия, которые можно получить в виде тетрафторидов или их двойных соединений с фторидами щелочных металлов. В форме сложных соединений получены также четырехвалентные неодим и диспрозий.

Безводный тетрафторид церия может быть получен фторированием двуокиси церия или трифторида церия^{344, 345}. Наиболее чистый фторид получается при использовании в качестве фторирующего агента элементарного фтора (350—500°)³⁴⁶. Гидрофторирование (HF) двуокиси церия при 250—325° приводит к продукту, содержащему небольшое количество кислорода (возможно воды), а при 400°—к фазам, состав которых варьирует от $\text{CeF}_{3,14}$ до $\text{CeF}_{3,87}$ ³⁴⁶. Безводный трифторид церия взаимодействует с трифторидом брома, однако, стехиометрического продукта при этом не образуется, и максимальное содержание фтора в нем соответствует формуле $\text{CeF}_{3,83}$. Тетрафторид церия кристаллизуется в структурном типе UF_4 (моноclinная элементарная ячейка имеет параметры $a=12,60$; $b=10,60$; $c=8,30$ Å, $\beta=126^\circ$)³⁴⁷. В спектре ЯМР ^{19}F порошкообразного CeF_4 выше 287° К обнаружено расщепление линии, которое предположительно было объяснено структурным превращением CeF_4 ³⁴⁸.

В нейтральной атмосфере тетрафторид церия устойчив при нормальном давлении до 550°. Выше этой температуры тетрафторид заметно разлагается с выделением фтора, а также возгоняется. В вакууме тетрафторид церия разлагается при температуре выше 230°³⁴⁹. Водород восстанавливает CeF_4 при 200—300°. С двуокисью церия тетрафторид взаимодействует при 400° с образованием трифторида: $3\text{CeF}_4 + \text{CeO}_2 \rightarrow 4\text{CeF}_3 + \text{O}_2$. В сухом кислороде тетрафторид церия устойчив до 700°. Влажный кислород разлагает его при 500° с образованием трифторида и двуокиси церия. Пары воды при 1000° количественно гидролизуют CeF_4 до CeO_2 . В воде тетрафторид церия нерастворим, но постепенно

разлагается ею до CeF_3 . Растворением двуокиси церия в избытке фтористоводородной кислоты может быть получен гидрат $\text{CeF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Структура гидрата отличается от структуры безводного тетрафторида³⁴⁶. Дегидратация его при 200° в вакууме приводит к фазе $\text{CeF}_4 \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$ без заметных структурных изменений. В инертной атмосфере гидрат непрерывно теряет в весе от 80 до 440° и переходит в CeF_3 . Полностью обезводить его без потери фтора не удается³⁴⁶.

Растворимость CeF_4 в жидким фтористом водороде (0,1 г в 100 г HF) выше, чем растворимость CeF_3 ¹⁵¹. Данные различных авторов^{350, 351} о составе твердой фазы в равновесии с насыщенным раствором в области высоких концентраций HF и возможности существования $\text{CeF}_4 \cdot \text{HF}$ расходятся.

Фторированием смеси хлоридов щелочных металлов и двуокиси церия в молярном отношении 2:1 и 3:1 при $400-500^\circ$ получаются соединения состава $M_2\text{CeF}_6$ и $M_3\text{CeF}_7$ ^{352, 353}. Аналогичное соединение с фторидом аммония можно получить действием концентрированного раствора NH_4F на гидратированный тетрафторид церия; при отношении $z = \text{NH}_4\text{F} : \text{CeF}_4 \geq 5$ образуется $(\text{NH}_4)_3\text{CeF}_7$, при z от 2 до 5 — $(\text{NH}_4)_2\text{CeF}_6$. Если отношение $z \leq 2$, получающийся при взаимодействии осадок имеет состав NH_4CeF_5 ³⁵⁴. По данным³⁵⁵, в системе $\text{CeF}_4 - \text{NH}_4\text{F} - \text{H}_2\text{O}$ (25°) твердой фазой с самым высоким содержанием фторида аммония является $(\text{NH}_4)_4\text{CeF}_8$, которая устойчива в области концентраций 28,9—45 вес. % NH_4F в насыщенном растворе. Этого соединения следовало ожидать из рефрактометрических измерений и по аналогии с системой $\text{UF}_4 - \text{NH}_4\text{F}$ ³⁵⁶. Кроме того, из растворов с небольшим содержанием NH_4F (1%) получен фторид $(\text{NH}_4)_7\text{Ce}_6\text{F}_{31}$ ³⁵⁵, а взаимодействием CeO_2 и NH_4F при 200° — $\text{NH}_4\text{Ce}_2\text{F}_9$ ³⁴⁶.

С фторидами щелочноземельных металлов и свинца CeF_4 образует соединения $M\text{CeF}_6$ ^{357, 358}. Одним из методов их получения является взаимодействие фтористоводородной кислоты с CeO_2 в присутствии карбоната соответствующего металла или фторирование смеси CeF_4 и хлорида щелочноземельного металла (100°).

Соединения $M_3\text{CeF}_7$ за исключением Na_3CeF_7 и $(\text{NH}_4)_3\text{CeF}_7$ кристаллизуются в кубической сингонии, а соединения $M_2\text{CeF}_6$ — в гексагональной сингонии, по типу модификаций комплексных фторидов урана^{352, 353}. Рентгенографические исследования для большинства фторидов производились на порошкообразных объектах. Уточнение кристаллической структуры, например $(\text{NH}_4)_2\text{CeF}_6$, после получения монокристаллов позволило установить более низкую сингонию этого соединения³⁵⁹ (пр. гр. $Pbcn$, $a = 7,03$, $b = 12,10$, $c = 7,44 \text{ \AA}$). Двойные фториды Ce^{IV} и щелочноземельных металлов (и свинца) кристаллизуются по типу тизонита. В кристаллической структуре этих соединений ионы Ce и M^{2+} статистически распределяются по местам катионов³⁵⁸.

В воде двойные соединения Ce инконгруэнтно растворимы^{360, 361}. Фторид церия и аммония $(\text{NH}_4)_4\text{CeF}_8$ при нагревании сразу в $(\text{NH}_4)_2\text{CeF}_6$, который при 240° разлагается с образованием NH_4CeF_5 . Окончательным продуктом термического разложения является трифторид церия.

В отличие от CeF_4 , получить тетрафторид Pr в чистом виде методом высокотемпературного фторирования элементарным фтором не удается³⁴⁹, хотя в виде соединений с фторидами щелочных металлов^{316, 362-365} или в виде твердых растворов с CeF_4 , получаемых фторированием смеси CeF_3 и PrF_3 ³¹⁶, высший фторид Pr устойчив. Единственным методом получения чистого PrF_4 является разложение Na_2PrF_6 жидким фтористым водородом³⁶⁶. Метод заключается в экстрагировании фторида натрия,

которое рекомендуется проводить в присутствии газообразного фтора³⁶⁷, чтобы избежать загрязнения PrF_4 трифторидом Pr. Эффективный магнитный момент полученного таким путем тетрафторида согласуется с теоретически вычисленным³⁶⁸.

Тетрафторид Pr изоструктурен CeF_4 ($a=12,47$, $b=10,54$, $c=8,18$ Å, $\beta=126,4$)³⁶⁷. Соединения тетрафторида с фторидами щелочных металлов можно получить фторированием смесей MCl и Pr_6O_{11} (400—500°)³⁶², или PrF_3 и MF (450°)³⁶⁷. В зависимости от отношения компонентов исходной смеси образуются соединения M_3PrF_7 , M_2PrF_6 , MPrF_5 и $\text{M}_7\text{Pr}_6\text{F}_{31}$. Четырехвалентность Pr в этих соединениях подтверждается химическими^{362, 363}, спектрофотометрическими^{362, 363, 369, 370} и магнитными методами³⁶³.

Фторпразеодиматы изоструктурны соответствующим соединениям тетрафторида урана; Na_2PrF_6 кристаллизуется подобно $\gamma\text{-Na}_2\text{UF}_6$ в ромбической сингонии (пр. гр. $I\ mmm$), $\text{Na}_7\text{Pr}_6\text{F}_{31}$ изоструктурен ромбоэдрическому фториду $\text{Na}_7\text{U}_6\text{F}_{31}$ ³⁶⁷.

Фторид четырехвалентного Tb получен взаимодействием его трифторида с элементарным фтором (300—500°)³⁴⁹. Кристаллизуется подобно CeF_4 и PrF_4 по типу UF_4 . Получено соединение TbF_4 с фторидом цезия Cs_3TbF_7 ,^{352, 363, 371} кристаллизующееся в кубической сингонии. Фтортербияты, аналогичные Cs_2CeF_6 и Cs_2PrF_6 , не удалось получить³⁷¹.

Все соединения четырехвалентных Pr и Tb устойчивы только в сухом воздухе и при комнатной температуре. Водой большинство фторпразеодиматов разлагается с образованием гидратированных трифторидов или двойных фторидов трехвалентного Pr^{363, 364}. Термическую устойчивость их можно повысить до 1200° путем образования твердых растворов с фторцирконатами, фторниобатами и т. д.³⁶⁵.

В виде соединений с фторидом Cs возможно, по-видимому, реализовать четырехвалентное состояние для Nd и Dy^{316, 352, 364}. Состав этих соединений приблизительно выражается формулами Cs_3NdF_7 и Cs_3DyF_7 ^{364, 372}. По данным магнитных измерений, в соединении Cs_3DyF_6 ,⁷ около половины атомов Dy находится в четырехвалентном состоянии.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Spedding, A. Daan, Progress in Nuclear Energy, ser. V. Metallurgy and Fuels, 1956, гл. 5, стр. 412; перев. в сб. Редкоземельные металлы, ИЛ, М., 1957, стр. 298.
2. A. Daan, F. Spedding, J. Electrochem. Soc., **100**, 442 (1953); перев. в сб. Редкоземельные металлы, ИЛ, М., 1957, стр. 325.
3. F. Spedding, A. Daan, J. Metals, **6**, 504 (1954).
4. W. Noddak, H. Wolf, Ztschr. anorg. allg. Chem., **316**, 282 (1962).
5. О. Карлсон, Ф. Шмидт, в кн. Редкоземельные металлы, сост. Ф. Спеддинг, А. Даан, Металлургия, 1965, стр. 97.
6. С. Лавровский, Химия ядерного горючего. Докл. иностр. ученых на конф. по мирному использованию атомной энергии, М., 1956, стр. 153.
7. Х. Хаймен, Р. Фогель, Дж. Кац, Там же, стр. 189.
8. Е. Мотта, Там же, стр. 245.
9. R. Vickery, Chemistry of Lantanons, London, 1953.
10. R. Vickery, Chemistry of Yttrium and Scandium, N. Y., 1960.
11. В. В. Серебренников, Химия редкоземельных элементов, Томск, 1959.
12. Р. Б. Добротин, Ю. В. Кондратьев, А. В. Суворов, в сб. Общая и прикладная химия, в. 1, Минск, 1969, стр. 123.
13. M. Tailor, Chem. Rev., **62**, 503 (1962).
14. Ли Чунь-цю, Хаасюэ сюэбао, Ниахие тунгбао, 1966, № 7, 28; С. А., **66**, 5902 (1967).
15. А. А. Каминский, В. В. Осико, Изв. АН СССР, Неорганич. матер., **1**, 2049 (1965).
16. А. А. Каминский, В. В. Осико, Там же, **3**, 417 (1967).
17. А. А. Каминский, В. В. Осико, Там же, **6**, 629 (1970).

18. R. Toma. *Progress in the Science and Technology of the Rare Earths*, v. 2, ed. L. Eyring, Pergamon Press, 1966, стр. 90.
19. D. Brown. *Halides of Lanthanides and Actinides*, London — N. Y.— Sydney, 1968.
20. P. Cleve, Bull. soc. chim., 21, 196 (1874); 29, 492 (1878), цит. по J. Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorg. and Theoretical Chemistry*, 1946, v. 5, стр. 638.
21. F. Ephraim, R. Ray. Ber., 62, 1520 (1929).
22. A. Popov, G. Glockler, J. Am. Chem. Soc., 74, 1357 (1952).
23. W. Wendlandt, B. Lowe. Science, 129, 842 (1959).
24. Ю. А. Лукьяновичев, Э. А. Батурина, О. Т. Малючков, Изв. АН СССР, Неорганич. матер., 1, 2182 (1965).
25. Р. Б. Добротин, А. В. Суворов, См.¹², стр. 61.
26. T. Pettigrew, C. Naeser, Там же, 74, 3694 (1952).
27. Е. И. Смагина, В. С. Кузев, И. Э. Краузе, Н. Б. Ромашкина, Авт. свид. СССР, 193469 (1967).
28. E. Staritzky, L. Asprey, *Analyt. Chem.*, 29, 855, 856 (1957).
29. A. Zalkin, D. Templeton, J. Am. Chem. Soc., 75, 2453 (1953).
30. M. Taylor, C. Carter, J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 387 (1962).
31. Франц. пат. 1360330 (1964); РЖХим., 1965, 17Л115.
32. Н. В. Барышников, Ю. А. Карпов, Т. В. Гущина, Изв. АН СССР, Неорганич. матер., 4, 532 (1968).
33. Е. И. Смагина, В. С. Кузев, И. Э. Краузе, Научн. тр. Гиредмет, 20, Металлургия, М., 1968, стр. 58.
34. V. Ryan, J. Green, E. Lowehaupt, J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 581 (1967).
35. M. Smutz, G. Burnet, J. Walker, R. Ticher, E. Olson, U. S. Atoms. Energ. Comm., 1958, ISC—1068.
36. H. Richter, A. Krause, Пат. ГДР, 43235 (1965); РЖХим., 1967, 15Л99.
37. Л. Р. Бацанова, Л. В. Лукина, Ж. неорг. химии (в печати).
38. G. Moses, V. Ryan, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2452 (1966).
39. R. Tischer, G. Bignet, U. S. Atom. Energ. Comm., 1959, Rep. IS—8.
40. W. Van Haagen, E. Smith, J. Am. Chem. Soc., 33, 1504 (1911).
41. H. Wartenburg, Naturwiss., 29, 271 (1941).
42. C. Banks, O. Carlson, A. Daane, F. Spedding. U. S. Atom. Energ. Comm., 1959, Rep. IS—1.
43. J. Knudson, N. Levitz, Там же, 1959, Rep. ANL-6011.
44. A. Popov, G. Knudson, J. Am. Chem. Soc., 76, 3921 (1954), перев. в сб. Редкоземельные металлы, ИЛ, М., 1957, стр. 50.
45. E. Muettterties, J. Castle, J. Inorg. Nucl. Chem., 18, 148 (1961).
46. R. Toma, C. Weawer, H. Friedman, H. Insley, L. Harris, H. Yakel, J. Phys. Chem., 65, 1096 (1961).
47. R. Toma, H. Insley, G. Hebert, Inorg. Chem., 5, 1222 (1966).
48. Е. П. Дергунов, ДАН, 60, 1185 (1948).
49. Е. П. Дергунов, Там же, 85, 1025 (1952).
50. Л. Р. Бацанова, Изв. СО АН СССР, сер. хим., 1963, № 3, в. 1, 83.
51. S. Kegn, P. Raccan, J. Phys. Chem. Solids, 26, 1625 (1965).
52. N. Kiss, J. Res. Natl. Bur. Stand., A67, 343 (1963); РЖХим., 1964, 13Б726.
53. Б. И. Максаков, Изв. АН СССР, сер. физ., 31, 863 (1967).
54. А. К. Куприянова, В. К. Вальцев, Л. Р. Бацанова, Изв. СО АН СССР, сер. хим., 1968, № 2, в. 1, 45.
55. Л. Р. Бацанова, А. К. Куприянова, В. А. Дорошенко, Изв. АН СССР, Неорганич. матер. (в печати).
56. H. Guggenheim, J. Appl. Phys., 34, 2482 (1963).
57. D. Jones, W. Shand, J. Cryst. Growth, 2, 361 (1968).
58. P. Weller, J. Kuszca, J. Appl. Phys., 35, 1945 (1964).
59. О. Г. Поляченок, Изв. АН СССР, Неорганич. матер., 2, 958 (1966).
60. M. Broun, J. Whiting, W. Shand, J. Chem. Phys., 43, 1 (1965).
61. Л. С. Корниенко, Б. В. Синицын, П. В. Чернов, Г. С. Шахкаламян, Тр. 2 Всес. симп. по неорганич. фторидам, М., 1970, стр. 129.
62. В. В. Осико, В. Т. Удовенчик, М. М. Фурсиков, Физ. тв. тела, 7, 267 (1965).
63. М. Ф. Дубовик, А. И. Промоскаль, Н. Н. Смирнов, Изв. АН СССР, Неорганич. матер., 4, 1580 (1968).
64. В. В. Азаров, Б. С. Скоробогатов, Там же, 4, 1792 (1968).
65. A. Kirchenbaum, J. Cahill, J. Inorg. Nucl. Chem., 14, 148 (1960).
66. M. Robinson, D. Griffe, J. Appl. Phys., 37, 2072 (1966).
67. J. O'Connell, W. Hargreaves, Appl. Phys. Letters, 4, 208 (1964).
68. М. В. Дмитрук, А. А. Каминский, ЖЭТФ, 53, 874 (1967).
69. J. Oftedal, Ztschr. phys. Chem., B5, 272 (1929); B13, 190 (1931).
70. K. Schlyter, Arkiv för Kemi, 5, 73 (1952).
71. W. Nowacki, Ztschr. Kristallogr., 100, 242 (1938).

72. R. Toma, G. Brunton, Inorg. Chem., 5, 1937 (1966).
 73. F. Weigel, V. Scherrer, Radiochim. acta, 7, 40 (1967).
 74. M. Mansmann, Ztschr. Kristallogr., 122, 375 (1965).
 75. A. Zalkin, D. Templeton, T. Hopkins, Inorg. Chem., 5, 1466 (1966).
 76. C. Rango, G. Tsoucaris, Ch. Zelver, C. r., C263, 64 (1966).
 77. K. Lee, A. Sher, Phys. Rev. Letters, 14, 1027 (1965).
 78. L. Anderson, W. Proctor, Ztschr. Kristallogr., 127, 366 (1968).
 79. С. П. Габуда, А. Г. Лундин, Изв. СО АН СССР, 1968, № 2, в. 1, 190.
 80. K. Lee, Solid State comm., 7, 367 (1969).
 81. V. Saraswati, R. Vijayaghavan, Phys. Letters, 21, 363 (1966).
 82. А. Г. Лундин, С. П. Габуда, А. И. Лифшиц, Физ. тв. тела, 9, 357 (1967).
 83. A. Sher, R. Solomon, K. Lee, M. Muller, Phys. Rev., 144, 593 (1966).
 84. R. Bauman, S. Porto, Там же, 161, 842 (1967).
 85. H. Rast, H. Caspers, S. Miller, R. Buchanap, Там же, 171, 1051 (1968).
 86. R. Lowndes, J. Parrish, C. Pettigrew, Там же, 182, 913 (1969).
 87. D. Johnes, J. Baker, D. Rose, Proc. Phys. Soc., 74, 249 (1959).
 88. D. Baker, R. Rubens, Там же, 78, 1353 (1961).
 89. M. Schulz, C. Jeffries, Phys. Rev., 149, 270 (1966).
 90. Y. Wong, O. Stufsdad, D. Johnson, Там же, 131, 990 (1963).
 91. W. Krupke, J. Gruber, J. Chem. Phys., 39, 1024 (1963).
 92. С. С. Бацаинов, Е. В. Дулепов, Л. И. Кожевина, Ж. структ. химии, 8, 714 (1967).
 93. Г. А. Бандуркин, Б. Ф. Джуринский, ДАН, 168, 1315 (1966).
 94. Г. А. Бандуркин, Там же, 184, 345 (1969).
 95. Г. А. Бандуркин, Б. Ф. Джуринский, И. В. Тананаев, Там же, 189, 94 (1969).
 96. J. Baker, Proc. Phys. Soc., C1, 1670 (1968).
 97. E. Rudzitis, H. Feder, W. Hubbard, J. Phys. Chem., 69, 2305 (1965).
 98. Ю. В. Кондратьев, Р. Б. Добротин, А. В. Суворов, Вестн. Ленингр. ун-та, № 22, физ.-хим., 1967, в. 4, 128.
 99. О. Т. Поляченок, Ж. неорг. химии, 10, 1939 (1965).
 100. О. Т. Поляченок, Там же, 12, 851 (1967).
 101. C. Wicks, F. Block, U. S. Bur. Mines, Bull., 1963, 605.
 102. О. Т. Поляченок, см. ¹², 1968, стр. 74.
 103. M. Lim, A. Seagcy, J. Phys. Chem., 70, 1762 (1966).
 104. K. Zmbov, J. Marggrave, Там же, 45, 3167 (1966).
 105. K. Zmbov, J. Marggrave, J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 59 (1967).
 106. R. Kent, K. Zmbov, A. Kapaan, G. Besenbruch, J. McDonald, J. Marggrave, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 1419 (1966).
 107. А. В. Суворов, Е. В. Кржижановская, Г. И. Новиков, Ж. неорг. химии, 11, 2685 (1966).
 108. H. Skinner, A. Seagcy, J. Phys. Chem., 72, 3375 (1968).
 109. G. Besenbruch, T. Charlu, K. Zmbov, J. Marggrave, J. Less-Common Metals, 12, 375 (1967).
 110. K. Zmbov, J. Marggrave, Там же, 12, 494 (1967).
 111. R. Mar, A. Searcy, J. Phys. Chem., 71, 888 (1967).
 112. E. Westrum, A. Beale, Там же, 65, 353 (1961).
 113. E. King, A. Cristensen, U. S. Bur. Mines, Bull., 1959, 5510.
 114. A. Kirshenbaum, J. Cahill, C. Stokes, J. Inorg. Nucl. Chem., 15, 297 (1960).
 115. K. Zmbov, J. Marggrave, J. Phys. Chem., 70, 3379 (1966).
 116. П. А. Акишин, В. А. Наумов, В. М. Татевский, Кристаллография, 4, 194 (1959).
 117. П. А. Акишин, В. А. Наумов, В. М. Татевский, Вестн. МГУ, сер. физ.-мат., хим., 1, 229 (1959).
 118. О. И. Чаркин, М. Е. Дяткина, Ж. структ. химии, 5, 921 (1964).
 119. J. Mooney, Infrared Phys., 6, 153 (1966).
 120. Ю. А. Рахштадт, М. И. Иглицын, Б. В. Синицын, Г. С. Шахкаламян, см. ⁶¹, стр. 109.
 121. H. Caspers, H. Rast, R. Buchanap, J. Chem. Phys., 43, 2124 (1965).
 122. H. Caspers, H. Rast, R. Buchanap, Там же, 42, 3214 (1965).
 123. R. Buchanan, H. Rast, H. Caspers, Там же, 44, 4063 (1966).
 124. H. Rast, J. Fry, H. Caspers, Там же, 46, 1460 (1967).
 125. W. Krupke, Phys. Rev., 145, 325 (1966).
 126. M. Yen, W. Scott, A. Schawlow, Там же, A136, 271 (1964).
 127. W. Krupke, J. Chem. Phys., 39, 1024 (1963); 41, 1225 (1964).
 128. M. Weber, Phys. Rev., 156, 231 (1967).
 129. K. Rajnak, W. Krupke, J. Chem. Phys., 46, 3532 (1967).
 130. H. Rast, H. Caspers, S. Miller, Там же, 47, 3874 (1967).

131. Д. Е. Онопко, Опт. и спектр., **24**, 573 (1968).
132. М. Ф. Дмитрук, А. А. Каминский, И. А. Щербаков, ЖЭТФ, **54**, 1680 (1968).
133. E. Wong, O. Stafsud, D. Johnston, J. Chem. Phys., **39**, 786 (1963).
134. Ф. Гильфанов, А. Л. Столлов, Ж. прикл. спектр., **6**, 511 (1967).
135. С. С. Бацанов, С. А. Дербенева, Л. Р. Бацанова, Там же, **10**, 332 (1969).
136. K. Keating, H. Drickamer, J. Chem. Phys., **34**, 140 (1951).
137. G. Hass, J. Ramsey, R. Thun, J. Opt. Soc. Amer., **48**, 324 (1958).
138. G. Hass, J. Ramsey, R. Thun, Там же, **49**, 116 (1959).
139. A. Boug, D. Talbot, C. r., **259**, 4608 (1964).
140. A. Boug, M. Boug, Там же, **260**, 1138 (1965).
141. E. Sayge, S. Freed, J. Chem. Phys., **23**, 2066 (1955).
142. M. Frant, J. Ross, Science, **154**, 1553 (1966).
143. J. Lingane, Analyt. Chem., **39**, 881 (1967); **41**, 527 (1969).
144. N. Vandersborg, Talanta, **15**, 1009 (1968).
145. H. Deelstra, Ind. chim. belge, **34**, 177 (1969); РЖХим., **1969**, 5Г95.
146. В. С. Крикоров, В. Г. Красов, А. Е. Маркарянц и др., см.⁶¹, стр. 113.
147. Т. И. Васильев, Б. Л. Рублев, В. В. Серебренников, Вопросы химии, сб. тр. Томск. ун-та, **185**, 54 (1965).
148. J. Weag, W. Rutherford, Analyt. chim. acta, **20**, 376 (1959).
149. Б. В. Синицын, Т. В. Уварова, Ж. неорг. химии, **5**, 1140 (1970).
150. Х. Ш. Джурاءв, Д. Д. Икрами, Н. С. Николаев, ДАН Тадж. ССР, **12**, 37 (1969).
151. A. Jache, G. Saday, J. Phys. Chem., **56**, 1106 (1952).
152. Б. Н. Иванов-Эмин, В. А. Зайцева, Ж. неорган. химии, **12**, 2247 (1967).
153. Э. Н. Дейчман, И. В. Тананаев, Ж. аналит. химии, **17**, 250 (1962).
154. F. Feigl, A. Schäffer, Analyt. Chem., **23**, 351 (1951).
155. И. В. Тананаев, А. Д. Виноградова, Ж. неорган. химии, **2**, 2455 (1957).
156. Э. Н. Дейчман, И. В. Тананаев, Ж. аналит. химии, **17**, 134 (1962).
157. В. П. Доронина, Л. Р. Бацанова, Изв. СО АН СССР, **1965**, № 3, в. 1, 128.
158. И. П. Алимарин, Ф. И. Павлоцкая, в сб. Редкоземельные элементы, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 162.
159. Л. Р. Бацанова, В. П. Доронина, В. А. Егоров, Изв. АН СССР, Неорганич. матер., **3**, 518 (1967).
160. Л. Р. Бацанова, Г. Н. Григорьева, С. С. Бацанов, Ж. структ. химии, **4**, 37 (1963).
161. Л. Р. Бацанова, Г. Н. Григорьева, Изв. СО АН СССР, **1962**, № 2, 115.
162. Б. Н. Иванов-Эмин, В. А. Зайцева, А. И. Ежов, Ж. неорг. химии, **12**, 1343 (1967).
163. Л. Р. Бацанова, В. П. Доронина, Н. В. Подберезская, Изв. СО АН СССР, сер. хим., **1968**, № 2, в. 1, 41.
164. Е. П. Чалова, С. В. Блещинский, Ж. неорг. химии, **10**, 1853 (1965).
165. С. В. Блещинский, А. Е. Харакоз, И. Н. Лукин, Е. П. Чалова, Исследования по химии редких и сопутствующих элементов, Фрунзе, «ИЛИМ», 1966, стр. 21.
166. Я. Д. Фридман, Н. В. Долгашова, Ж. неорг. химии, **9**, 623 (1964).
167. Я. Д. Фридман, С. Д. Горохов, Изв. АН СССР, Неорг. матер., **5**, 515 (1969).
168. Я. Д. Фридман, С. Д. Горохов, Ж. неорг. химии, **12**, 1798 (1967).
169. Я. Д. Фридман, С. Д. Горохов, Н. В. Долгашова, Там же, **14**, 2734 (1969).
170. G. Jansen, G. Magin, J. Levin, Amer. Mineralog., **44**, 180 (1959).
171. И. А. Плескова, И. В. Шахно, В. Е. Плющев и др., см.⁶¹, стр. 85.
172. J. Biegert, G. Schwarzenbach, Z. Sillen, Stability Constants, London, ч. 2, 1958, стр. 11.
173. Г. Б. Сейфер, Ж. неорг. химии, **4**, 2832 (1959).
174. J. Walker, G. Choppin, Lanthanide-Actinide Chem., Washington, 1967, стр. 127.
175. A. Paul, L. Gallo, J. Van-Camp, J. Phys. Chem., **65**, 441 (1961).
176. J. Kugy, Z. Hugus, W. Latimer, Там же, **61**, 1021 (1957).
177. В. М. Вдовенко, О. Б. Стебунов, В. А. Щербаков, Ж. неорг. химии, **12**, 1796 (1967).
178. S. Mayer, S. Schwartz, J. Am. Chem. Soc., **73**, 222 (1951).
179. Б. Н. Иванов-Эмин, В. А. Зайцев, А. М. Егоров, Ж. неорг. химии, **13**, 2655 (1968).
180. G. Goldstein, Analyt. Chem., **36**, 243 (1964).
181. P. Sartorius, M. Davis, J. Inorg. Nucl. Chem., **29**, 2607 (1967).
182. М. В. Смирнов, Тр. ин-та электрохимии, Уральский фил. АН СССР, 1965, стр. 29; РЖХим., **1965**, 13Б694.
183. R. Tompa, Inorg. Chem., **1**, 220 (1962).
184. Г. А. Бухалова, Э. П. Бабаева, Ж. неорг. химии, **11**, 624 (1966).

185. Л. А. Хрипин, Изв. СО АН СССР, сер. хим., 1963, № 7, в. 2, 107.
186. R. Toma, Phase Diagrams of Nuclear Mater., 1959, ORNL-2548.
187. Г. А. Бухалова, Э. П. Бабаева, Ж. неорг. химии, 10, № 883 (1965).
188. Г. А. Бухалова, Э. П. Бабаева, Там же, 11, 402 (1966).
189. Г. А. Бухалова, Э. П. Бабаева, Т. М. Хлияк, Там же, 10, 2127 (1965).
190. Ху Чи-Цзу, А. В. Новоселова, Там же, 6, 2148 (1961).
191. Г. А. Бухалова, В. А. Люцедарский, Н. А. Литовская, Изв. СО АН СССР, сер. хим., 1968, № 4, в. 2, 46.
192. М. П. Борзенкова, А. В. Новоселова, Изв. АН СССР, Неорганич. матер., 3, 896 (1967).
193. Б. С. Захарова, Л. П. Решетникова, А. В. Новоселова, Вестн. МГУ, сер. хим., 1967, в. 3, 102.
194. М. П. Борзенкова, А. В. Новоселова, Г. Н. Кузнецова, Изв. СО АН СССР, сер. хим., 1968, № 2, в. 1, 5.
195. H. Bode, E. Voss, Ztschr. anorg. allg. Chem., 290, 1 (1957).
196. R. Horre, S. Schneider, Там же, 361, 113 (1968).
197. J. Besse, M. Capestan, C. r., C266, 551 (1968).
198. S. Leonard, C. Pouzet, J. Appl. Cryst., 1, 113 (1968).
199. М. Е. Простаков, В. К. Пырина, О. П. Лепихина, Ф. А. Хайруллина, см.⁶¹, стр. 204.
200. Б. С. Захарова, Л. П. Решетникова, А. В. Новоселова, см.⁶¹, стр. 183.
201. C. Keller, H. Schmutz, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 900 (1965).
202. W. Shand, J. Cryst. Growth, 5, 143 (1969).
203. W. Zachariasen, J. Am. Chem. Soc., 70, 2147 (1948).
204. W. Zachariasen, Acta Cryst., 1, 265 (1948).
205. D. Roy, R. Roy, J. Electrochem. Soc., 111, 421 (1964).
206. C. Keller, H. Schmutz, Naturforsch., 19B, 1080 (1964).
207. F. Matthes, S. Holz, Ztschr. Chem., 2, 22 (1962).
208. C. Barton, J. Redman, R. Streelow, J. Inorg. Nucl. Chem., 20, 45 (1961).
209. J. Burns, Inorg. Chem., 4, 881 (1965).
210. А. А. Воронков, Н. Г. Шумяцкая, Ю. А. Пятенко, Ж. структ. хим., 3, 691 (1962).
211. Б. П. Соболев, Д. А. Минеев, В. П. Пащутин, ДАН, 150, 791 (1963).
212. F. Hund, Ztschr. anorg. allg. Chem., 261, 106 (1950).
213. R. Toma, G. Gebert, H. Insley, Inorg. Chem., 2, 1005 (1963).
214. А. В. Новоселова, М. П. Борзенкова, см.⁶¹, стр. 174.
215. D. Sears, U. S. Atom. Energ. Comm., 1966, Rep. ORNL-4076, 11, цит. по¹⁹.
216. G. Brumpton, Acta cryst., B25, 600 (1969).
217. К. Рахматуллаев, Ш. Талипов, ДАН УзбССР, 1961, № 11, 31.
218. F. Hund, Ztschr. anorg. allg. Chem., 263, 102 (1950).
219. Л. Р. Бацанова, Л. В. Лукина, Л. М. Янковская, Ж. неорг. химии (в печати).
220. Б. Н. Иванов-Эмин, В. А. Зайцева, А. И. Ежов, Там же, 13, 2428 (1968).
221. В. П. Шередин, Л. Н. Сидоров, ЖФХ, 44, 514 (1970).
222. В. П. Шередин, Л. Н. Сидоров, П. А. Акишин, см.⁶¹, стр. 126.
223. V. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze, 1926, Т. VII, 88.
224. Е. Г. Ипполитов, Н. Г. Гогадзе, Б. М. Жигарновский, Ж. неорг. химии, 15, 3318 (1970).
225. Е. Г. Ипполитов, А. Г. Маклачков, Изв. АН СССР, неорг. матер., 6, 146 (1970).
226. Б. М. Жигарновский, Е. Г. Ипполитов, Там же, 6, 1598 (1970).
227. Б. М. Жигарновский, Е. Г. Ипполитов, Там же, 6, 1182 (1970).
228. Б. М. Жигарновский, Е. Г. Ипполитов, Изв. АН СССР, Неорганич. матер., 5, 1806 (1969).
229. Е. Г. Ипполитов, Б. М. Жигарновский, А. Г. Маклачков, Н. Г. Гогадзе, см.⁶¹, стр. 180.
230. Б. П. Соболев, Я. Э. Лапскер, Л. С. Гарашина, см.⁶¹, стр. 209.
231. J. Short, R. Roy, J. Phys. Chem., 67, 1860 (1963).
232. Е. Г. Ипполитов, Л. С. Гарашина, Б. М. Жигарновский, ДАН, 173, 101 (1967).
233. Б. П. Соболев, Е. Г. Ипполитов, Б. М. Жигарновский, Л. С. Гарашина, Изв. АН СССР, Неорганич. матер. I, 362 (1965).
234. Е. Г. Ипполитов, Л. С. Гарашина, Б. М. Жигарновский, Изв. СО АН СССР, сер. хим., 1968, № 4, в. 2, 49.
235. Е. Г. Ипполитов, Л. С. Гарашина, А. Г. Маклачков, Изв. АН СССР, Неорганич. матер., 3, 73 (1967).
236. О. Е. Изотова, В. Б. Александров, Б. П. Соболев, Л. С. Гарашина, см.⁶¹, стр. 116.
237. О. Е. Изотова, Л. С. Гарашина, Б. П. Соболев, Кристаллография, 15, 580 (1970).

238. В. Б. Александров, Л. С. Гарашина, Там же (в печати).
239. О. Е. Изотова, В. Б. Александров, ДАН, **192**, 1037 (1970).
240. J. Besse, M. Caestan, Bull. soc. chim. France, **1967**, 1341.
241. J. Baker, B. Bleaney, W. Hayes, Proc. Roy. Soc., A247, 141 (1958).
242. J. Baker, W. Hayes, M. O'Giel, Там же, A254, 273 (1958).
243. B. Bleaney, J. Appl. Phys., **33**, 358 (1962).
244. В. М. Винокуров, М. М. Зарипов, Ю. Е. Польский и др., Физ. тв. тела, **4**, 2238 (1962).
245. N. Rapop, W. Low, Phys. Rev., **132**, 1609 (1963).
246. J. Sieggi, J. Chem. Phys., **34**, 2183 (1961); Helv. phys. acta, **36**, 505 (1963).
247. J. Baker, E. Davies, J. Hignell, Phys. Letters, **A26**, 352 (1968).
248. В. Б. Александров, Л. С. Гарашина, ДАН, **189**, 307 (1969).
249. Ю. К. Воронько, А. А. Каминский, В. В. Осико, А. М. Прохоров, Изв. АН СССР, Неорганич. матер., **2**, 1161 (1966).
250. Ю. К. Воронько, А. А. Каминский, В. В. Осико, М. М. Фурсиков, Кристаллография, **11**, 936 (1966).
251. М. В. Дмитрук, А. А. Каминский, В. В. Осико, М. М. Фурсиков, Изв. АН СССР, Неорганич. матер., **3**, 579 (1967).
252. А. А. Каминский, В. В. Осико, Там же, **3**, 582 (1967).
253. Х. С. Багдасаров, Ю. К. Воронько, А. А. Каминский, В. В. Осико, А. М. Прохоров, Кристаллография, **10**, 746 (1968).
254. А. А. Каминский, В. В. Осико, В. Т. Удовенчик, Ж. прикл. спектр., **6**, 40 (1967).
255. Х. С. Багдасаров, Ю. В. Воронько, А. А. Каминский, В. В. Осико, Изв. АН СССР, Неорганич. матер., **1**, 1521 (1965).
256. M. V. Dmitruk, A. A. Kaminskii, V. V. Osiko, T. A. Tevosyan, Phys. Stat. Solidi, **25**, K75 (1968).
257. А. А. Каминский, В. В. Осико, Ю. К. Воронько, Кристаллография, **13**, 332 (1968).
258. Х. С. Багдасаров, А. А. Каминский, Я. Е. Лапскер, Б. П. Соболев, ЖЭТФ, письма, **5**, 220 (1967).
259. О. Е. Изотова, Автореферат канд. диссерт., МГУ, 1970.
260. E. Banks, R. Wagleg, J. Chem. Phys., **44**, 713 (1966).
261. О. Е. Изотова, Х. С. Багдасаров, А. А. Каминский, Л. Ли, Б. П. Соболев, ДАН, **188**, 1042 (1969).
262. M. Sato, Дэнки кагаку, **33**, 136 (1965), РЖХим., **1966**, 5Б761.
263. M. Sato, С. Фукуда, Егё кёкайси, **70**, 343 (1962); РЖХим., **1963**, 21Б222.
264. В. Г. Бамбуров, М. В. Панова, А. С. Виноградова, см.⁶¹, стр. 206.
265. Г. П. Николина, М. Л. Петровская, В. Д. Халилев, см.⁶¹, стр. 187.
266. Г. Т. Петровский, М. Н. Толстой, П. П. Феофилов и др. Опт. и спектроск. **21**, 126 (1966).
267. И. А. Жмырева, И. В. Ковалева, В. П. Колобков и др., Изв. АН СССР, сер. физич., **31**, 814 (1967).
268. И. А. Жмырева, И. В. Ковалева, В. П. Колобков и др., Изв. СО АН СССР, сер. химич., **1967**, № 9, в. 4, 29.
269. М. Н. Толстой, Г. А. Цурикова, Стекло, Тр. гос. ин-та стекла, 1967, № 1, 92.
270. В. П. Доронина, Л. А. Исупова, Т. П. Лазаренко, Л. Р. Бацанова, Изв. АН СССР, Неорганич. матер., **3**, 1500 (1967).
271. Л. А. Исупова, В. П. Доронина, Т. П. Лазаренко, Л. Р. Бацанова, Изв. СО АН СССР, сер. химич., **1968**, № 14, в. 6, 17.
272. В. Г. Хлопин, М. С. Меркулова, ДАН, **71**, 689 (1950).
273. В. Р. Клокман, А. А. Мельникова, Радиохимия, **1**, 241 (1959).
274. G. Boswell, R. Hayes, Internat. J. Appl. Radiat. and Isotopes, **16**, 53 (1965); РЖХим., **1965**, 24Б364.
275. А. Н. Мурин, Ю. Г. Плинер, Радиохимия, **1**, 253 (1959).
276. К. Г. Мякишев, В. Р. Клокман, Там же, **5**, 401 (1963).
277. К. Г. Мякишев, В. Р. Клокман, Там же, **5**, 527 (1963).
278. К. Г. Мякишев, В. Р. Клокман, Там же, **8**, 389 (1966).
279. В. Р. Клокман, Там же, **9**, 546 (1967).
280. B. Pirkayashia, K. Dutta, Indian J. Appl. Chem., **26**, 133 (1963).
281. W. Grimes, J. Shaffer, R. Strehlow, W. Ward, G. Watson, Radioisotopes Phys. sci. and ind., v. 3, Viehna, 1962, стр. 575; РЖХим., **1963**, 9Б297.
282. W. Ward, R. Strehlow, W. Grimes, G. Watson, J. Chem. Engng. Data, **5**, 137 (1960); РЖХим., **1961**, 9Б561.
283. H. McDuffie, Ам. пат. 3379648 (1968); РЖХим., **1969**, 11Л17.
284. Г. Сиборг, Д. Касц, Актиниды, ИЛ, М., 1955.
285. K. Schuyter, Arkiv Kemti, **5**, 61 (1953).
286. В. Г. Хлопин, М. С. Меркулова, ДАН, **65**, 861 (1949).
287. W. Askew, A. Wyllie, Austr. J. Chem., **18**, 969 (1965).

288. C. Banks, K. Burke, J. O'Lauglin, *Analyt. chim. acta*, **19**, 239 (1959).
289. W. Zachariasen, *Acta cryst.*, **4**, 231 (1951).
290. N. Baenziger, J. Holden, G. Knudson, A. Popov, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4734 (1954).
291. D. Templeton, C. Douven, Там же, **76**, 5237 (1954).
292. Л. Р. Бацанова, Г. Н. Кустова, *Ж. неорг. химии*, **9**, 333 (1964).
293. W. Klemm, H. Klein, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **248**, 167 (1941).
294. L. Mazza, A. Jandelli, *Atti. accad. ligure Sci. et Lettere (Pavia)*, **7**, 44 (1951); *C. A.*, **47**, 4194 (1953).
295. Н. В. Подберезская, Л. Р. Бацанова, Л. С. Егорова, *Ж. структ. химии*, **6**, 850 (1965).
296. D. Shinn, H. Eick, *Inorg. Chem.*, **8**, 232 (1969).
297. K. Vorres, R. Rivello, *Rare Earth Res.*, **3**, 521 (1965).
298. R. Mergault, M. Dufault, *Devred*, С. р., **261**, 4392 (1965).
299. Л. Я. Марковский, Э. Л. Песина, Л. М. Львов, Ю. А. Омельченко, *Ж. неорг. химии*, **15**, 5 (1970).
300. Г. Н. Кустова, К. Ф. Обжерина, Л. Р. Бацанова, *Ж. прикл. спектр.*, **9**, 431 (1968).
301. W. Finkelnburg, A. Stein, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1296 (1950).
302. J. Besse, M. Capestan, *Bull. Soc. Chim. France*, **1968**, 3095.
303. J. Pannetier, J. Lucas, С. р., **C268**, 604 (1969).
304. F. Hund, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **265**, 62 (1951).
305. F. Hund, Там же, **273**, 312 (1953).
306. Л. Р. Бацанова, Н. В. Подберезская, *Ж. неорг. химии*, **11**, 987 (1966).
307. G. Brauer, U. Roether, *Seventh Rare Earth Res. Conf.*, Calif, 1968, v. I (Sec A), стр. 253.
308. D. Bevan, R. Cameron, A. Mann, G. Brauer, U. Roether, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **4**, 241 (1968).
309. D. Bevan, A. Mann, см.³⁰⁷, стр. 149.
310. J. Besse, M. Capestan, *Bull. soc. chim. France*, **1967**, 4680.
311. H. Hahn, R. Schmid, *Naturwiss.*, **52**, 475 (1965).
312. R. Schmid, H. Hahn, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **373**, 168 (1970).
313. C. Dagron, F. Tlèvet, С. р., **C268**, 1857 (1969).
314. С. С. Бацанов, В. С. Филаткина, Г. Н. Кустова, см.⁶¹, стр. 115.
315. I. Besse, M. Capestan, *Bull. soc. chim. France*, **1968**, 2713.
316. L. Asprey, B. Cunningham, *Progress in Inorg. Chem.*, **2**, стр. 267 (1960).
317. G. Beck, W. Nowacki, *Naturwiss.*, **27**, 495 (1938).
318. W. Klemm, W. Döll, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **241**, 234, 239 (1939).
319. L. Asprey, F. Ellinger, E. Startitzky, *Rare Earth Research*, **2**, 11 (1963).
320. J. Stezowski, H. Eick, *Seventh Rare Earth Res. Conf.*, Calif, 1968, v. II (Sec B), стр. 741.
321. E. Catalano, R. Bedford, V. Silveira, H. Wickman, *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 1613 (1969).
322. H. Pink, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **356**, 319 (1968).
323. W. Nowacki, *Ztschr. Krist.*, **A99**, 339 (1938).
324. J. Ravez, D. Dumora, С. р., **C269**, 331 (1969).
325. K. Lee, H. Muir, E. Catalano, *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 523 (1965).
326. L. Kenneth, M. Hugh, E. Catalano, *J. Appl. Phys.*, **36**, P 2, 1043 (1965).
327. M. Shafer, J. Kuptsis, *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 2325 (1969).
328. E. Boyd, *Phys. Rev.*, **145**, 174 (1966).
329. D. McClure, Z. Kiss, *J. Chem. Phys.*, **39**, 3251 (1963).
330. П. П. Феофилов, Тр. комиссии по спектроскопии, АН СССР, 1965, в. 1, стр. 533.
331. Z. Kiss, P. Yocom, *J. Chem. Phys.*, **41**, 1511 (1964).
332. H. Guggenheim, J. Kane, *Appl. Phys. Letters*, **4**, 172 (1964).
333. F. Fong, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2291 (1964).
334. R. Merritt, H. Guggenheim, C. Garrett, *Phys. Rev.*, **145**, 188 (1966).
335. А. А. Каминский, В. В. Осико, М. М. Фурсиков, *ЖЭТФ*, письма, **4**, 92 (1966).
336. F. Fong, *J. Chem. Phys.*, **41**, 245 (1964).
337. В. А. Архангельская, В. М. Шрайбер, *Оптика и спектроск.*, **24**, 635 (1968).
338. С. Х. Батыгов, Р. Т. Микаэлян, В. В. Осико, М. М. Фурсиков, Б. Т. Удовенчик, Изв. АН СССР, Неорганич. матер., **3**, 760 (1967).
339. F. Fong, M. Hiller, *J. Phys. Chem.*, **71**, 2854 (1967).
340. П. П. Феофилов, в сб. *Спектроскопия кристаллов*, «Наука», М., 1965, стр. 87.
341. P. Yocom, M. Kestegian, G. Goldschmidt, *Am. pat.* 3243381 (1966); *РЖХим.*, 1967, 13Л114.
342. Г. Т. Петровский, П. П. Феофилов, Г. Н. Цурикова, *Опт. и спектроск.*, **20**, 519 (1966).

343. П. П. Феофилов, Г. Н. Цурикова, Г. Т. Петровский, Там же, **21**, 779 (1966).
344. W. Klemm, J. Henkel, Ztschr. anorg. allg. Chem., **220**, 180 (1934).
345. H. Wartenberg, Там же, **244**, 337 (1940).
346. W. Asker, A. Wyllie, Austr. J. Chem., **18**, 959 (1965).
347. W. Zachariasen, Acta cryst., **2**, 388 (1949).
348. M. Pintar, Phys. Letters, **10**, 265 (1964).
349. B. Cunningham, D. Fahey, M. Pollier, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3361 (1954).
350. К. Рахматуллаев, Ш. Талипов, Р. Юсупова, ДАН Узб. ССР, **1962**, № 4, 46.
351. А. А. Опаловский, Изв. СО АН ССР, сер. хим., **1964**, № 7, в. 2, 67.
352. R. Hoppe, Angew. Chem., **73**, 30 (1961).
353. R. Hoppe, K. Rödder, Ztschr. anorg. allg. Chem., **313**, 154 (1961).
354. J. Besse, M. Capstan, Bull. soc. chim. France, **1966**, 577.
355. R. Repneman, A. Rosenzweig, Inorg. Chem., **8**, 627 (1968).
356. R. Repneman, см. ³⁰⁷, стр. 145.
357. J. Besse, M. Capstan, C. r., **C266**, 912 (1968).
358. C. Keller, M. Salzer, J. Inorg. Nucl. Chem., **29**, 2925 (1967).
359. R. Ryazan, A. Larson, F. Kruse, Inorg. Chem., **8**, 33 (1969).
360. Ш. Талипов, Узб. хим. журн., **1961**, № 6, 9.
361. Ш. Талипов, К. Рахматуллаев, Ю. Ташпулатов, ДАН Узб. ССР, **1964**, № 7, 34.
362. R. Hoppe, Angew. Chem., **71**, 457 (1959).
363. R. Hoppe, W. Liebe, Ztschr. anorg. allg. Chem., **313**, 221 (1961).
364. L. Asprey, T. Keenan, J. Inorg. Nucl. Chem., **16**, 260 (1961).
365. S. Rajakoff, Monatsh. Chem., **95**, 1002 (1964).
366. J. Soriano, M. Givon, J. Shamir, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **2**, 13 (1966); РЖХм., **1968**, 2B22.
367. L. Asprey, J. Coleman, M. Reisfeld, Lantanide-Actinide Chem., Wasch., 1967, стр. 122.
368. J. Abrahamer, J. Soriano, J. Shamir, Israel. J. Chem., **5**, 8 (1967); РЖХм., **1968**, 13Б403.
369. D. Brown, D. Russell, D. Sharp, J. Chem. Soc., **A1966**, 18.
370. P. Varga, L. Asprey, см. ³⁰⁷, стр. 425.
371. R. Hoppe, K. Rodder, Ztschr. anorg. allg. Chem., **312**, 277 (1961).
372. L. Asprey, Rare Earth Res. Semin., Calif., 1960, p. 58; C. A., **58**, 9854 (1963).

Институт неорганической химии
СО АН ССР, Новосибирск