ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИДА ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В СУЛЬФАТАХ И ФТОРОСУЛЬФАТО-ЦИРКОНАТАХ НЕОДИМА МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

Залкинд О.А., Годнева М.М.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
КНЦ РАН, Анатумы, zalkind@chemy.kolasc.net.ru*

Недостаточная изученность индивидуальных свойств соединений неодима тормозит их применение на практике. Ранее система $\text{TiO}_2\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--HF--Nd(NO}_3)_3\text{--H}_2\text{O}$ была изучена при содержании в растворах 6-7 мас.% TiO_2 , м.о. $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ti} = 3\text{--}8$ и $\text{Nd}/\text{Ti} = 0.4\text{--}0.6$ при 50 и 75°C [5, 6]. Выделены фазы NdF_3 , $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NdTiOF}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}_4\text{Ti}_3\text{F}_{15}(\text{SO}_4)_{4.5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{NdFSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, NdF_3 , $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Для них приведены ИК-спектры, которые записаны на старом оборудовании, и полосы поглощения в спектрах не разрешены, что не дало возможности должным образом их интерпретировать.

Экспериментальная часть

В качестве исходных компонентов использовали $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), H_2SO_4 и HF марки «ос.ч.». Исследования проводили по разрезам системы $\text{TiO}_2\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--HF--Nd(NO}_3)_3\text{--H}_2\text{O}$ при мольных отношениях (м.о.) $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{Ti} = 2$ и 5, $\text{Nd}:\text{Ti} = 0.2$ и 0.5, $\text{F}:\text{Ti} = 1\text{--}6$ и содержании в растворе 2-15 мас.% TiO_2 . Концентрацию TiO_2 рассчитывали с учетом разбавления водой, содержащейся в растворе фтористоводородной кислоты и гидрате неодима. Смеси выдерживали в течение 7-30 сут при 20°C, затем образовавшиеся осадки отфильтровывали, промывали ледяной водой, спиртом с водой, спиртом. ИК-спектры записывали в области 300-3800 см^{-1} с помощью ИК Фурье спектрометра Nicolet 6700. Образцы готовили прессованием таблеток для записи в средней области с KBr, для длинноволновой области – с CsJ. Спектры записаны для NdF_3 (I), фазы x (II), $\text{NdTi}_2\text{O}_{4-75}(\text{SO}_4)_{0.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (III), $\text{NdTiOF}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (IV) $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (V), $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (VI).

Обсуждение результатов

При м.о. $\text{F}/\text{Ti} = 4\text{--}6$ в осадках отмечены розового цвета, характерного для трехвалентного неодима, капсулы, состоящие из ядра и оболочки. Рентгенограммы оболочки и ядра идентичны. В них отражены сильные линии NdF_3 (фаза I) [5] и примесь аморфной фазы, содержащей по данным ИК-спектроскопии сульфат ион. Структура фазы I решена [4]. Во фториде неодима имеются только мостиковые атомы фтора. В ИК-спектре осадков с NdF_3 отсутствует поглощение в области 450-550 см^{-1} , характерное для концевых атомов фтора. Имеется интенсивная полоса в области 376-381 см^{-1} , которой нет в спектрах сульфатов неодима. По-видимому, ее следует отнести к мостиковым атомам фтора.

Для осадков с фазой I отмечено поглощение в области 550-3800 см^{-1} , характерное для линий SO_4 -иона и H_2O , по которому выявлено наличие примеси фазы II (рис.), что подтверждено данными кристаллооптического анализа. Группа SO_4 , вероятно, бидентатна [2], а вода координирована к элементу-комплексобразователю (наличие поглощения ρ). В ИК-спектре ядра содержатся линии 841, 1400 и 1523 см^{-1} , которые относятся к анионам нитрата $\text{Zr(NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [9], а также полосы, относящиеся к SO_4 -группам с волновыми числами, сходными с полосами для фазы II. Как следует из рентгенограммы [10] ядро состоит, в основном, из фаз I и II, но связи фтора с элементом-комплексобразователем не обнаружены.

Оболочка содержит SO_4 -группу с низкой симметрией C_{2v} или C_{sv} . Полагаем, что первоначально из исходного раствора осаждаются нитрат циркония и фторид неодима, образующие ядро. Затем, когда в растворе содержание нитрат-иона уменьшается, осаждается NdF_3 с примесью аморфной фазы II, создавая оболочку.

Аморфная фаза II, отмеченная в сочетании с фазой I, отдельно не выделена. Фаза II содержит, судя по ИК-спектру, SO_4 -группу, количество которой уменьшается по мере увеличения м.о. F/Ti в исходной смеси и увеличивается с ростом содержания титана в исходном растворе.

Рис. ИК-спектры.

а – коротковолновая часть, б – длинноволновая; 1 – NdF_3 и фаза х; 2, 8 – NdF_3 и $\text{NdTi}_2\text{O}_{4.75}(\text{SO}_4)_{0.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 3, 7 – $\text{NdTiOF}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 3 – $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; 5, 6 – $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (мало).

Фаза III содержит два типа SO_4 -групп, судя по полосам ν_1 , причем возможно один тип с высокой симметрией до T_d , другой с более низкой – C_{3v} . Судя по ИК-спектру фаза III, является иным сульфатом, чем фаза II. Ее состав, установленный методом термогравиметрии, $\text{NdTi}_2\text{O}_{4.75}(\text{SO}_4)_{0.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Она обнаружена по характерной линии на рентгенограмме при 14 Å. ИК-спектр осадка, содержащего фазы I и III, в длинноволновой области следует отнести к фазе III, т.к. фаза I не содержит SO_4 -групп.

Фаза IV в связи с отсутствием вращательных колебаний воды в спектре, содержит кристаллизационную воду. В ней имеется три типа SO_4 -групп (три полосы поглощения ν_1), все высокой симметрии. SO_4 -группы мостиковые [2]. Атомы фтора связаны с титаном [5, 6]. Они концевые и мостиковые. Группы Ti-F и Ti-F-Ti, вероятно, связаны с неодимом через кислород SO_4 -групп.

Фаза V образует ярко розовые крупные кристаллы, структура которых решена методом РСТА [1, 3]. Имеется два вида сульфатных групп: бидентатно мостиковая (связывает два атома неодима. Два других атома O с атомом неодима не связаны) и тридентатно-мостиковая (ее три атома кислорода входят по одному во внутренние сферы трех атомов неодима) [3]. По ИК-спектру в фазе имеется только одна полоса поглощения $\nu_1 \text{SO}_4$ с симметрией C_{3v} или C_{2v} и слабые полосы вращательных колебаний (ρ) воды, присущие координированной воде. По-видимому, расстояния между кислородом SO_4 -групп и атомами неодима в бидентатно- и тридентатно-мостиковых группах близки, и дентатность не отражается в ИК-спектре. Учитывая данные РСТА и ИК-спектроскопии для фазы V, определить дентатность SO_4 -групп нельзя. По данным ИК-спектроскопии фаза содержит два вида молекул воды (две полосы $\delta(\text{H}_2\text{O})$).

По данным ИК-спектроскопии фаза VI, как и фаза V, содержит два вида молекул воды. Судя по набору полос, имеется также два вида SO_4 -групп: мостиковые и концевые, дентатность которых определить нельзя, исходя из данных для фазы V.

Выводы

ИК-спектры позволили установить наличие, число видов, симметрию SO_4 -групп в полученных ранее соединениях и уточнить дентатность тех же групп в отдельных фазах, даже до конца не идентифицированных, а также подтвердить наличие F-мостиков во фториде неодима. Установле-

ны мостиковые SO_4 -группы в соединении $\text{NdTiOF}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Отмечено несоответствие числа видов SO_4 -групп в сульфате неодима, определенных методами РСтА и ИК-спектроскопии, чему дано объяснение. В составе ядра найден нитрат циркония, что позволило объяснить образование частиц типа ядро-оболочка.

Литература

1. Асланов Л.А., Рыбаков В.Б., Ионов В.М., Порай-Кошиц М.А., Иванов В.И. ДАН СССР. 1972. Т. 204, №5. С. 1122.
2. Годнева М.М., Никитина С.Д., Мотов Д.Л. и др. // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 5. С. 799.
3. Комиссарова Л.Н., Пушкина Г.Я., Шацкий В.М. и др. Соединения редкоземельных элементов. Сульфаты, селенаты, теллулаты, хроматы. М.: Наука. 1986. 366 с.
4. Кондратюк И.П., Лошманов А.А., Мурадян Л.А. и др. // Кристаллография. 1988. Т. 33. С. 105.
5. Панасенко Е.Б., Белокосков В.И., Бегунова Р.Г. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 10. С. 2669.
6. Панасенко Е.Б., Загинайченко Н.И., Белокосков В.И. и др. // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 12. С. 3171.
7. Филатова С.А., Горощенко Я.Г., Янкович В.Н., Антишко А.Н. // Журн. неорган. химии. 1977. Т. 22. № 4. С. 956.
8. Юрченко Э.П., Кустова Г.Н., Бацанов С.С. Колебательные спектры неорганических соединений. Новосибирск: Наука. 1981. 143 с.
9. Nyquist R.A., Kogal R.O. Infrared Spectra Inorganic Compounds. New-York-London: Academic Press. 1971. 500 pps.
10. The Powder Diffraction File. (International Centre for Diffraction Data). Cards 23-1262, 83-2244, 73-195.