

2.26 Å. Полученные результаты хорошо согласуются с данными работ для ионных ассоциатов ZnTMPyP с каликсаренами аналогичного строения [17, 18].

РЕЗЮМЕ. Отримано йонні асоціати на основі натрієвої солі 5,11,17,23-тетрасульфонато-25,26,27,28-тетрагідрокситіакалікс[4]арену з мезо-тетра(N-метил-3-піридил)порфірином та його комплексом з ітербієм. Визначено оптимальні умови утворення асоціатів, склад сполук, вивчено їх спектрально-люмінесцентні характеристики. Встановлено, що в йонному асоціаті з порфірина-том ітербію реалізується 4f-люмінесценція йонів цього елемента.

SUMMARY. The self-assemblies on the base of sodium salt of 5,11,17,23-tetrasulfonate-25,26,27,28-tetrahydroxythiacalix[4]arene with meso-tetra(N-methyl-3-pyridyl)porphyrin and its ytterbium complex were obtained. The optimal conditions of assemblies formation and composition of compounds were determined. Their spectral-luminescent characteristics were studied. It was established that in assembly with ytterbium-porphyrinates the 4f-luminescence of ytterbium ions was realized.

1. Morohashi N., Narumi F., Iki N. et al. // Chem. Rev. -2006. -**106**. -P. 5291—5316.
2. Iwamoto K., Araki K., Fujushima H. // J. Chem. Soc. -1992. -**15**. -P. 1885—1887.

3. Shevchuk S., Alexeeva E., Rusakova N. et al. // Mendeleev Commun. -1998. -**3**. -P. 104—105.
4. Wei Y., Guo X., Shuang Sh. et al. // J. Photochem. Photobiol. B: Biology. -2005. -**81**. -P. 190—194.
5. Fiammengo R., Timmerman P., Huskens J. et al. // Tetrahedron. -2002. -**58**. -P. 757—764.
6. Baldini L., Ballester P., Casnati A. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2003. -**125**. -P. 14181—14189.
7. Shivanyuk A., Rudkevich D., Reinhoudt D. // Tetrahedron Lett. -1996. -**37**. -P. 9341—9347.
8. Lang K., Kubat P., Lhotak P. et al. // Photochem. Photobiol. -2001. -**74**. -P. 558—565.
9. Fiammengo R., Timmerman P., Jong F. et al. // Chem. Commun. -2000. -P. 2313—2314.
10. Costanzo L., Geremia S., Randaccio L. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. -2001. -**40**. -P. 4245—4247.
11. Fiammengo R., Wojciechowski K., Crego-Calama M. et al. // Org. Lett. -2003. -**5**. -P. 3367—3370.
12. Radzki S., Krausz P., Gaspard S. et al. // Inorg. Chim. Acta. -1987. -**138**. -P. 139—143.
13. Casnati A., Ting Y., Berti D. et al. // Tetrahedron. -1993. -**49**. -P. 9815—9822.
14. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. -М.: Мир. -1976.
15. Березин Б.Д., Койфман О.И. // Успехи химии. -1973. -**42**, № 11. -P. 2007.
16. Timkovich K., Tulinsky A. // Inorg. Chem. -1977. -**16**, № 4. -P. 962—963.
17. Gulino F., Lauceri R., Frish L. et al. // Chem. Eur. J. -2006. -**12**. -P. 2722—2729.
18. Moschetto G., Lauceri R., Gulino F. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2002. -**124**. -P. 14536—14537.

Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського
НАН України, Одеса

Поступила 17.01.2009

УДК: 546.16: 831'161.659.661.667.668

О.П. Іваненко, Н.М. Компаніченко, А.О. Омельчук, Л.М. Рудковська, В.Ф. Зінченко

ВЗАЄМОДІЯ ТЕТРАФТОРИДУ ЦИРКОНІЮ З НЕСТЕХІОМЕТРИЧНИМИ ФТОРИДАМИ ЛАНТАНОЇДІВ (САМАРІЮ, ЄВРОПІЮ, ТУЛІЮ ТА ІТЕРБІЮ)

Методами хімічного і рентгенофазового аналізу, УФ- та ІЧ-спектроскопії досліджено взаємодію між тетрафторидом цирконію та фторидами лантаноїдів (самарій, європій, тулій, ітербій) нижчих ступенів окиснення в температурному інтервалі 700—900 °С. Показано, що у всіх вивчених системах утворюються сполуки LnZrF₆ (Ln — Sm, Eu, Tu, Yb), кристалічна ґратка яких подібна до надструктури Yb₂₇F₆₄. Виключення становить фторцирконат тулію (TuZrF₆), структура якого індексується по типу надструктури Tu₁₃F₃₂₋₈ гексагональної сингонії. Для всіх отриманих сполук розраховано параметри кристалічних ґраток і зроблено віднесення частот смуг поглинання ІЧ-спектрів.

Завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям — широкому діапазону прозорості та ни-

зькому рівню оптичних втрат [1, 2] — фторцирконатне скло є перспективним матеріалом для опти-

© О.П. Іваненко, Н.М. Компаніченко, А.О. Омельчук, Л.М. Рудковська, В.Ф. Зінченко, 2009

ки та лазерних систем. Привертають до себе увагу системи за участю BaF_2 і ZrF_4 . Це пов'язано з тим, що на основі даних сполук створені перспективні нові оптичні матеріали [3, 4]. Згідно з літературними даними, фториди рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окиснення, таких як самарій, європій та ітербій, за своїми рентгенографічними характеристиками подібні до фторидів лужно-земельних елементів [5]. Даних про дослідження систем $\text{RF}_2\text{—ZrF}_4$ (R — Sm, Eu, Tu, Yb) нами не знайдено. Є відомості про синтез сполук складу $\text{M}^{\text{II}}\text{ZrF}_6$, де M^{II} — Ni, Fe, Co, Mg, Ca, Mn, Zn [6—8], які кристалізуються в кубічній сингонії.

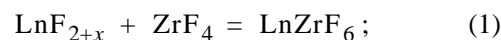
У зв'язку з цим отримання аналогічних речовин з дифторидами рідкісноземельних металів, вивчення їх властивостей представляє науковий і практичний інтерес.

У даному повідомленні приведені результати вивчення взаємодії фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення з тетрафторидом цирконію.

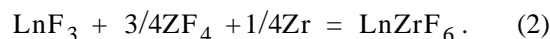
Дослідження виконані методами хімічного і рентгенофазового аналізу, ІЧ- та спектроскопії дифузного відбиття. Мета роботи — виявлення характеру взаємодії між LnF_{2+x} та ZrF_4 , ідентифікація сполук, що утворюються при цьому.

Фториди рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окиснення LnF_{2+x} (Ln — Sm, Eu, Tu, Yb) синтезували з трифторидів кваліфікації х.ч. шляхом відновлення їх відповідними металами при 700—950 °С у вакуумі. Фторид європію відновлювали при 1000 °С кремнієм. Комерційний тетрафторид цирконію марки х.ч. прогрівали при 500 °С з трикратним надлишком NH_4F . Отриманий фторцирконат амонію розкладали у вакуумі (10^{-2} Тор) при 800—850 °С.

Для одержання фторцирконатів РЗЕ (II) складу LnZrF_6 використовували дві різні методики синтезу: змішування у мольних співвідношеннях 1:1 тетрафториду цирконію та LnF_{2+x} (Ln — Sm, Eu, Tu, Yb) по реакції:



використання в якості відновника трифторидів РЗЕ до LnF_{2+x} цирконію (монокристалічний метал, подрібнений до частинок розміром ≈ 0.1 мм), який додавали в суміші $\text{ZrF}_4 + \text{LnF}_3$ (Ln — Sm, Eu, Tu, Yb), для протікання реакцій за схемою [6]:



Суміші перетирали в агатовій ступці, помі-

Т а б л и ц я 1

Умови синтезу та параметри кристалічних ґраток фторцирконатів РЗЕ (Sm, Eu, Tu, Yb) *

Отримана сполука ($x \approx 0.1\text{--}0.2$)	Структурний тип та параметри кристалічних ґраток	Колір сполук	Умови синтезу	
			T , °С	τ , год
SmZrF_{6+x}	$a = 16.7170 \text{ \AA}$, $c\beta$	Білий	700	3
EuZrF_{6+x}	$a = 16.7364 \text{ \AA}$, $c\beta$	Коричневий	730	3
$^1\text{EuZrF}_{6+x}$	$a = 16.7132 \text{ \AA}$, $c\beta$	Чорний	700	3
TuZrF_{6+x}	$a = 14.2680 \text{ \AA}$, $c = 9.7004 \text{ \AA}$, hex,**	Сірий	700	3
$^1\text{TuZrF}_{6+x}$	$a = 14.3027 \text{ \AA}$, $c = 9.6539 \text{ \AA}$, hex,**	""	700	3
$^2\text{YbZrF}_{6+x}$	$a = 8.881 \text{ \AA}$, $\alpha = 71.57^\circ$ $rh\alpha$ ***	Чорний	800	6
$^3\text{YbZrF}_{6+x}$	$a = 16.7936 \text{ \AA}$, $c\beta$	""	720	3
	$a = 10.3668 \text{ \AA}$, $c = 19.4769 \text{ \AA}$, $rh\alpha$ ****			
YbZrF_{6+x}	$a = 16.7248 \text{ \AA}$, $c\beta$	""	800	3
YbZrF_{6+x}	$a = 16.7104 \text{ \AA}$, $c\beta$	""	700–750	1
$^4\text{YbZrF}_{6+x}$	$a = 16.7028 \text{ \AA}$, $c\beta$	""	600	1

* Параметри розраховані по надструктурі [5, 9]: $\text{Yb}_{27}\text{F}_{64}$ ($a = 16.712 \text{ \AA}$); ** $\text{Tu}_{13}\text{F}_{32-8}$ (hex. $a = 14.2648 \text{ \AA}$; $c = 9.7067 \text{ \AA}$); *** $\text{Yb}_{13}\text{F}_{33}$ ($R\bar{3}$ ромбоїд.: $a = 8.8334 \text{ \AA}$; $\alpha = 71.517^\circ$); **** $\text{Yb}_{13}\text{F}_{33}$ ($R\bar{3}$ гексагонал.: $a = 10.3671 \text{ \AA}$; $c = 19.4894 \text{ \AA}$). Синтез проводили по реакції: $^1 \text{LnF}_3 + 3/4\text{ZrF}_4 + 1/4\text{Zr} = \text{LnZrF}_6$; $^2 \text{YbF}_{2+x} + \text{ZrF}_4 = \text{YbZrF}_{6+x}$, вакуум; $^3 \text{YbF}_{2+x} + \text{ZrF}_4 = \text{YbZrF}_{6+x}$, вакуумована ампула; $^4 2\text{Yb} + 3\text{ZrF}_4 = 2\text{YbZrF}_6 + \text{Zr}$.

Т а б л и ц я 2

Послідовність та індексація рефлексів для кубічних надструктур типу LnZrF_{6+x} , де Ln — Sm, Eu, Yb, та гексагональної надструктури TuZrF_{6+x}

SmZrF_{6+x}		EuZrF_{6+x}		YbZrF_{6+x}		h	k	l	TuZrF_{6+x}		h	k	l
d	$I, \%$	d	$I, \%$	d	$I, \%$				d	$I, \%$			
—		5.0675	41	5.0675	17	3	1	1	4.0401	100	1	1	2
—		—		4.0492	11	4	1	0	3.9428	17	1	1	2
3.9864	54	—		3.9428	9	4	1	1	3.8584	8	2	0	2
—		3.8176	23	—		3	3	1	3.6851	17	3	0	1
3.7618	44	—		3.7078	22	4	0	2	3.5971	37	2	2	0
3.6926	65	—		"	"	"	"	"	3.3948	37	2	1	2
—		3.6553	21	3.6115	64	4	2	1	3.2261	10	3	1	1
—		3.6405	21	"	"	"	"	"	3.1809	55	3	0	2
3.5477	71	3.5687	24	—		3	3	2	3.0737	11	4	0	0
3.5408	71	3.5065	21	—		"	"	"	3.0429	14	1	0	3
—		—		3.3948	46	4	2	2	2.9449	8	1	1	3
3.2725	100	—		—		5	1	0	2.8444	46	3	2	0
—		3.2433	18	3.1865	100	5	1	1	2.6710	8	2	1	3
—		"	"	3.1644	37	"	"	"	2.6180	9	4	0	2
—		3.1589	58	—		5	0	2	2.5321	10	3	0	3
—		3.1317	43	—		"	"	"	2.4714	18	5	0	0
3.0278	88	3.0789	16	3.0737	4	5	2	1	2.3353	10	4	2	0
—		—		—		—	—	—	2.2038	12	5	0	2
—		2.9882	15	—		4	0	4	2.0424	18	4	3	0
—		2.8400	39	2.8225	47	5	3	1	2.0208	20	5	1	2
—		—		—		6	0	2	1.9872	19	4	3	1
—		2.6217	16	2.6180	9	6	2	1	1.9198	31	1	0	5
—		2.6033	17	2.6033	10	"	"	"	1.8879	20	6	1	0
2.5530	38	2.5390	100	2.5390	55	5	3	3	1.8483	18	6	1	1
—		—		2.4714	23	6	3	1	1.8396	18	3	2	4
—		—		2.3324	4	7	1	1	1.8156	25	4	1	4
—		—		2.2981	5	7	2	0	1.7744	14	2	1	5
—		—		2.2841	4	7	0	2	1.7429	20	6	0	3
2.2116	34	2.2142	19	2.2142	20	7	2	2	1.7009	14	3	3	4
—		2.1809	12	2.1834	5	7	3	1	1.6515	21	7	0	2
2.1293	33	—		—		7	3	2	1.6104	10	7	1	1
—		—		2.0872	4	8	0	0	1.5679	9	6	0	4
—		—		2.0359	16	7	3	3	1.5394	12	6	3	1
2.0102	39	2.0166	18	—		8	2	1	1.4807	11	6	3	2
1.9893	92	—		1.9955	18	6	5	3	1.4357	11	4	4	4
—		1.9689	27	—		8	2	2	1.4338	11	4	0	6
1.9294	54	—		—		7	5	1	1.4250	11	5	5	0
1.9217	35	—		1.9179	30	6	6	2	1.4126	11	6	0	5
1.9179	33	—		"	"	"	"	"	1.3482	11	8	2	0
1.9084	26	—		—		8	3	2	1.3316	10	4	2	6
1.9009	20	—		—		"	"	"	1.3179	10	8	1	3
1.8972	21	—		—		7	5	3	1.2649	12	4	3	6
1.8733	29	—		1.8769	24	8	0	4	1.2404	12	7	4	2

щали в кварцеві ампули, вакуумували та запаювали. Ампули з речовинами поміщали в піч шахтного типу. Зразки витримували при температурах 700—800 °С протягом 3—4 год.

Отримані фази досліджували методами хімічного, РФА та ІЧ- і електронної спектроскопії. Хімічним аналізом визначали вміст компонентів в одержаних сполуках: РЗЕ та цирконій у вигляді оксидів після сплавлення наважки з персульфатом калію, а фтор — за допомогою йоноселективного електрода (наважку сплавили з пероксидом натрію або з його карбонатом у присутності оксиду кремнію). Рентгенофазовий аналіз (РФА) здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання) методом порошку. Рентгенограми ідентифікували за допомогою комп'ютерної програми Ident. ІЧ-спектроскопію виконували на спектрофотометрі Specord M-80 в області від 4000 до 200 cm^{-1} на таблетованих зразках з бромідом калію. Спектроскопію дифузного відбиття досліджували на спектрофотометрі Lambda 9 (Perkin-Elmer) у діапазоні 200—2500 нм.

Дослідження зразків, отриманих при нагріванні сумішей LnF_{2+x} ($\text{Ln} — \text{Eu}, \text{Yb}, \text{Sm}, \text{Tm}$) та ZrF_4 , дозволило встановити, що між компонентами відбувається взаємодія, в результаті якої утворюються фази різного кольору (табл. 1). Одержані подвійні фторцирконатні сполуки з РЗМ (II), де $\text{Ln} — \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$, за даними РФА, кристалізуються по типу кубічної ($\text{Yb}_{27}\text{F}_{64}$), а тулій — гексагональної ($\text{Tm}_{13}\text{F}_{32-8}$) надструктур [5, 9].

За даними для кубічної та гексагональної надструктур (відповідно ітербію і тулію) [5, 9] розраховано параметри кристалічних ґраток отриманих сполук (табл. 1).

Виявлено, що параметри ґраток одержаних сполук залежать від температури синтезу і часу витримання. Крім того, вони зменшуються від $a = 16.736 \text{ \AA}$ (європій) до 16.7104 \AA (ітербій) при однакових умовах синтезу. З цього ряду випадає самарій, для сполуки якого параметр ґратки $a = 16.7170 \text{ \AA}$. Слід зазначити, що параметри ґратки для сполук тулію та ітербію зберігаються незалежно від методики їх синтезу, по реакціям (1) або (2). При взаємодії європію з цирконієм та тетрафторидом цирконію по реакції (2), за результатами РФА спостерігається утворення текстури, основні рефлекси якої співпадають з рентгенограмою сполуки, одержаної по реакції (1). У випадку з самарієм в зазначених умовах синтезу сполука типу SmZrF_{6+x} не ідентифікується. В продуктах реакції

знайдено SmZrF_7 з домішками SmF_2 , SmF_3 і ZrF_4 .

У табл. 2 представлені результати РФА та проведена індексація рефлексів для сполук складу LnZrF_{6+x} , де $\text{Ln} — \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tm}, \text{Yb}$, на основі кубічної ($c\beta$) $\text{Yb}_{27}\text{F}_{64}$ [5] і гексагональної $\text{Tm}_{13}\text{F}_{32-8}$ [9] надструктур. Розраховані параметри кристалічних ґраток всіх отриманих сполук. За допомогою табл. 2 можна зробити висновок про те, що сполуки тулію кристалізуються в надструктурі, ізотипній сполуці $\text{Yb}_{13}\text{F}_{32-8}$, які ізоструктурні $\text{Na}_7\text{ZrF}_{31}$. Кубічну надструктуру ($c\beta$) ітербію можна розглядати як мікроздвоєння між структурами $\text{Yb}_{14}\text{F}_{33}$ ($rh\alpha$) та $\text{Yb}_{13}\text{F}_{32-8}$ ($rh\beta$). Подібні сполуки LnZrF_{6+x} ($\text{Ln} — \text{Sm}, \text{Eu}$) ізотипні до $\text{Yb}_{27}\text{F}_{64}$.

Дані про ІЧ-спектри одержаних сполук представлені в табл. 3 і на рис. 1. В ІЧ-спектрах досліджених сполук спостерігаються п'ять областей: 250—290, 300—400, 420—520, 570—620, 750—790 cm^{-1} . В області 250—290 cm^{-1} смуги поглинання можна віднести до асиметричних деформаційних коливань зв'язку $\text{Ln}-\text{F}$ та до деформаційних коливань фторцирконатних угруповань. В області 300—400 cm^{-1} спостерігаються валентні асиметричні коливання зв'язку $\text{Ln}-\text{F}$. Смуги поглинання в областях 420—520 і 570—620 cm^{-1} відносяться до валентних коливань місткових та немісткових зв'язків $\text{Zr}-\text{F}$, що дозволяє зробити припущення про наявність у структурі сполук фторцирконатних полієдрів. Смуги поглинання в області 750—790 cm^{-1} можна описати сумою двох фундаментальних частот ($\nu_1 \approx 270\text{—}290 \text{ cm}^{-1}$ та $\nu_3 \approx 500 \text{ cm}^{-1}$

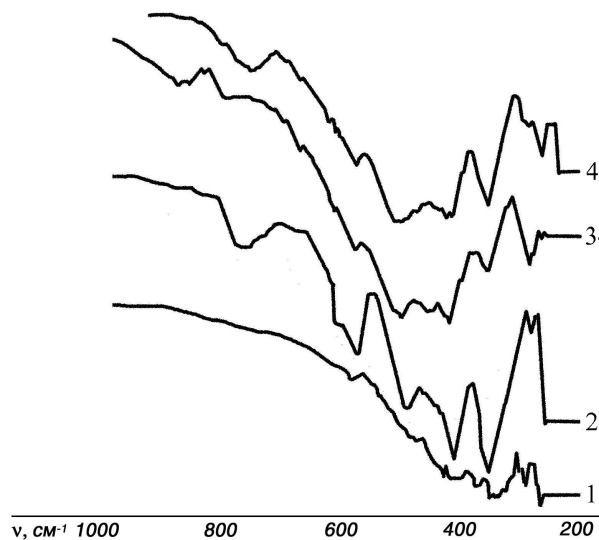


Рис. 1. ІЧ-спектри фторцирконатів типу LnZrF_{6+x} : 1 — EuZrF_{6+x} ; 2 — SmZrF_{6+x} ; 3 — TmZrF_{6+x} ; 4 — YbZrF_{6+x} .

Т а б л и ц я 3

Частоти смуг поглинання ІЧ-спектрів фторцирконатних сполук самарію, європію, тулію та ітербію (II), а також вихідних сполук

Склад сполуки ($x \approx 0.1-0.2$)	Частоти (ν , cm^{-1}) та інтенсивність смуг поглинання			
	Sm	Eu	Tu	Yb
ZrF ₄	270–290 сил	380, 400 сер	450 сер, 515 сил	680 сл
ZrF _{2-x}	285 сер	325 сл	440 пл., 500 сил	
SmF _{2.25}	250–400 сил	450 сер		
SmZrF _{6+x}	280 сил	360 сил	420, 495 сил	570, 620 сл
SmF ₃	270 сил	335, 385 сил	430 пл	
SmZrF ₇ *	250 сил	330, 375 сил, 400 пл		450–700
EuF _{2.1}	270, 285 сл	300, 315, 350 сл 400 пл		
EuZrF _{6+x}	265, 285 сл	350 сер, 370 сл	420 сил	
EuF ₃	270–285 сил	360 сил.	420 пл	
¹ EuZrF _{6+x}	280, 305 сер	330–340 сер	450 сил	
TuF _{2.38-2.42}	275 сил	в області 375–600 загальне поглинання з максимумом при 400		
TuZrF _{6+x}	290 сил	350 сер	420, 450, 500 сил	575 сл 790
TuF ₃	290 сил	340 пл, 360, 387 сил	465, 510 пл	
¹ TuZrF _{6+x}	275–290 сер	325 сл, 350 сер, 395 сл	450 сл, 515 сил	
YbF _{2.1}	270, 280 сл			
² YbZrF _{6+x}	290 сил	350 сил	425 сил, 455, 500 пл	587 сер, 760
³ YbZrF _{6+x}	270 сер, 290 сл	355 сил	425, 500 сил	575, 750
⁴ YbZrF _{6+x}	280 сл		520 сил	

* Синтез вели по реакції $\text{SmF}_3 + 3/4\text{ZrF}_4 + 1/4\text{Zr} = \text{SmZrF}_6$; ¹ по реакції $\text{LnF}_3 + 3/4\text{ZrF}_4 + 1/4\text{Zr} = \text{LnZrF}_6$; ² $\text{YbF}_{2+x} + \text{ZrF}_4 = \text{YbZrF}_{6+x}$, відкритий вакуум; ³ $\text{YbF}_{2+x} + \text{ZrF}_4 = \text{YbZrF}_{6+x}$, вакуумована ампула; ⁴ $\text{YbF}_{2.4} + \text{ZrF}_4 = \text{YbZrF}_{6.4}$; сил – сильна, сер – середня, сл – слаба, пл – плече.

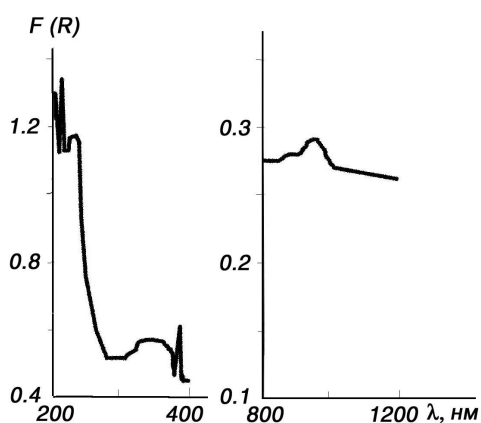


Рис. 2. Спектр дифузного відбиття фторцирконату ітербію YbZrF_{6+x} .

[10]) комплексного аніону ZrF_6^{2-} . Поглинання в області $880-900 \text{ cm}^{-1}$ відносяться до коливань зв'язку F–H–F [11].

Слід зазначити, що спектри сполук LnZrF_{6+x} подібні із спектром одержаного при тих же умовах CaZrF_6 .

Отримані результати дозволяють зробити висновок, що синтезовані сполуки складу LnZrF_{6+x} побудовані з фторцирконатних каркасів, які складаються з полієдрів ZrF_6 , об'єднаних між собою містковими зв'язками [12].

На рис. 2 представлений спектр дифузного відбиття фторцирконату ітербію. Смуги в області $200-400 \text{ nm}$ з максимумами при $220, 275$ і 350 nm підтверджують наявність у сполуці Yb (II), а максимум при 980 nm — присутність незначної кількості Yb (III).

Таким чином, вперше отримано ряд сполук із загальною формулою LnZrF_{6+x} , де Ln — Eu, Yb, Sm, Tu. Рентгенофазові дослідження показали, що синтезовані сполуки кристалізуються на основі кубічної ($c\beta$) $\text{Yb}_{27}\text{F}_{64}$ і гексагональної $\text{Tu}_{13}\text{F}_{32-8}$ надструктур. Сполуки тулію кристалізуються в над-

структурі, які ізотипні з сполукою $\text{Yb}_{13}\text{F}_{32-8}$ та ізоструктурні $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$. Кубічну надструктуру ($c\beta$) ітербію можна розглядати як мікродвоєння між структурами $\text{Yb}_{14}\text{F}_{33}$ ($rh\alpha$) та $\text{Yb}_{13}\text{F}_{32-8}$ ($rh\beta$). Подібні сполуки LnZrF_{6+x} ($\text{Ln} — \text{Sm}, \text{Eu}$) ізотипні до $\text{Yb}_{27}\text{F}_{64}$.

Результати ІЧ-спектроскопічних досліджень дають підстави вважати, що синтезовані сполуки побудовані з фторцирконатних каркасів, які складаються з полієдрів ZrF_n , об'єднаних між собою місцевими зв'язками.

РЕЗЮМЕ. Методами хімічного і рентгенофазового аналізу, УФ- і ІК-спектроскопії дослідовано взаємодіє між тетрафторидом цирконія і фторидами лантаноїдів (самарій, європій, тулій, іттербій) більш низьких ступенів окислення в температурному інтервалі 700—900 °С. Показано, що во всіх вивчених системах утворюються сполуки LnZrF_6 ($\text{Ln} — \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tu}, \text{Yb}$), кристалічна решітка яких подібна до надструктури $\text{Yb}_{27}\text{F}_{64}$. Винятком є фторцирконат тулія (TuzrF_6), структура якого індексується за типом надструктури $\text{Tu}_{13}\text{F}_{32-8}$ гексагональної сингонії. Для всіх отриманих сполук розраховані параметри кристалічної решітки і зроблені відношення частот поглинання ІК-спектрів.

SUMMARY. The interaction between zirconium tetrafluoride and fluorides of lanthanides (samarium, europium, thulium, ytterbium) in lower oxidation states in a temperature range of 700—900 °C has been studied by chemical and X-ray phase analyses, UV and IR spect-

roscopies. It has been shown that in all systems studied, LnZrF_6 compounds ($\text{Ln} — \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tu}, \text{Yb}$) are formed, whose crystal lattice is similar to the $\text{Yb}_{27}\text{F}_{64}$ superstructure. Thulium fluorozirconate (TuzrF_6), whose structure is indexed as the $\text{Tu}_{13}\text{F}_{32-8}$ superstructure is indexed of hexagonal system, in an exception. For all compounds obtained, the lattice parameters have been calculated, and assignment.

1. Бабицька А.А., Емельянова Т.А., Федоров В.А. // Неорган. матеріали. -1997. -**33**, № 1. -С. 87—92.
2. Бабицька А.А., Емельянова Т.А. // Журн. неорган. хімії, 1993. -**38**, № 9. -С. 1587—1589.
3. Раков Э.Г. // Там же. -1991. -**36**, вып. 4. -С. 828—838.
4. Халилов В.Д., Богданов В.Л. // Журн. Всесоюз. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева. -1991. -**36**, № 5. -С. 593—602.
5. Greis O. // Z. anorg. allg. Chem. -1977. -**B.430**. -S. 175—198.
6. Poulain M., Chaudron M.G. // C.R. Acad. Sci. Paris. Ser. C. -1970. -**271**. -P. 822—824.
7. Poulain M., Poulain M.H. // Rev. de Chimie minerale. -1975. -**12**. -P. 9.
8. Ратников И.Д., Корнев Ю.М. и др. // Деп. ВИНТИ, № 264 от 24/1 1977 г.
9. Greis O., Petzel T. // Z. Anorg. Allg. Chem. -1977. -**B.434**. -S. 89.
10. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
11. Антохина Т.Ф., Игнатъева Л.Н., Савченко Н.Н., Кайдалова Т.А. // Журн. неорган. хімії. -2003. -**48**, № 12. -С. 2029—2033.
12. Игнатъева Л.Н., Стремоусова Е.А. и др. // Физика и химия стекла. -1994. -**20**, № 2. -С. 216—220.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ
Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського
НАН України, Одеса

Надійшла 25.12.2008

УДК 501.134.5-537

Д.О. Дурилін, О.В. Овчар, А.Г. Білоус

БАГАТОФАЗНІ СИСТЕМИ НА ОСНОВІ ТИТАНАТІВ ТА СИЛКАТІВ МАГНІЮ ЯК ОСНОВА ДЛЯ НОВИХ НВЧ-ДІЕЛЕКТРИКІВ

Досліджено можливість синтезу нових багатофазних діелектриків на основі кристалічних фаз різного структурного типу, включаючи ільменіт (MgTiO_3), шпінель (Mg_2TiO_4), форстерит (Mg_2SiO_4) та перовскит (CaTiO_3). Встановлено вплив хімічного складу на кристалічну структуру окремих сполук магнію та на мікроструктуру і електрофізичні властивості багатофазних матеріалів, одержаних на їх основі. Знайдено

© Д.О. Дурилін, О.В. Овчар, А.Г. Білоус, 2009