

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 66.081:54.131-145.11

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЯ  $(\text{NH}_4)_5\text{Sc}_3\text{F}_{14}$ 

© 2013 г. Т. А. Свиридова, Ю. В. Соколова, К. Ю. Пироженко

Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва

E-mail: tim-17@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.02.2012 г.

Исследовано равновесие в системе  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6\text{--NH}_4\text{HF}_2\text{--H}_2\text{O}$  в интервале концентраций раствора гидрофторида аммония 0.05–3.5 моль/л при температуре 18 и 90°С. С привлечением методов элементного анализа, рентгеноструктурного анализа и дифракции нейтронов изучен состав твердых фаз при равновесии. В диапазоне концентраций фторид-иона в растворе  $\leq 1.06$  моль/л при 18°С и 2.92–3.01 моль/л при 90°С обнаружена новая фаза  $(\text{NH}_4)_5\text{Sc}_3\text{F}_{14}$  с тетрагональной решеткой (пр. гр.  $I4_1/a$ , параметры ячейки  $a = 0.80843$ ,  $c = 2.5177$  нм) и определена ее кристаллическая структура.

DOI: 10.7868/S0023476113020276

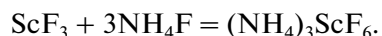
## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время внимание исследователей привлекают простые, двойные и более сложные фториды ряда металлов, использование которых позволяет получать новые материалы для фотоники, электронной техники, катализа и т.д. [1]. Фторид скандия помимо основного применения в виде сырья для металлотермического получения металлического скандия используют при создании новых материалов [2], в том числе в виде наночастиц [3]. Одним из способов получения фторида скандия является термическое разложение комплексных фтороскандатов аммония, которое позволяет получить продукт с низким содержанием кислорода.

Анализ публикаций, посвященных изучению свойств фтороскандатов аммония, свидетельствует о том, что имеющаяся информация относится в основном к твердофазному состоянию. При изучении безводной системы  $\text{NH}_4\text{F--ScF}_3$  в [4–6] и в [7] в водном растворе установлено существование пяти соединений, характеристики которых приведены в табл. 1.

ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ И МЕТОДЫ  
ИССЛЕДОВАНИЯ

В представленной работе изучено равновесие между  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  и раствором  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  при температурах 18 и 90°С. Исследование проводили, помещая навеску соли  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  в раствор гидрофторида аммония при перемешивании. Синтез гексафтороскандата аммония осуществляли по уравнению



Использовали фторид скандия, полученный растворением оксида скандия квалификации

ОС-99.0 в горячей плавиковой кислоте марки “ч”; нерастворимый остаток отделяли фильтрованием горячего раствора. После охлаждения выпавший осадок отделяли от раствора фильтрованием, промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 90–95°С до постоянного веса.

Для получения гексафтороскандата аммония навеску фторида скандия помещали в горячий 30%-ный раствор  $\text{NH}_4\text{F}$ , нагревали до температуры 90–95°С и выдерживали при перемешивании 30 мин, затем отделяли нерастворимый остаток от горячего раствора фильтрованием. Выпавший после охлаждения раствора мелкокристаллический осадок  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  отделяли фильтрованием и сушили в сушильном шкафу при температуре 90°С.

Изучение равновесия в системе проводили, помещая навеску  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  массой 0.5 г в термостатируемую фторопластовую ячейку с 50 мл раствора  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  заданной концентрации, и выдерживали при перемешивании до достижения равновесия. Концентрацию Sc(III) в растворах определяли эмиссионно-спектральным методом индукционно связанной плазмы на приборе Labtam V-310 Plasma Spectrometer, Model 300 Perkin Elmer AA Spectrometer. Концентрацию ионов  $\text{F}^-$  в растворах определяли с помощью прибора рН-метр/иономер АНИОН-410 и ионоселективного электрода ЭЛИС-131 F.

Наступление равновесия фиксировали по постоянству концентрации скандия в растворе. По окончании опыта раствор отделяли от донной фазы фильтрованием, осадок не промывали. Фазовый состав осадка определяли с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА), относительная ошибка в определении долей фаз составляла 5%.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики соединений в системе  $\text{NH}_4\text{F}-\text{ScF}_3$ 

Соединение	Сингония, пространственная группа, число формульных единиц	Параметры решетки, нм	$D_x$ , г/см <sup>3</sup>		Литература
			Экспериментальная	Расчетная	
$\text{NH}_4\text{ScF}_4$	Тетрагональная, $P4/mmm$ , $Z = 1$	$a = 0.406$ $c = 0.667$	$2.10 \pm 0.05$	2.13	[4]
	Орторомбическая, $Amta$ , $Z = 4$	$a = 0.7918$ $b = 0.4051$ $c = 1.3455$			[5]
	Орторомбическая, $Pmcn$ , $Z = 8$	$a = 0.7862$ $b = 0.8088$ $c = 1.3503$			2.15
$(\text{NH}_4)_5\text{Sc}_3\text{F}_{14}$	Тетрагональная (хиолит), $P4/mnc$ , $Z = 2$	$a = 0.7934$ $c = 1.2800$	$2.00 \pm 0.05$	2.02	[4, 5]
$\text{NH}_4\text{Sc}_3\text{F}_{10}$	Орторомбическая, $P2_212$ , $Z = 2$	$a = 0.7590$ $b = 0.8093$ $c = 0.6810$	$2.68 \pm 0.05$	2.72	[5]
$(\text{NH}_4)_2\text{Sc}_3\text{F}_{11}$	Орторомбическая, $Bmnm$ или $B222$ , или $Bm2m$ , $Z = 2$	$a = 1.8556$ $b = 0.4022$ $c = 1.8787$	$2.50 \pm 0.05$	2.56	[5]
	Орторомбическая, $Cmmm$ , $Z = 2$	$a = 1.8501$ $b = 0.6613$ $c = 0.4025$			2.56
$\alpha\text{-(NH}_4)_3\text{ScF}_6$	Кубическая, $Fm3m$ , $Z = 4$	$a = 0.926$	1.73	1.78	[5, 8]
$\beta\text{-(NH}_4)_3\text{ScF}_6$	Тетрагональная, $P4/mnc$ , $Z = 2$	$a = 0.6488$ $c = 0.9450$		1.78	[6, 8]
	Моноклинная, $P2_1/n$ , $Z = 2$	$a = 0.6500$ $b = 0.6514$ $c = 0.9490$ $\beta = 90.40^\circ$		1.76	[5, 9]

Для определения элементного состава неизвестной фазы использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) QUANTA 200 3D с приставкой для элементного анализа микрообъемов образцов. Для повышения точности анализа предварительно проводили калибровку прибора по образцу с известным и близким химическим составом, в качестве которого бралась фаза  $\beta\text{-(NH}_4)_3\text{ScF}_6$ .

Плотность порошка неизвестной фазы определяли на гелиевом пикнометре AccuPyc 1340 фирмы Micromeritics.

Для изучения кристаллической структуры фаз применяли РСА. Съемка практически однофазного поликристаллического образца выполнялась на дифрактометре ДРОН-4.0 с использованием монохроматизированного  $\text{CoK}$ -излучения. Для интерпретации дифракционного спектра использовался пакет программ [10]; решение кристаллической структуры и уточнение координат

атомов проводили с применением программы Topas фирмы Bruker [11].

Для определения позиций атомов водорода выполнялась съемка нейтронограммы на многодетекторном дифрактометре “ДИСК” [12], установленном на реакторе ИР-8 НИЦ “Курчатовский институт”. Мощность реактора 4 МВт. Длина волны нейтронов составляла 0.1668 нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис. 1 представлен мелкокристаллический осадок фазы  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ . Размер ее частиц составлял 20–30 мкм для крупной фракции и 2–3 мкм для мелкой. Рентгенограмма полученного соединения  $\beta\text{-(NH}_4)_3\text{ScF}_6$  показана на рис. 2. Фаза имеет моноклинную решетку с периодами:  $a = 0.6465$ ,  $b = 0.6477$ ,  $c = 1.1382$  нм и  $\beta = 124.16^\circ$  (периоды даны для пр. гр.  $P2_1/c$ ).

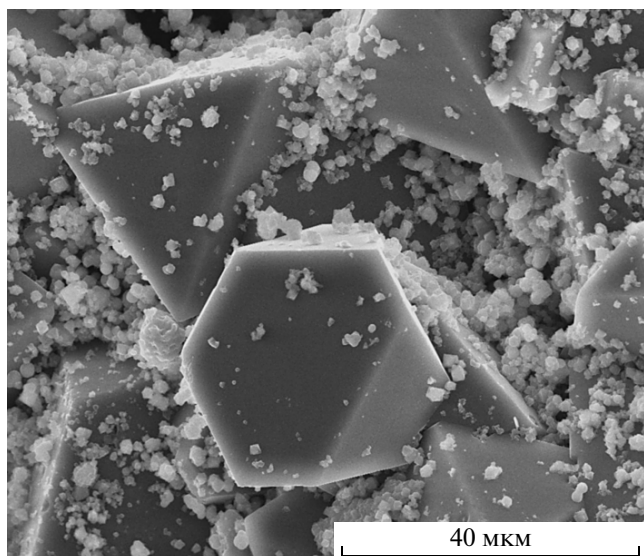


Рис. 1. СЭМ-изображение гексафтороскандата аммония.

Эксперимент по изучению равновесия, которое достигается за 2.5–3 ч, проводили с использованием 0.05–3.5 М раствора гидрофторида аммония. Результаты эксперимента приведены в табл. 2.

Результаты анализа твердых фаз, находящихся в равновесии с раствором свидетельствуют, что при температуре 18°C и концентрации фторид-иона в растворе  $\leq 1.06$  моль  $\text{л}^{-1}$  процесс растворения протекает с образованием кристаллической фазы, характеристики которой в литературе отсутствуют (СЭМ-изображение приведено на рис. 3, средний размер частиц составлял 2–3 мкм, рентгенограмма дана на рис. 4); при более высокой концентрации фторид-иона донная фаза представлена гексафтороскандатом аммония. При температуре 90°C и концентрации  $\text{F}^-$  менее 2 моль  $\text{л}^{-1}$  твердой фазой является  $\text{NH}_4\text{ScF}_4$ , далее с ростом содержания фторид-иона в растворе появляется  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ , в интервале концентраций  $\text{F}^-$  2.92–3.0 моль  $\text{л}^{-1}$  – та же неизвестная фаза, при более высоких концентрациях фторид-иона в донной фазе обнаружен осадок исходного соединения.

По данным элементного анализа неизвестная фаза содержит, ат. %: 12.8 Sc, 23.9 N и 63.3 F. Таким образом, фаза может иметь состав  $(\text{NH}_4)_5\text{Sc}_3\text{F}_{14}$ . Расчетная плотность фазы при таком составе – 1.977  $\text{г}/\text{см}^3$ , а с учетом второй фазы в образце его плотность должна составлять 1.955  $\text{г}/\text{см}^3$  (при содержании второй фазы ~10 об. %). Измеренная плотность образца близка к полученному значению и составляет  $1.9235 \pm 0.0044$   $\text{г}/\text{см}^3$ .

Индексирование спектра, представленного на рис. 4, показало, что фаза имеет тетрагональную решетку с периодами  $a = 0.80843$ ,  $c = 2.5177$  нм.

Возможные пр. гр.  $I4_1/a$  (№ 88),  $I4_1/amd$  (№ 141). Так как наименьший  $R$ -фактор (6.62%) был достигнут для пр. гр.  $I4_1/a$ , то окончательное решение приводится для нее.

Сравнение относительных интенсивностей отражений при наклоне образца на угол 45° с интенсивностями при съемке без наклона (рис. 4) показало, что в порошковом образце имелась слабая аксиальная текстура с осью [001]. Поэтому

Таблица 2. Данные эксперимента по изучению равновесия в системе  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ – $\text{NH}_4\text{HF}_2$ – $\text{H}_2\text{O}$

Концентрация $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , М	$T$ , °C	$\text{F}^-$ , М	Состав осадка по данным рентгенофазового анализа
0.05	18	0.38	неизвестная фаза
	90	0.80	не определяли
0.1	18	0.46	неизвестная фаза
	90	1.06	$\text{NH}_4\text{ScF}_4^*$
0.2	18	0.62	неизвестная фаза
	90	1.24	не определяли
0.25	18	0.78	неизвестная фаза
	90	1.36	$\text{NH}_4\text{ScF}_4$
0.3	18	0.84	неизвестная фаза
	90	1.60	не определяли
0.4	18	0.98	неизвестная фаза
	90	1.90	не определяли
0.5	18	1.06	неизвестная фаза
	90	2.00	$\text{NH}_4\text{ScF}_4$ , ~8 % $\beta$ - $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6^{**}$
1.0	18	1.92	$\beta$ - $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ , ~3% $\text{NH}_4\text{ScF}_4$
	90	2.92	$\beta$ - $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ , ~45% неизвестная фаза, ~3% $\text{NH}_4\text{ScF}_4$
1.5	18	3.10	$\beta$ - $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ , ~2% $\text{NH}_4\text{ScF}_4$
	90	3.46	$\beta$ - $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ , ~45% неизвестная фаза, ~4% $\text{NH}_4\text{ScF}_4$
2.5	18	8.24	не определяли
	90	4.60	не определяли
3.5	18	19.80	$\beta$ - $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$
	90	5.30	$\beta$ - $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$

\* Здесь и далее образуется фаза  $\text{NH}_4\text{ScF}_4$  с пр. гр.  $Pm\bar{c}n$ ,  $Z = 8$ .

\*\* Здесь и далее фаза  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  имеет моноклинную решетку.

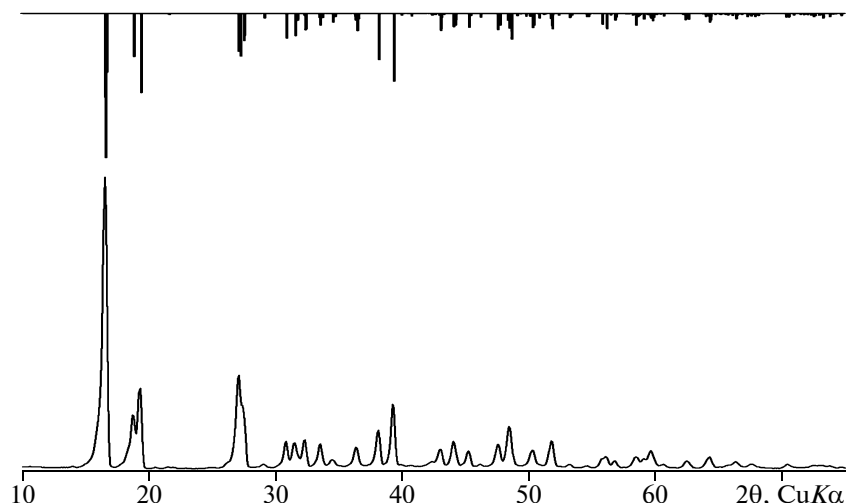


Рис. 2. Рентгенограмма соединения  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ .

при уточнении координат атомов проводилась оптимизация дополнительного параметра, учитывающего текстуру. Полусная плотность для отражений типа (00L) получилась равной 1.02. Координаты атомов для фазы  $(\text{NH}_4)_5\text{Sc}_3\text{F}_{14}$  представлены в табл. 3.

Элементарная ячейка фазы  $(\text{NH}_4)_5\text{Sc}_3\text{F}_{14}$  показана на рис. 5. Все атомы скандия располагаются в центре почти правильных октаэдров из атомов фтора. При этом атомы Sc1 занимают центры октаэдров, у которых ось 4-го порядка практически совпадает с трансляциями **a** и **b**, а атомы Sc2 расположены в центрах октаэдров с осью 4-го поряд-

ка, параллельной трансляции **c**. Длины межатомных связей приводятся в табл. 4.

Таким образом, предложен синтез и установлена кристаллическая структура соединения  $(\text{NH}_4)_5\text{Sc}_3\text{F}_{14}$ , отличного от ранее известной модификации. Несоответствие фаз, одна из которых (известная) получена в твердом состоянии, а вто-

Таблица 3. Координаты атомов по правильным системам точек

Тип позиции	Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
8( <i>e</i> )	Sc1	0.0000	0.0000	0.2511(3)
4( <i>a</i> )	Sc2	0.0000	0.0000	0.0000
4( <i>b</i> )	N1	0.0000	0.0000	0.5000
16( <i>f</i> )	N2	0.2398(19)	0.2602(54)	0.1202(13)
16( <i>f</i> )	F1	-0.0245(43)	0.1718(14)	0.6945(5)
16( <i>f</i> )	F2	0.0009(36)	0.1763(14)	0.8011(4)
16( <i>f</i> )	F3	-0.0076(33)	0.2494(12)	-0.0034(6)
8( <i>e</i> )	F4	0.0000	0.0000	0.0787(5)
16( <i>f</i> )	H1	0.0163(43)	0.8949(29)	0.5241(10)
16( <i>f</i> )	H2	0.7845(49)	0.6555(44)	0.3977(14)
16( <i>f</i> )	H3	0.6954(35)	0.8238(49)	0.3977(15)
16( <i>f</i> )	H4	0.8241(50)	0.7842(42)	0.3429(14)
16( <i>f</i> )	H5	0.6558(48)	0.6951(42)	0.3429(13)

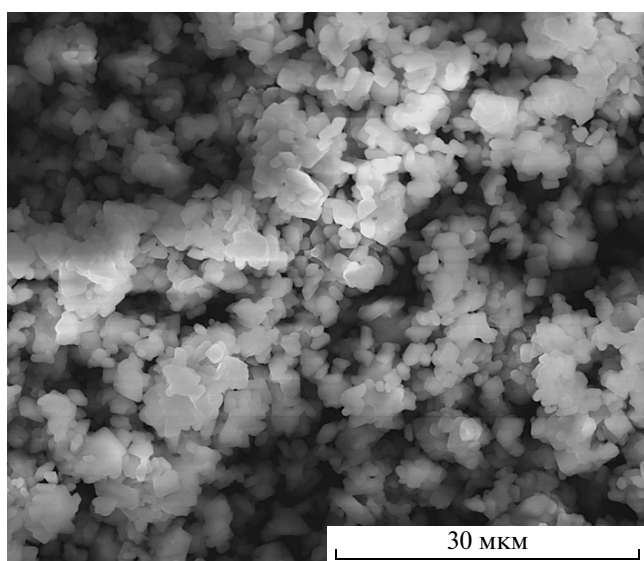


Рис. 3. СЭМ-изображение порошка новой фазы.

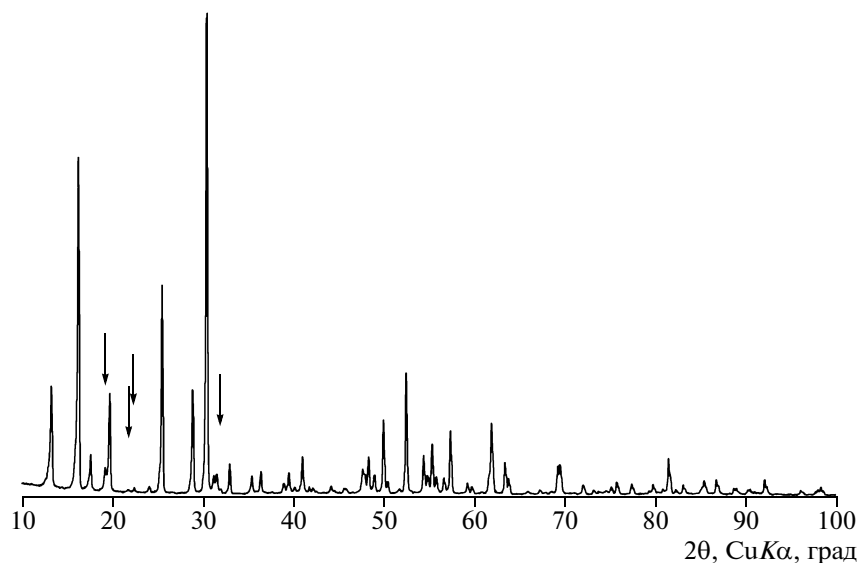


Рис. 4. Дифракционный спектр практически однофазного образца с основной фазой  $(\text{NH}_4)_5\text{Sc}_3\text{F}_{14}$ . Стрелками отмечены отражения примесной фазы  $\beta\text{-(NH}_4)_3\text{ScF}_6$ .

рая выделена из раствора, связано, возможно, с неравновесностью системы в условиях экспериментов. По этой причине при формировании твердых фаз в растворах часто имеет место изменение формы частиц и параметров элементарной ячейки, а также ряд других эффектов.

Таблица 4. Длины связей в фазе  $(\text{NH}_4)_5\text{Sc}_3\text{F}_{14}$ , Å

Sc1	F2	$1.939(12) \times 2$	F1	H3	2.02(5)	
	F1	$1.961(14) \times 2$		F2	2.692(16)	
	F3	$2.028(10) \times 2$		F1	2.807(17)	
Sc2	F4	$1.981(13) \times 2$	H5	H5	2.82(4)	
	F3	$2.019(10) \times 4$		H3	2.84(4)	
N1	H1	$1.05(2) \times 4$	F2	F3	2.97(3)	
	F2	$2.916(11) \times 4$		H5	1.64(5)	
	F1	$3.005(12) \times 4$		H2	2.18(5)	
N2	H5	1.03(5)	F3	H1	2.59(3)	
	H4	1.03(5)		H1	2.72(3)	
	H3	1.04(5)		F3	2.81(3)	
	H2	1.04(4)		F2	2.851(16)	
	F1	2.60(4)		F3	2.86(3)	
	F2	2.65(4)		H4	2.65(4)	
	F2	2.94(4)		F4	2.768(15)	
	F1	3.02(4)		F4	2.888(16)	
	F4	3.03(3)		F4	H2	$2.69(4) \times 2$
	F4	3.04(4)			H4	$2.73(3) \times 2$
F1	H4	1.81(4)	H2	H2	$2.76(4) \times 2$	
	H1	2.00(3)		H5	$2.82(4) \times 2$	

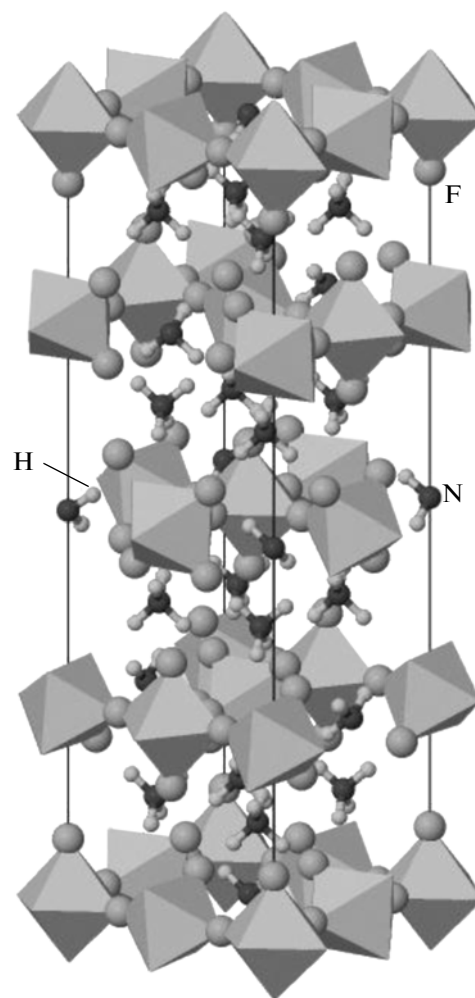


Рис. 5. Элементарная ячейка фазы  $(\text{NH}_4)_5\text{Sc}_3\text{F}_{14}$ . Атомы скандия расположены в центре октаэдров из атомов фтора.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено равновесие в системе  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ – $\text{NH}_4\text{HF}_2$ – $\text{H}_2\text{O}$  в интервале концентраций раствора гидрофторида аммония 0.05–3.5 моль/л при температуре 18 и 90°C. Установлено, что в твердой фазе кроме соединений  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  и  $\text{NH}_4\text{ScF}_4$  в диапазоне концентраций фторид-иона в растворе  $\leq 1.06$  моль/л при 18°C и 2.92–3.01 моль/л при 90°C образуется ранее неизвестная фаза  $(\text{NH}_4)_5\text{Sc}_3\text{F}_{14}$ .

Установлено, что новая фаза имеет тетрагональную решетку (пр. гр.  $I4_1/a$ ) с периодами  $a = 0.80843$ ,  $c = 2.5177$  нм и определены координаты атомов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Functionalized Inorganic Fluorides: Synthesis, Characterization and Properties of Nanostructured Solids / Ed. Tressaud A. New York: Wiley-VCH, 2010. 614 p.
2. Chen W.Li, Xiaoli Tang, Munoz J.A. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. P. 195504.
3. Murin I.V., Tolstoy V.P., Zhuchkov B.S. // Solid State Ionics. 1997. V. 101–103. P. 65.
4. Hajek B. // Z. Chem. 1963. B. 3. S. 194.
5. Champarnaud-Mesjard J., Frit B. // J. Less-Common Metal. 1991. V. 167. P. 319.
6. Михайлов М.А., Эпов Д.Г., Сергиенко В.И. и др. // Журн. неорганической химии. 1973. Т. 18. № 6. С. 1508.
7. Stephens N.F., Lightfoot P. // Solid State Sci. 2006. V. 8. P. 197.
8. Bode V.H., Voss E. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1957. B. 290. S. 1.
9. Boehmer N., Meyer G. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2001. B. 627. S. 1248.
10. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. // МИТОМ. 2000. № 8. С. 16.
11. <http://www.bruker-axs.com/topas.html>
12. Glazkov V.P., Naumov I.V., Somenkov V.A., Shilshstein S.Sh. // Nucl. Instrum. Methods. A. 1988. V. 264. P. 367.