

**ТРИФТОРИДЫ ЛАНТАНА И ЛАНТАНОИДОВ: ЛАНТАНОИДНОЕ СЖАТИЕ  
И ОБЪЕМ ИОНА ФТОРА**© 2020 г. Б. П. Соболев<sup>1,\*</sup><sup>1</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

\* E-mail: sobolevb@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.04.2019 г.

После доработки 03.04.2019 г.

Принята к публикации 17.06.2019 г.

Лантаноидное сжатие лантана и 14 лантаноидов (*Ln*), вызывающее уменьшение на ~15% (к меньшему) ионных радиусов  $R^{3+}$  с ростом атомного номера элемента  $Z$ , — способ достижения плотной упаковки ионов  $F^{1-}$  в трифторидах тяжелых *4f*-элементов Периодической системы элементов. Оценена эффективность лантаноидного (*Ln*) и актиноидного (*An*) сжатия для получения кристаллов неорганических фторидов с минимальным объемом элементарной ячейки на один фтор-ион ( $V_F$ ). Для  $AnF_3$  ( $An = Ac-Am$ ) с ростом  $Z$  от 89 до 95 величина  $V_F$  понижается с ~20 до ~17.4 Å<sup>3</sup>. Недоступность тяжелых *An* делает эту величину окончательной. Плотнейшей упаковки фтор-иона во фторидах, используя эффекты лантаноидного и актиноидного сжатия и увеличения валентности катиона, достичь не удалось. Фториды  $LnF_3$  (структурный тип  $\beta-YF_3$ ) конца ряда от  $ErF_3$  (15.86 Å<sup>3</sup>) до  $LuF_3$  (15.48 Å<sup>3</sup>) ближе всего к плотнейшей упаковке анионов. Последняя величина  $V_F$  минимальна для всех изученных  $LnF_3$  и фторидов актиноидов (простых и комплексных) и близка к насыщению. Ей отвечает оценочное значение ионного радиуса фтор-иона 1.246 Å.

DOI: 10.31857/S0023476120020228

**ВВЕДЕНИЕ**

Атомные и ионные радиусы  $R$  и  $R^{3+}$  в семействе редкоземельных элементов (**РЗЭ** —  $R$ ) растут с ростом атомного номера элемента  $Z$  при переходе по III группе от <sup>21</sup>Sc к <sup>39</sup>Y и <sup>57</sup>La. Эта общая закономерность Периодической системы впервые нарушается у *Ln*. У следующего за лантаном церия начинается заполнение *4f*-подоболочки. Более сильное взаимодействие электронов *4f*-подоболочки с ядром порождает обратную зависимость радиусов  $R$  и  $R^{3+}$  — уменьшение с ростом  $Z$ . Этот эффект V.M. Goldschmidt (1925) назвал “лантаноидным сжатием”. Лантаноидное сжатие атомов и ионов 14 лантаноидов (и актиноидное сжатие родственного семейства 14 *An*) является одним из фундаментальных явлений, определяющих изменения свойств и кристаллохимию соединений семейств *4f*- и *5f*-элементов.

Эффект сжатия ионных радиусов *4f*- и *5f*-элементов в неорганических фторидах с ионным характером химической связи и простой химической формулой давно представлял фундаментальный кристаллохимический интерес. Он выражался в поиске гомологического ряда соеди-

нений *Ln* или *An*, в которых при росте атомного номера элемента  $Z$  и лантаноидном (*4f*-элементы) или актиноидном (*5f*-элементы) сжатии достигается независимость параметров элементарной ячейки соединения от размера катиона (*Ln* или *An* соответственно). Это будет означать касание ионов фтора, по которому можно определить занимаемый одним  $F^{1-}$  объем  $V_F$ . При низкой поляризуемости  $F^{1-}$  и его сферичности из объема  $V_F$  можно независимо оценить ионный радиус фтора. Полагается, что  $V_F$  для фторидов лантаноидов и актиноидов близок или одинаков. Ранее был изучен эффект только актиноидного сжатия, не приводящий к плотнейшей упаковке фтор-ионов.

Задача определения размеров анионов имеет исторические прецеденты, не все из которых завершились успешно. Проблема нахождения размера хотя бы одного иона, чтобы рассчитать размер другого, образующего с первым химическое соединение, уходит корнями в историю выработки систем ионных радиусов. Для обоснованного деления межатомного расстояния “катион—анион” (абсолютной величины из структурного ана-

лиза) надо определить независимым методом размеры одного из них.

В 20-х гг. прошлого столетия А. Ланде предположил, что в кристаллах с “мелкими” катионами и крупными анионами, начиная с некоторого размера аниона  $A$ , между ними возникает контакт, и размер катиона перестает влиять на период элементарной ячейки соединения. Объем, приходящийся на один анион в гомологическом ряду соединений (с одинаковой формулой  $R_m A_n$ ), становится постоянным. Он определяется расстоянием “анион–анион”, из которого вычисляется размер аниона. Предположение подтверждено на изоструктурных NaCl рядах оксидов, сульфидов и селенидов Mg и Mn. Это направление поиска плотной анионной упаковки для крупных анионов завершилось успехом.

Для самого мелкого аниона, каким является  $F^{1-}$ , решение аналогичной задачи сложнее. При фиксированном анионе надо подобрать самые “мелкие” катионы в Периодической системе, образующие фториды. Полагали, что чем выше атомный номер  $Z$ , тем меньше размер его высокозарядного катиона [1]. Это предположение направило поиск плотноупакованных по фтору соединений на фториды  $An$ . Поиск определялся прогрессом получения  $5f$ -элементов –  $An = {}^{89}\text{Ac}$ ,  ${}^{90}\text{Th}$ ,  ${}^{91}\text{Pa}$ ,  ${}^{92}\text{U}$  и трансурановых элементов до луренсия  ${}^{71}\text{Lr}$ . Однако тяжелые  $5f$ -элементы (Bk, Cf, Es, Md, No, Fm, Lr) получены в виде короткоживущих радиоактивных изотопов в очень малых количествах и мало изучены. Для легких  $An$  поиск предпринят в конце 50-ых [2]. Он положительно результата не дал, в том числе, из-за недоступности фторидов тяжелых  $An$ .

Параллельно с этим направлением проверялось увеличение валентности катионов выше  $3+$ . Оно не учитывало изменения характера химической связи и оказалось неэффективным.

Семейство  $Ln$  принадлежит к побочной подгруппе III группы 6 периода Периодической системы элементов, как и семейство актиноидов, располагающееся в 7 периоде. Изменение радиусов  $r_R$  ионов РЗЭ по ряду меняет знак с положительного (рост  $r_R$  при  ${}^{21}\text{Sc} \rightarrow {}^{39}\text{Y} \rightarrow {}^{57}\text{La}$  по III группе) на отрицательный (лантаноидное сжатие по 6 периоду от  ${}^{57}\text{La} \rightarrow {}^{71}\text{Lu}$ ). Преимущество  $Ln$  перед  $An$  в полной доступности  $LnF_3$  для всего ряда, кроме  $\text{PmF}_3$ . Сейчас его производство налажено и определены температура плавления, тип структуры и параметры элементарной ячейки.

Эффект лантаноидного сжатия уменьшает размеры  $Ln$  и позволяет использовать рост  $Z$  до крайнего члена семейства –  ${}^{71}\text{Lu}$ . Это может привести к плотной фторной упаковке с катионами в пустотах.

Сравнение лантаноидного и актиноидного сжатия в достижении минимальных  $V_F$  во фторидах  $4f$ - и легких  $5f$ -элементов проводится вперевые.

Цель исследования – оценка возможности лантаноидного сжатия РЗЭ для достижения минимального объема элементарной ячейки  $V_F$  на один фтор-ион в кристаллах  $RF_3$  и сравнение с изученным ранее с этой целью эффектом актиноидного сжатия в простых и комплексных фторидах легких  $An$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Ионные радиусы  $R^{3+}$  во фторидах РЗЭ.* Для оценки эффекта лантаноидного сжатия надо выбрать систему ионных радиусов катионов РЗЭ. Подавляющее большинство систем имеют точность  $\pm 0.01$  Å. С этой точки зрения системы Гольдшмидта (1926), Захариасена (1931), Кордеса (1940), Аренса (1952), Бокия (1954) и другие непригодны для анализа свойств РЗЭ и их соединений. При изменении  $Z$  РЗЭ на единицу  $r_R$  меняется в среднем на  $\Delta r_R \sim 0.014$  Å. В абсолютной шкале сомнителен и второй знак, но для анализа свойств РЗЭ по ряду нужна система относительных радиусов до  $\pm 0.001$  Å.

Для прецизионного анализа лантаноидного сжатия наиболее пригодна «специализированная» система радиусов  $R^{3+}$  в  $RF_3$  для КЧ 9 по [3], рассчитанных из высокоточных ( $\pm 0.0005$  Å) измерений параметров решеток  $RF_3$  структурных типов  $\text{LaF}_3$  и  $\beta\text{-YF}_3$ . В этой системе лантаноидное сжатие монотонно уменьшает  $r_R$  на 15% (к меньшему) при росте  $Z$  от 57 до 71 в отличие от других систем, не обнаруживая “гадолиниевого” скачка (вклада).

Однако для сравнения лантаноидного и актиноидного сжатия требуется универсальная система “эффективных” ионных радиусов [4], в которой есть ионные радиусы актиноидов. Для РЗЭ эта система использовала их радиусы [3], к которым сделаны поправки:  $+0.030$  Å для ионов  $\text{La}^{3+}$ – $\text{Nd}^{3+}$  с КЧ 9 и  $+0.025$  Å для остальных РЗЭ с КЧ 9. Поправки обеспечивали универсализацию системы. Последствия поправок видны на рис. 1. Кривая 1 по [3] монотонна на всем интервале  $\text{La}$ – $\text{Lu}$ , показывая изменение  $r_R$  (КЧ 9) с ростом  $Z$ . Кривая 2 по [4] (КЧ 9) с поправками, разными для разных групп РЗЭ. Пунктирная вертикаль разделяет поправки для цериевой ( $+0.030$ ) и иттриевой ( $+0.025$ ) подгрупп РЗЭ, порождающие излом между Nd и Pm.

Кривая 3 рис. 1 дает ионные радиусы легких актиноидов от  ${}^{89}\text{Ac}$  до  ${}^{95}\text{Am}$  для состояния  $3+$  и КЧ 6 по [4]. Эти элементы имеют наиболее долгоживущие изотопы, и их свойства изучены лучше.

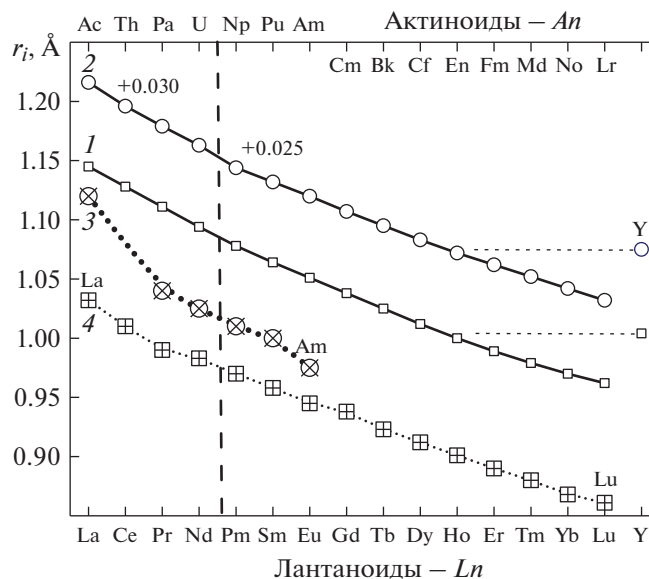


Рис. 1. Изменение ионных радиусов по рядам: лантаноидов (кривая 1 по [3], КЧ 9; кривая 2 – те же данные с поправками [4], КЧ 9; кривая 4 – по [4], КЧ 6; актиноидов (кривая 3 по [4], КЧ 6).

Все эти  $AnF_3$  имеют тип  $LaF_3$ , и КЧ 6 не соответствует структурным данным. Для сравнения их с  $Ln$  пришлось использовать радиусы для  $Ln$  по [4] также для КЧ 6, кривая 4. Кривые 3 и 4 показывают, что лантаноидное сжатие приводит к более низким значениям ионных радиусов катионов  $R^{3+}$  (при сопоставимых КЧ). К сравнению лантаноидного и актиноидного сжатия вернемся ниже.

**Лантаноидное сжатие в трифторидах РЗЭ.** Лантаноидное сжатие проявляется в уменьшении радиуса  $r_R$  катиона  $R^{3+}$  по ряду РЗЭ. Соответственно, уменьшаются формульный объем  $V_{form}$  и объем  $V_F$ , приходящийся на один ион. Абсолютные величины влияния одного электрона на размер иона различны на участках  $^{39}Y^{3+} - ^{57}La^{3+}$  (переход по группе,  $\Delta Z = 18$ ) и  $^{57}La^{3+} - ^{71}Lu^{3+}$  (переход внутри 6 периода,  $\Delta Z = 14$ ).

При переходе по III группе прирост ионного радиуса 1.050–1.186 Å дает ~0.008 Å на одну атомную единицу. Лантаноидное сжатие  $R^{3+}$  уменьшает  $r_R$  по 6 периоду для 15 РЗЭ от  $La^{3+}$  до  $Lu^{3+}$  от 1.186 до 1.007 Å (радиусы по [3] для КЧ 9), что отвечает ~0.013 Å на одну атомную единицу. Количественно различие в ~2 раза усугубляется принципиально – изменением знака. Его связывают с различием между этими двумя участками Периодической системы элементов ( $Z = 39-57$  и  $57-71$ ) в принадлежности электронов к внешним оболочкам на первом и “глубинной” 4f-подоболочке на втором. Лантаноидное сжатие велико, и размеры ионов тяжелых РЗЭ (Er–Lu) меньше, чем  $Y^{3+}$  с более низким (на 29 единиц) зарядом ядра. По

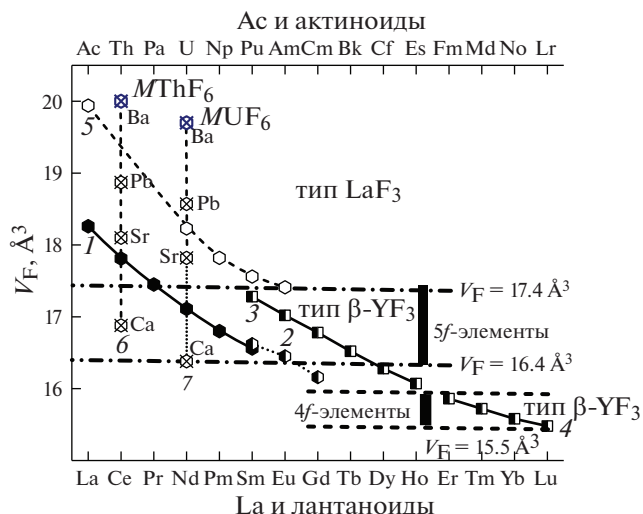


Рис. 2. Изменение  $V_F$  на один  $F^{1-}$  при лантаноидном (1 –  $LnF_3$  тип  $LaF_3$  ( $R = La - Sm$ ) по [3], 2 – по [6], 3, 4 –  $LnF_3$  тип  $\beta-YF_3$  ( $R = Sm - Lu$ ) по [3]) и актиноидном сжатии (5 –  $AnF_3$  тип  $LaF_3$  ( $An = Ac - Am$ ), 6 –  $MThF_6$  ( $M = Ca, Sr, Pb, Ba$ ) тип  $LaF_3$ , 7 –  $MUF_6$  тип  $LaF_3$  по [2, 7]).

свойствам  $YF_3$  располагается во второй половине ряда  $LnF_3$ .

**Объем иона  $F^{1-}$  ( $V_F$ ) в трифторидах лантаноидов.** В [5] при анализе внутренней периодичности фазовых превращений в трифторидах иттрия, лантана и лантаноидов ( $RF_3$ ) впервые приведены изменения формульного объема  $V_{form}$  по всему ряду  $RF_3$  ( $R = Y, La, Ln$ , включая Pm) для структурных типов  $LaF_3$  и  $\beta-YF_3$  по [3, 6]. Их  $V_{form}$  состоит из вклада объема катионов (меняется по ряду РЗЭ, определяется лантаноидным сжатием), анионного вклада (постулируется одинаковым для всех  $LnF_3$ ) и вклада плотности структурной упаковки (может быть периодичным и разным для разных структур).

Интересен постоянный вклад – объем элементарной ячейки  $V_F$ , приходящийся на один ион фтора, рис. 2. Для решения задачи о плотнейшей упаковке фтор-ионов в  $RF_3$  надо найти трифторид, у которого  $V_F$  становится минимальным и остается постоянным при дальнейшем росте  $Z$ . Это выявит контакт анионов в структуре фторида. Из минимального  $V_F$  оценивается ионный радиус  $F^{1-}$  как радиус сферы, вписанной в куб с ребром  $V_F$ . Обоснование величины радиуса  $F^{1-}$  требует отдельного рассмотрения.

Информация об изменении  $V_F$  по обоим рядам фторидов семейств 4f- (нижняя шкала) и 5f-элементов (верхняя шкала) содержится на рис. 2. Для всех лантаноидов, включая Pm, есть данные по  $V_{form}$  и  $V_F$ . Расчет  $V_F$  всех  $RF_3$  (кривые 1–4 рис. 2)

сделан по  $V_{form}$  из параметров решетки. Для  $RF_3$  типа  $LaF_3$  ( $R = {}^{57}La-{}^{62}Sm$ ) кривая 1 рассчитана по [3]. Значение  $V_F$  для  $\alpha$ - $PmF_3$ , полученное из параметров решетки по [8], хорошо ложится на кривую 1.

Кривая 2 получена [6] для тисонитовых диморфных  $\alpha$ - $RF_3$  ( $R = Sm-Gd$ ) экстраполяцией на  $RF_3$  зависимостей параметров решетки от содержания  $MF_2$  закаливающихся фаз  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  ( $M = Ca, Sr$ ).

**Выводы.** Из изменения  $V_F$  по ряду лантаноидов (рис. 2) следует: эффект лантаноидного сжатия для  $RF_3$  изучен полностью; он приводит к существованию кристаллов  $\beta$ - $LuF_3$  с  $V_F = 15.48 \text{ \AA}^3$ , близким к плотнейшему; лантаноидное сжатие отчетливо на обоих участках ряда  $RF_3$  со структурами типов  $LaF_3$  ( $R = La-Gd$ ) и  $\beta$ - $YF_3$  ( $R = Sm-Lu$ ); в уменьшение  $V_F$  за счет лантаноидного сжатия дополнительный вклад к катионному вносит полиморфный переход от типа  $LaF_3$  к типу  $\beta$ - $YF_3$  с  $\Delta V_F$  в среднем +4.2% (к меньшему); величины  $V_F$  для  $RF_3$  от  $ErF_3$  ( $15.86 \text{ \AA}^3$ ) до  $LuF_3$  ( $15.48 \text{ \AA}^3$ ) близки к насыщению; этот интервал  $V_F$  минимален для  $LnF_3$ . На рис. 2 он обозначен двойной вертикалью и надписью “4f-элементы”.

**Актиноидное сжатие в простых и комплексных фторидах  $An$ .** Семейство 5f-элементов – актиноидов – начинается с родоначальника  $Ac$ , после которого с  $Th$  идет заполнение 5f-подуровня. Для  $An$  эффект актиноидного сжатия аналогичен сжатию у 4f-элементов ( ${}^{58}Ce-{}^{71}Lu$ ). Актиноидное сжатие уменьшает размеры катионов  $An^{3+}$  с ростом  $Z$ .

Изучение актиноидного сжатия в отличие от лантаноидного ограничено первой половиной ряда  $An$ . Это затрудняет сравнение, так как для легких  $Ln$  и  $An$  химические различия максимальны из-за электронной структуры последних. Для легких  $An$  более устойчивы 6d-орбитали, а для тяжелых – 5f. Для  ${}^{90}Th-{}^{95}Am$  энергия 5f- и 6d-подуровней примерно одинакова, и элементы могут находиться в нескольких состояниях окисления. У тяжелых  $An$  по мере заполнения 5f-уровней электронные конфигурации стабилизируются, и переход 5f-электронов в 6d-состояние становится все более затрудненным. Поэтому  ${}^{97}Bk-{}^{103}Lr$  по свойствам их  $AnF_3$  должны приближаться к  $LnF_3$  со степенью окисления  $Ln^{3+}$ . Однако эти  $AnF_3$  недоступны и только можно полагать их подобие  $LnF_3$ .

Участие в химической связи 5f-электронов у  $An$  начала ряда приводит к высоким валентностям, в частности,  $Th^{4+}$  и  $U^{4+}$ . Это уменьшает их ионный радиус и открывает возможность получения комплексных фторидов, содержащих, как

предполагалось, одни из самых «мелких» катионов –  $An^{4+}$ .

На рис. 2 в отличие от автора [2], использовавшего для анализа изменений  $V_F$  ионные радиусы  $An$  (определены неточно и требуют поправки на КЧ, рис. 1), сравнение объемных изменений в рядах  $LnF_3$  и  $AnF_3$  проводится в абсолютной шкале  $Z$ . Прямое сопоставления этих эффектов не было найдено.

Исследования кристаллохимии 5f-элементов вызваны Манхэттенским проектом. В [2] показана принадлежность  $AcF_3$  и фторидов актиноидов:  $UF_3$ ,  $NpF_3$ ,  $PuF_3$ ,  $AmF_3$  к типу  $LaF_3$  и определены параметры их решетки. На рис. 2 на верхней оси – ряд  $An$  от  ${}^{89}Ac$  до  ${}^{103}Lr$ . Элементы – аналоги двух химических семейств – располагаются друг под другом. Кривая 5 отвечает величинам  $V_F$  трифторидов начала ряда  $An$ . Пропуская фторид  $Th$  (не имеет валентности 3+) и  $Pa$  (3+), она доходит до  $Am$  (3+) включительно [2].

С ростом  $Z$  у  $AnF_3$  ( $An = Ac-Am$ )  $V_F$  заметно понижается на участке ряда с  $\sim 20$  до  $\sim 17.4 \text{ \AA}^3$  и намечается тенденция к насыщению кривой 5 рис. 2. Недоступность тяжелых  $An$  делает эксперимент на рис. 2 по влиянию актиноидного сжатия в  $AnF_3$  на  $V_F$  окончательным. Минимальное для изученных  $AnF_3$  значение  $V_F = 17.41 \text{ \AA}^3$  у  $AmF_3$  на рис. 2 отмечено верхней штрихпунктирной горизонталью. На этом заканчивается направление поиска [2] плотнейшей упаковки  $F^{1-}$  в  $AnF_3$ , которая не получена.

Минимальное значение  $V_F$  для  $AnF_3$  не предельно среди изученных в [2] соединений типа  $LaF_3$ . Получены двойные фториды гомологических рядов  $MThF_6$  ( $M = Ba, Pb, Sr, Ca$ ) и  $MUF_6$  ( $M = Va, Pb, Sr$ ). Пунктирные вертикали 6 и 7 на рис. 2 отвечают изменению их  $V_F$ . Соединение  $CaUF_6$  синтезировано в [7]. Оно также имеет структуру типа  $LaF_3$ . Для всех  $M(Th,U)F_6$  (вертикали 6 и 7), кроме  $Va(Th,U)F_6$ , получены более низкие  $V_F$ , чем для соответствующих простых трифторидов  $AcF_3-AmF_3$  (кривая 6).

Предположение [2] о минимизации объемов катиона с ростом валентности  $An$  подтверждено в [7] и найдено ограничение на понижение  $V_F$  у  $Va(Th,U)F_6$  с крупным катионом  $Va^{2+}$ . Переход к двойным соединениям сопровождается уменьшением среднего радиуса катиона  $(M_{0.5}An_{0.5}^{4+})^{3+}$  и  $V_F$  с падением радиуса  $M^{2+}$  по ряду  $Ba^{2+} \rightarrow Pb^{2+} \rightarrow Sr^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$  от 20 до  $16.38 \text{ \AA}^3$ . Минимальные  $V_F$  среди изученных двойных фторидов с мелкими  $An^{4+}$  для  $CaThF_6$  [2] и  $CaUF_6$  [7] достаточно близки. Однако и для них общий ход зависимости  $V_F$  от ионного радиуса  $M^{2+}$  не имеет выраженного насыщения.

Минимальный  $V_F \sim 16.4 \text{ \AA}^3$  для  $\text{CaUF}_6$  выделен на рис. 2 второй штрихпунктирной горизонталью. До этой величины расширяется поле значений  $V_F$ , полученных в простых и комплексных фторидах  $An$  начала ряда от Ac до Am. Все фазы в этом поле изоструктурны и принадлежат к плотноупакованному типу  $\text{LaF}_3$ . Интервал минимальных  $V_F$  для трифторидов и двойных фторидов актиноидов составляет  $17.4\text{--}16.4 \text{ \AA}^3$ . На рис. 2 он выделен двойной вертикалью и обозначен “5f-элементы”.

**Выводы.** Из [2], рис. 2 для  $AnF_3$  следует: актиноидное сжатие отчетливо на участке первой половины ряда  $An = \text{AcF}_3\text{--AmF}_3$ , доступной для исследования; минимальные  $V_F$  в  $AnF_3$  составляют  $16.4\text{--}17.4 \text{ \AA}^3$  и ниже опубликованного в [1] значения  $18 \text{ \AA}^3$  как предела плотности упаковки  $F^{1-}$  во фторидах; эти  $V_F$  не минимальны для простых и комплексных фторидов  $An$ , поскольку есть более тяжелые, но недоступные  $An$ .

**Лантаноидное и актиноидное сжатие во фторидах.** Имеющиеся данные позволяют сравнить лантаноидное и актиноидное сжатие для фторидов 4f- и части легких 5f-элементов. При формальной идентичности заполнения f-подоболочек, химически роднящей семейства лантаноидов и актиноидов, между ними есть различия. Они проявляются для первых членов каждого ряда и выражаются в участии 5f-электронов некоторых актиноидов в химической связи. Оно порождает различие валентностей и химических свойств аналогов семейств, которое к концу рядов минимизируется.

Не углубляясь в различия, выходящие за рамки сообщения, используем данные по лантаноидному и актиноидному сжатию для сравнения. Неважно, из каких фторидов определены  $V_F$ , важно, чтобы  $V_F$  было минимальным.

Рассмотрим величину  $\Delta V_F$  уменьшения формульных объемов  $V_{form}$  на 1 Z, приведенную на рис. 3. Для первой группы доступных фторидов актиноидов от  $\text{AcF}_3$  до  $\text{NpF}_3$  усредненные изменения  $\Delta V_F$  показаны кривой 1.

На участке ряда  $AnF_3$  ( $An = \text{Ac--Np}$ )  $\Delta V_F$  падает от 0.53 до  $0.21 \text{ \AA}^3$  на 1 Z. Затем на участке  $An = \text{Np--Am}$  падение  $\Delta V_F$  замедляется, приближаясь к  $0.21\text{--}0.15$  на 1 Z. Все изученные  $AnF_3$  ( $An = \text{Ac--Am}$ ) изоструктурны, и морфотропных переходов не содержат. Недоступность оставшихся  $AnF_3$  ( $An = \text{Cf--Lr}$ ) оставляет открытым вопрос о близости лантаноидного и актиноидного сжатия для вторых половин рядов.

Для участка ряда  $RF_3$  ( $R = \text{La--Gd}$ ) типа  $\text{LaF}_3$   $\Delta V_F$  падает от 0.30 до  $0.24 \text{ \AA}^3$  на 1 Z, а для  $RF_3$  ( $R = \text{Sm--Lu}$ ) типа  $\beta\text{-YF}_3$  от  $0.24$  до  $0.13 \text{ \AA}^3$  на 1 Z.

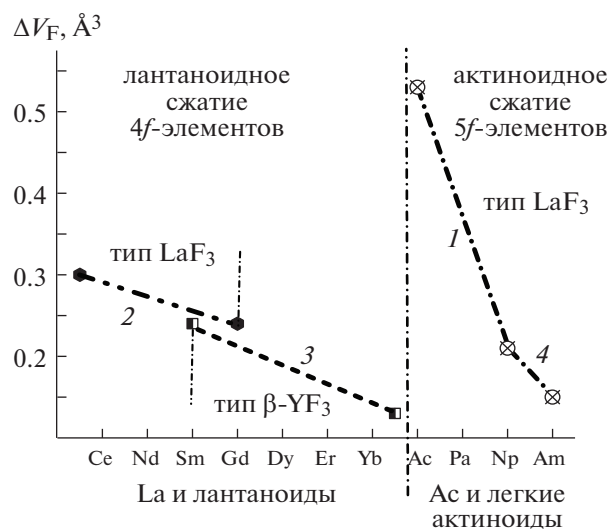


Рис. 3. Изменение объемных эффектов сжатия  $\Delta V_F$  трифторидов на один атомный номер Z по рядам 4f- (лантаноидное) и 5f-элементов (актиноидное).

У фторидов лантаноидов от Sm до Lu на эффект лантаноидного сжатия накладывается скачок  $\Delta V_F$  (кривые 2, 3) при морфотропной смене структуры типа  $\text{LaF}_3$  на тип  $\beta\text{-YF}_3$ . Вклад морфотропии в  $\Delta V_F$  невелик из-за структурного родства типов. Для  $RF_3$  типа  $\beta\text{-YF}_3$  выделяются тяжелые РЗЭ (рис. 2, 3), для которых эффект лантаноидного сжатия близок к насыщению.

Для  $AnF_3$  начала ряда (кривая 1) величина эффекта сжатия  $\Delta V_F$  приблизительно вдвое выше, чем для изоструктурных им  $LnF_3$  начала ряда лантаноидов (La–Gd, кривая 2). Отметим, что на этот же участок ряда актиноидов приходится увеличение ионного радиуса  $An^{3+}$  (кривая 3 на рис. 1). По-видимому, это не случайное совпадение, так как оно коррелирует с различием электронного строения элементов именно этих участков рядов.

Дальнейший поиск соединений с плотнейшей фторной упаковкой среди простых фторидов актиноидов для изучения эффекта актиноидного сжатия следует признать бесперспективным по причине недоступности тяжелых актиноидов и большой разнице  $V_F$   $\text{AmF}_3$  ( $17.41 \text{ \AA}^3$ ) и  $\text{LuF}_3$  ( $15.48 \text{ \AA}^3$ ).

**Выводы.** Сравняя поиск [1, 2] наиболее плотноупакованных по фтору простых и комплексных фторидов актиноидов и полученные в настоящей работе данные по  $LnF_3$ , приходим к выводам: к плотнейшей упаковке  $F^{1-}$  приближаются  $RF_3$  конца ряда (тип  $\beta\text{-YF}_3$ ):  $\text{ErF}_3$ ,  $\text{HoF}_3$ ,  $\text{TmF}_3$ ,  $\text{YbF}_3$ ,  $\text{LuF}_3$  (в порядке уменьшения  $\Delta V_F$ ); на начальных участках рядов  $LnF_3$  и  $AnF_3$  эффект актиноидного сжатия на  $\Delta V_F$  преобладает над лантаноидным,

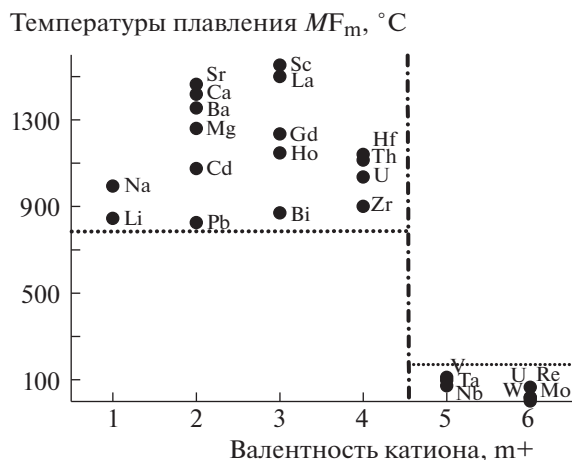


Рис. 4. Изменение температур плавления некоторых фторидов  $MF_m$  в зависимости от валентности катиона  $m+$ .

уравниваясь для начала второй половины обоих рядов.

Ограничения уменьшения размеров катионов во фторидах увеличением их валентности. Рассмотрим еще один путь получения плотнейшей упаковки ионов фтора — уменьшение размера катиона повышением его валентности, предложенный в [1]. Получены и изучены фториды урана с переменной валентностью:  $UF_3$ ,  $UF_4$ ,  $U_4F_9$ ,  $\alpha\text{-}UF_5$ ,  $\beta\text{-}UF_5$ ,  $UF_6$ . Ожидалось, что «мелкие» высокозарядные катионы урана должны располагаться в пустотах структуры, а упаковка анионов стать плотнейшей. Средняя величина  $V_F$  составила для перечисленных шести фторидов  $18.3 \text{ \AA}^3$  на один  $F^{1-}$ . Эту величину автор [1] предложил считать некоторой предельной плотностью упаковки анионов в простых фторидах с «мелкими» катионами актиноидов. Его оценка вошла в литературу. Ей отвечает значение ионного радиуса фтора  $r_F = 1.310 \text{ \AA}$ , близкое к принятым в нескольких системах ионных радиусов.

Может ли быть принята эта величина для всех фторидов? Из  $V_F$  для шести фторидов урана (18.1, 19.4, 16.9, 19.0, 17.0,  $19.3 \text{ \AA}^3$  соответственно) следует вывод о большом разбросе (14% к меньшему), не отвечающем точности определения парамет-

ров решетки. Главное сомнение вызывает допущение независимости расстояний «катион—фтор» от характера химической связи, которое негласно принимается [1] при усреднении приведенных величин  $V_F$ .

Влияние характера химической связи на межатомные расстояния «катион—фтор» принципиально для выработки любой системы ионных радиусов. В рассмотренном ряде фторидов урана характер химической связи хорошо изучен в силу областей их применения. Оценка характера связи определяется температурами плавления. Возьмем три наиболее изученных фторида урана:



Ковалентизация связи с ростом валентности урана разительно уменьшает температуры плавления с 1500 до 1036 и  $65^\circ\text{C}$  соответственно. При этом  $V_F$  меняются как  $18.1 \rightarrow 19.4 \rightarrow 19.3 \text{ \AA}^3$  по [1]. Все соединения имеют разный характер химической связи и тип структуры. Рост валентности урана не увеличивает плотность упаковки фтор-ионов, как предполагалось. Ковалентизация связей ведет к обратному эффекту — сохранению  $V_F$ .

Эффект стабилизации фтор-ионом предельных состояний валентности металлов путем образования комплексных ионов с экранировкой центрального катиона малым лигандом с высокой электроотрицательностью хорошо известен. В случае урана  $UF_6$  становится летучим, что выгодно для его практического применения. Но для оценки объема  $F^{1-} An^{6+}$  не пригоден.

Выводы о влиянии валентности катионов на свойства фторидов урана распространяются и на фториды других высокозарядных катионов. На рис. 4 показано, что фториды 5- и 6-зарядных катионов обладают температурами плавления, более чем на  $500^\circ\text{C}$  низкими, чем 1–4-зарядные.

Разрыв происходит резко и не оставляет надежд на продолжение поиска высокозарядных «мелких» катионов для определения размера фтор-иона во фторидах. По-видимому, это направление не имеет перспектив.

В табл. 1 приведены объемы  $V_F$  ( $\text{ \AA}^3$ ) на один ион фтора, минимальные (min) и максимальные (max) по группам соединений  $Ln$  [3, 6] и  $An$  [1, 2, 7].

Таблица 1. Объемы  $V_F$  ( $\text{ \AA}^3$ ) на один ион фтора в некоторых изученных фторидах лантаноидов и актиноидов

Фториды лантаноидов					Фториды актиноидов		
Тип $LaF_3$		Тип $\beta\text{-}YF_3$			Тип $LaF_3$		
$LaF_3$	$\alpha\text{-}GdF_3$	$\beta\text{-}SmF_3$	$ErF_3$	$\beta\text{-}LuF_3$	$AcF_3$	$AmF_3$	$CaUF_6$
Объем элементарной ячейки $V_F$ на один ион $F^{1-}$ во фторидах							
18.26	16.16	17.28	15.86	15.48	19.94	17.41	16.38
[3]	[6]	[3]	[3]	[3]	[2]	[2]	[7]

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Достижение плотнейшей упаковки  $F^{1-}$  для определения его размера в неорганических фторидах, используя эффекты лантаноидного и актиноидного сжатия и увеличения валентности катиона до 4+, исчерпано. Результата достичь не удалось. Ближе всего к плотнейшей упаковке анионов  $RF_3$  конца ряда (структурный тип  $\beta$ - $YF_3$ ):  $ErF_3$ ,  $HoF_3$ ,  $TmF_3$ ,  $YbF_3$ ,  $LuF_3$  (в порядке роста плотности). Полученный минимальный  $V_F$  составляет  $15.48 \text{ \AA}^3$ , что отвечает оценочной величине ионного радиуса  $F^{1-}$   $r_F = 1.246 \text{ \AA}$ . Анализ кристаллохимии трифторидов РЗЭ приведет к несколько иному значению, вероятно, меньшему и зависящему от координационного окружения.

Автор выражает благодарность П.В. Костоглодову и Н.И. Сорокину за обсуждения.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках работ

по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zachariasen W.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1948. V. 70. № 6. P. 2147.
2. *Zachariasen W.H.* // Acta Cryst. 1949. V. 2. № 6. P. 388.
3. *Greis O., Petzel T.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1974. B. 403. № 1. S. 1.
4. *Shannon R.D.* // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751.
5. *Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 5. С. 701.
6. *Соболев Б.П., Гарашина Л.С., Федоров П.П. и др.* // Кристаллография. 1973. Т. 18. Вып. 4. С. 751.
7. *Некрасова Н.П., Обломеев Е.Н., Безносикова А.В.* // Атомная энергия. 1967. Т. 22. № 4. С. 293.
8. *Волков А.И., Жарский И.М.* Большой химический справочник. Минск: Современная школа, 2005. 608 с.