

## О структуре кристаллического $\text{DyCl}_3$

И.Д. Закирьянова, А.Б. Салюлев, И.В. Корзун, В.А. Хохлов

Методами КРС-спектроскопии, синхронного термического и масс-спектрометрического анализа исследована структура кристаллического  $\text{DyCl}_3$ . Установлено, что моноклинная структура симметрии  $C_{2h}^3$  (тип  $\text{AlCl}_3$ ) кристаллического трихлорида диспрозия не претерпевает существенных изменений в широком температурном диапазоне (от комнатной температуры до  $T_{\text{пл}}$ ). Фазового перехода в твёрдом состоянии не выявлено.

*Ключевые слова:* КРС-спектроскопия, СТА анализ, трихлорид диспрозия.

### 1. Введение

Трихлориды лантанидов при нормальных условиях в зависимости от размера иона металла РЗЭ образуют различные кристаллические модификации [1]. Хлориды от лантана до гадолиния имеют гексагональную структуру  $C_{6h}^2$  (тип  $\text{UCl}_3$ ,  $z = 2$ , к.ч. = 9); трихлорид тербия образует орторомбическую кристаллическую решётку (тип  $\text{PuBr}_3$ ,  $D_{2h}^{17}$ ,  $z = 4$ , к.ч. = 8); хлориды металлов иттриевой подгруппы (Y, Dy+Lu) имеют моноклинную кристаллическую решётку симметрии  $C_{2h}^3$  (тип  $\text{AlCl}_3$ ,  $z = 4$ , к.ч. = 6).

При повышении температуры у некоторых кристаллических трихлоридов РЗЭ обнаружены полиморфные превращения. Так,  $\text{TbCl}_3$  в области 510 °С претерпевает фазовый переход [2, 3], связанный с перестройкой орторомбической структуры в высокотемпературную тетрагональную ( $D_{4h}^{14}$ ,  $z = 2$ , к.ч. = 6). О структуре кристаллического трихлорида диспрозия в литературе сведения противоречивы. При изучении фазовых диаграмм двойных систем, содержащих трихлориды редкоземельных металлов иттриевой подгруппы, авторы [4] отмечали полиморфное превращение трихлорида диспрозия при 359 °С, объясняя образование в них непрерывных рядов твёрдых растворов изоморфностью кристаллических структур высокотемпературной модификации трихлорида диспрозия и других трихлоридов РЗЭ этой подгруппы. В работах Gaune-Escard с сотр. [5, 6] при определении теплоёмкости и энтальпии фазовых переходов трихлоридов РЗЭ методом дифференциальной сканирующей калориметрии было заявлено об открытии фазового перехода в кристаллическом трихлориде диспрозия при 338 °С (энтальпия перехода составила 1.4 кДж/моль). Позже [7] эти же авторы, указав на корреляцию между кристаллической структурой тригалогенидов РЗЭ и энтропией их фазового перехода, сделали вывод о том, что фазовое превращение в кристаллическом трихлориде диспрозия связано с переходом моноклинной (тип  $\text{AlCl}_3$ ) структуры в высокотемпературную орторомбическую (тип  $\text{PuBr}_3$ ). Иные результаты получены в работе [8], в которой исследованы фазовые диаграммы бинарных систем  $\text{ACl}/\text{DyCl}_3$  ( $A = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$ ). По данным рентгенофазового анализа обезвоженный нагреванием до 230 °С в токе  $\text{HCl}$  трихлорид диспрозия кристаллизовался в структуру типа  $\text{PuBr}_3$ , а на кривых нагревания при 342 °С методом ДТА был зафиксирован фазовый переход, причём высокотемпературная фаза соответствовала структуре типа  $\text{AlCl}_3$ . Однако результаты исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показали, что температура фазового перехода была равна 372 °С, а энтальпия перехода составила 9.15 кДж/моль.

При исследовании термического разложения химического соединения  $\text{DyAl}_3\text{Cl}_{12}$  методом рентгенофазового анализа [9, 10] была обнаружена термодинамически нестабильная моди-

фикация трихлорида диспрозия со структурой типа  $\text{PuBr}_3$ , которая при  $430\text{ }^\circ\text{C}$  претерпевает необратимый фазовый переход в термодинамически устойчивую модификацию типа  $\text{AlCl}_3$ .

В работе [11] методом рентгенофазового анализа установлено, что только при повышенных температурах и давлениях ( $520\text{ }^\circ\text{C}$  и  $40\ 000\text{ атм}$ ) твёрдый трихлорид диспрозия образует структуру типа  $\text{PuBr}_3$ , а при обычном давлении и той же температуре он имеет моноклинную кристаллическую решетку типа  $\text{AlCl}_3$  с симметрией  $\text{C}_{2h}^3$ , которая является термодинамически стабильной. В работе [12] методом XAFS-спектроскопии также установлено отсутствие фазового перехода в твёрдом  $\text{DyCl}_3$ . Есть и другие исследования (ссылки на них приводятся в цитированных нами выше работах [4 – 12]), в которых не было обнаружено второй полиморфной модификации  $\text{DyCl}_3$ .

Цель данной работы состоит в исследовании структуры кристаллического трихлорида диспрозия в широком интервале температур (от комнатной до температуры плавления) методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Этот метод относится к структурочувствительным методам анализа, который по регистрируемым наборам колебательных полос позволяет проводить идентификацию структуры вещества. Для получения дополнительной информации были привлечены также метод синхронного термического анализа (СТА), сочетающий гравиметрический и калориметрический методы, и метод масс-спектрометрии.

## 2. Экспериментальная часть

Трихлорид диспрозия готовили хлорированием  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  марки ДиО-2С (ОСТ 48-202-81) парами четырёххлористого углерода (ОСЧ) в токе хлора с последующей двукратной вакуумной перегонкой соли.

Для спектроскопических исследований кристаллы возгонов в сухом боксе в атмосфере азота загружали в ампулу с плоским дном, изготовленную из оптически прозрачного кварцевого стекла, которую после вакуумирования запаивали.

Спектры КРС регистрировали с помощью спектрометра ДФС-24 (DPSS лазер,  $\lambda = 532\text{ нм}$ , мощность излучения  $300\text{ мВт}$ ). Условия регистрации спектров КР, устройство экспериментальной высокотемпературной ячейки и методика обработки экспериментальных спектров описаны ранее [13].

Для проведения синхронного термического анализа использовали термоанализатор STA 449C Jupiter, сопряжённый с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 C Aëolos фирмы NETZSCH (Германия), позволяющий проводить одновременно термогравиметрические (ТГ) и термохимические (ДСК) измерения в широком температурном диапазоне, а также идентифицировать состав испаряющихся частиц.

При проведении СТА и масс-спектрометрического анализа образец трихлорида диспрозия взвешивали на весах прибора в воздушной атмосфере. Процедура взвешивания занимала не более трёх минут. Затем проводили вакуумирование рабочей ячейки и заполнение её аргоном высокой чистоты ( $99.998\%$ ). Условия проведения измерений следующие: температурный диапазон  $25 - 500\text{ }^\circ\text{C}$ , скорость нагрева  $5\text{ К/мин}$ ; атмосфера – аргон. Измерения проводили в тиглях из сплава Pt-Rh, закрытых крышками с отверстием для выхода пара в канал масс-спектрометра. В процессе эксперимента не наблюдали взаимодействия образца с материалом контейнера: вес тигля до и после проведения эксперимента оставался постоянным, цвет и форма его не изменялись.

### 3. Результаты измерений

#### 3.1. КРС-спектроскопия

На рис. 1 (кривая **а**) приведён экспериментальный спектр КРС кристаллического  $\text{DyCl}_3$  для  $18^\circ\text{C}$ . Зарегистрированы следующие характеристические полосы: две интенсивные с максимумами при  $257$  и  $88\text{ см}^{-1}$ , полоса средней интенсивности ( $63\text{ см}^{-1}$ ) и две полосы слабой интенсивности около  $201$  и  $112\text{ см}^{-1}$ .

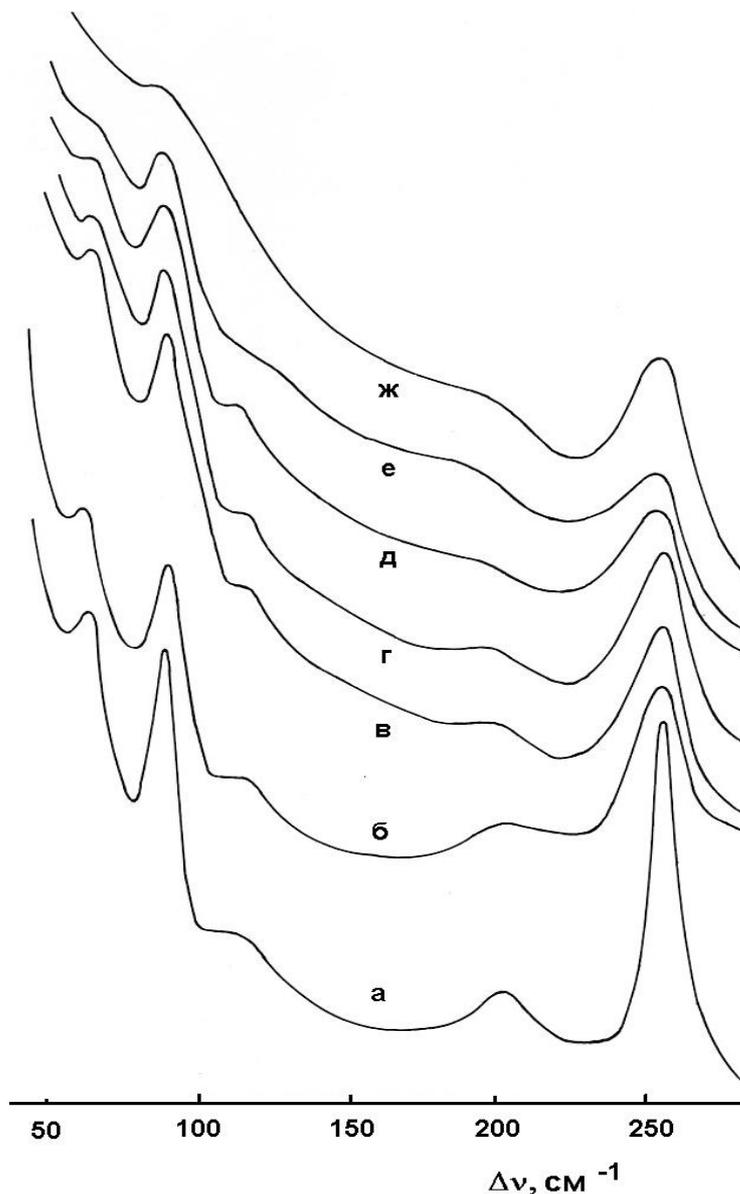


Рис. 1. Спектры КРС кристаллического  $\text{DyCl}_3$ ;  $T, ^\circ\text{C}$ :  
 а – 18; б – 325; в – 350; г – 390; д – 500; е – 625; ж – 650

Число колебательных полос, их относительные интенсивности и положение хорошо согласуются с литературными данными для кристаллических  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{YCl}_3$  и  $\text{HoCl}_3$  [14, 15, 16], что позволило отнести структуру полученного нами  $\text{DyCl}_3$  к моноклинной типа  $\text{C}_{2h}^3$ .

При нагревании поликристаллического образца вплоть до температуры плавления (особенно тщательно была изучена область температур возможного по данным авторов [4, 5, 6] фазового перехода) наблюдали уменьшение интенсивности и постепенное уширение колебательных полос (рис.1, кривые **б – ж**). При этом общая спектральная картина качественно не изменялась: число колебательных полос, их относительные интенсивности оставались преж-

ними. Это позволило сделать вывод о сохранении моноклинной модификации  $\text{C}_{2h}^3$  кристаллического трихлорида диспрозия во всём изученном температурном интервале: фазовых переходов в твёрдом состоянии методом КРС спектроскопии не обнаружено.

На рис. 2 приведены температурные зависимости положения максимумов интенсивности колебательных полос кристаллического  $\text{DyCl}_3$ . Во всём изученном температурном интервале (18 – 650 °С) наблюдали незначительное (на 2 – 3  $\text{см}^{-1}$ ) уменьшение колебательных частот, свидетельствующее о слабом влиянии температуры на упругость связей в кристаллическом трихлориде диспрозия. Это, в свою очередь, опосредованно указывает на незначительное изменение удельного объёма и структурных параметров кристаллической решётки (локальной симметрии, межионных расстояний, валентных углов) при повышении температуры кристаллического  $\text{DyCl}_3$ . Эффектов предплавления, проявляющихся в увеличении колебательных частот при температурах вблизи  $T_{\text{пл}}$  и характерных для трихлоридов цериевой подгруппы [13, 17, 18], у трихлорида диспрозия (представителя иттриевой подгруппы) не обнаружено.

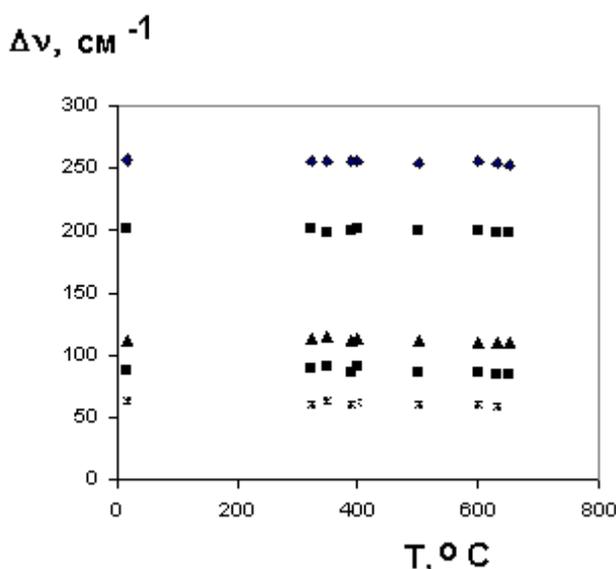


Рис. 2. Положение максимумов интенсивности колебательных полос кристаллического  $\text{DyCl}_3$  в зависимости от температуры

### 3.2. СТА и масс-спектрометрия

Результаты СТА приведены на рис. 3.

На кривой ДСК наблюдаются три эндотермических пика: в области 82, 220 и 398 °С. Два первых отвечают поэтапному удалению из образца адсорбированной и кристаллизационной воды [19], поглощённой из воздуха безводной солью при ее взвешивании (см. раздел 2). Для выяснения природы третьего пика тот же образец, не вынимая из прибора, подвергли повторному анализу. На кривой ДСК (рис. 4) при этом наблюдался слабый остаточный пик в области 215 °С, связанный со следами не удалённой из образца влаги; пика в области 398 °С не было обнаружено. Для того чтобы выявить природу и причины появления и исчезновения наблюдаемых калорических эффектов, особенно при температурах вблизи 350 °С, дополнительно были проведены специальные опыты с искусственным «загрязнением» образца продуктами его взаимодействия с парами воды. С этой целью кристаллический трихлорид диспрозия выдержали в течение суток в атмосфере воздуха в закрытом бюксе, а затем исследовали на том же приборе с подключением масс-спектрометрической приставки для анализа изменения состава газовой фазы при нагревании образца. На рис. 5 кривые ДСК сопоставлены с величинами ионных токов паров воды и хлористого водорода. Видно, что величины эндотермических пиков по сравнению с приведенными на рис. 3, существенно воз-

растают и сопровождаются возрастанием содержания паров воды (в области температур 140, 243 и 347 °С) и хлористого водорода (при 243 и 347 °С) в газовой фазе. Эти эффекты являются результатом процессов термической дегидратации и гидролиза соли.

Проведенные нами тщательные КРС-спектроскопические, калорические и масс-спектрометрические исследования показывают, что наблюдаемые при 340 – 400 °С тепловые и рентгенографические эффекты, приписываемые полиморфным превращениям [4 – 8], связаны, очевидно, с процессами удаления следов влаги и реакцией гидролитического разложения трихлорида диспрозия.

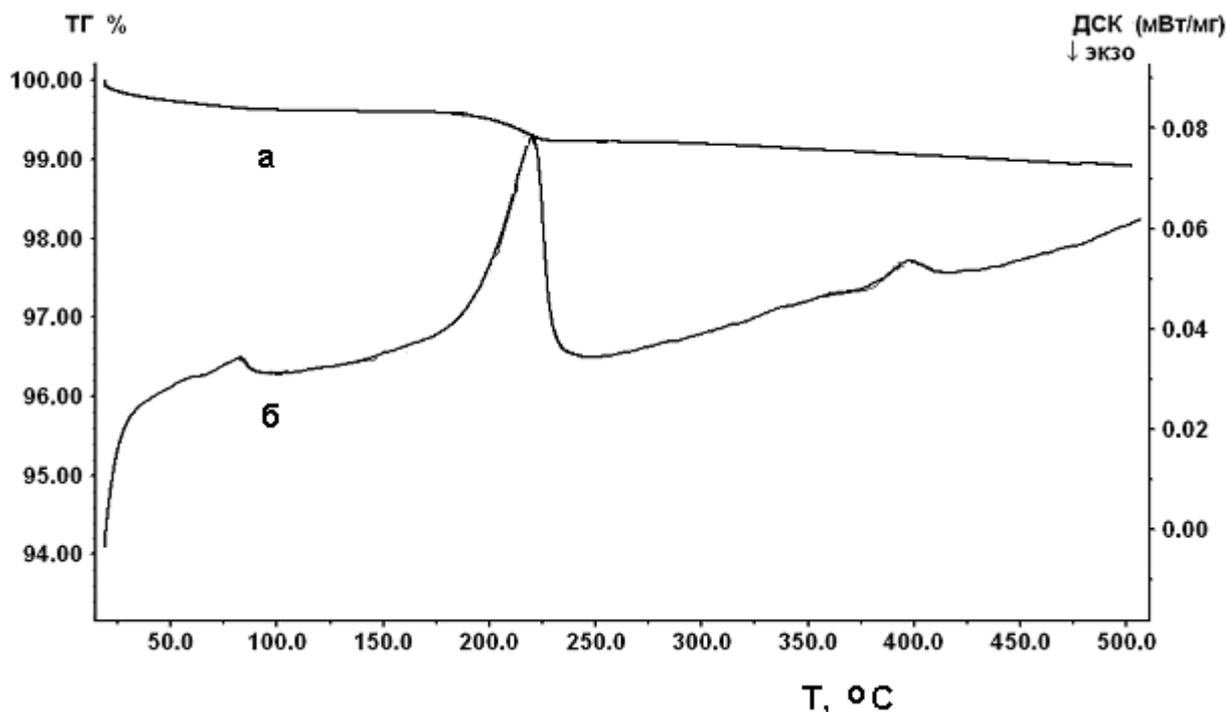


Рис. 3. Изменение массы (а) и калориметрические эффекты (б) при нагревании кристаллического трихлорида диспрозия (первое измерение)

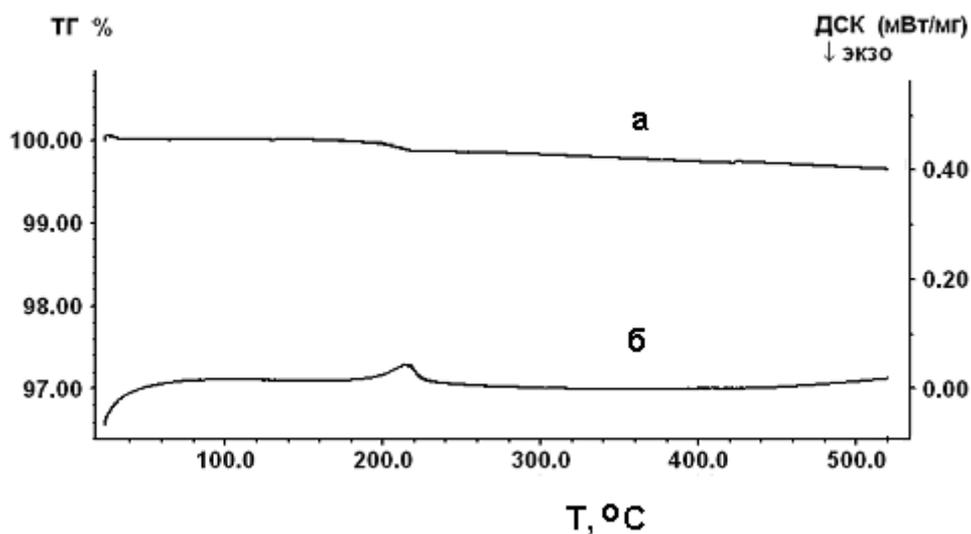


Рис. 4. Изменение массы (а) и калориметрические эффекты (б) при нагревании кристаллического трихлорида диспрозия (повторное измерение)

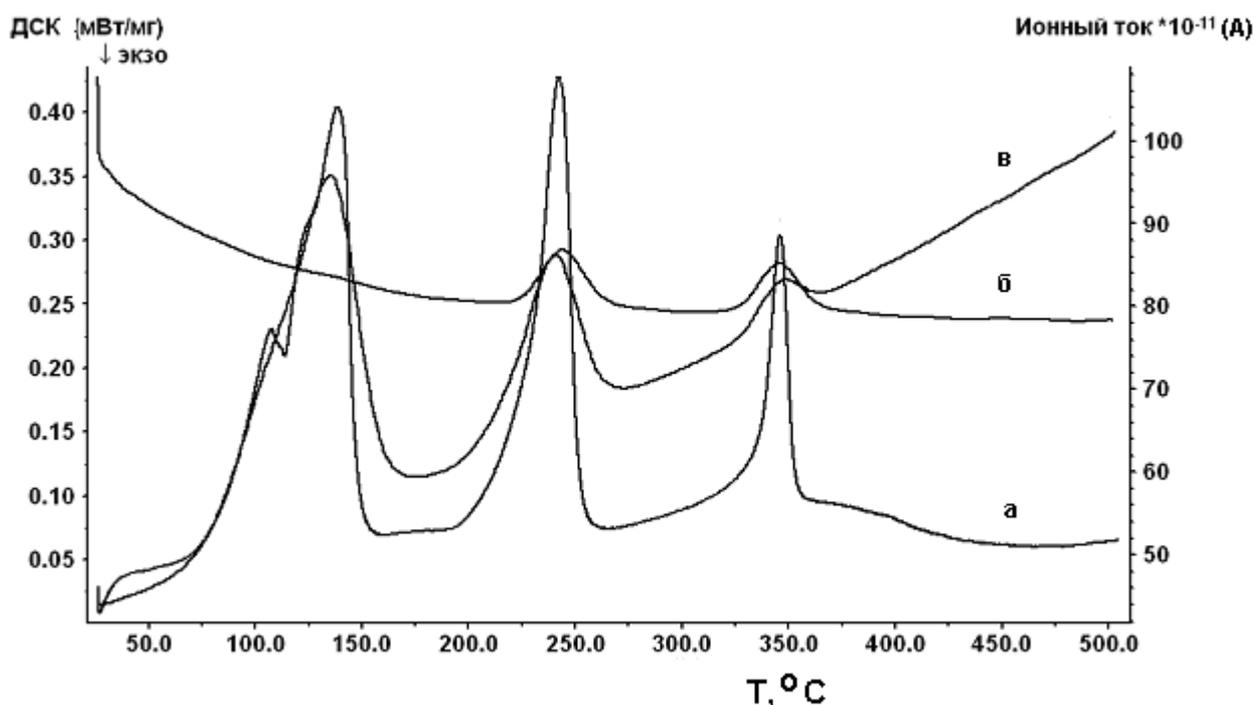


Рис. 5. Калорические эффекты (а), ионные токи  $\text{HCl}$  (б) и паров  $\text{H}_2\text{O}$  (в) при нагревании «загрязнённого» трихлорида диспрозия

#### 4. Выводы

На основании проведённых исследований по результатам КР-спектроскопии, СТА и масс-спектрометрического анализа установлено, что моноклинная структура симметрии  $C_{2h}^3$  (тип  $\text{AlCl}_3$ ) кристаллического трихлорида диспрозия в интервале температур от комнатной до температуры плавления не претерпевает существенных изменений. Фазового перехода в твёрдом состоянии не выявлено.

#### Литература

1. Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. – М.:Атомиздат, 1972. – 272 с.
2. Morrison H., Assefa Z., Haire R., Peterson J. Raman and X-ray diffraction studies of terbium trichloride: phase characterization and temperature relationship // J. of Alloys and Compounds. 2000. V. 303 – 304, P. 440 – 444.
3. Салюлев А.Б., Закирьянова И.Д. Спектры комбинационного рассеяния света трихлорида тербия, пентахлорида фосфора и их расплавленных смесей // Расплавы. 2008. № 2. С. 49 – 53.
4. Лызлов Ю.Н., Нисельсон Л.А. Диаграммы плавкости двойных систем иттриевой подгруппы редкоземельных трихлоридов // Ж. неорг. химии. 1977. Т.22. № 8. С. 2245 – 2247.
5. Gaune-Escard M., Rycerz L., Szczepaniak W., Bogacz A. Enthalpies of phase transition in the lanthanide chlorides  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{PrCl}_3$ ,  $\text{NdCl}_3$ ,  $\text{GdCl}_3$ ,  $\text{DyCl}_3$ ,  $\text{ErCl}_3$  and  $\text{TmCl}_3$  // J. Alloys and Comp. 1994. V.204. P.193 – 196.

6. Gaune-Escard M., Bogacz A., Rycerz L., Szczepaniak W. Heat capacity of  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{PrCl}_3$ ,  $\text{NdCl}_3$ ,  $\text{GdCl}_3$ ,  $\text{DyCl}_3$  // *J. Alloys and Comp.* 1996. V. 235. P. 176 – 181.
7. Rycerz L., Gaune-Escard M. Lanthanide (III) halides: Thermodynamic properties and their correlation with crystal structure. *J. Alloys and Comp.* 2008. V. 450. P. 167 – 174.
8. Seifert H.J., Krämer R. Ternäre Chloride in den Systemen  $\text{ACl}/\text{DyCl}_3$  ( $A = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$ ) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1994. Bd. 620. S. 1543 – 1548.
9. Hake D., Umland W. Darstellung und Kristallstruktur von  $\text{LnAl}_3\text{Cl}_{12}$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) und thermischer Abbau zu  $\text{LnCl}_3$  // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1990. Bd. 586. S. 99 – 105.
10. Umland W., Hake D. Über die Polymorphie von  $\text{DyCl}_3$  // *Z. Kristallogr.* 1989. Bd. 186. № 1 – 4. S. 296.
11. Beck H.P., Gladrow E. Zur Hochdruckpolymorphie der Seltenerdtrihalogenide // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1979. Bd. 453. S. 79 – 92.
12. Matsuura H., Adya A., Bowron D. Phase transition in rare earth chlorides observed by XAFS // *J. Synchrotron Rad.* 2001. V. 8. № 2. P. 779 – 781.
13. Закирьянова И.Д., Хохлов В.А., Корзун И.В. Спектры комбинационного рассеяния света кристаллического и расплавленного трихлорида самария // *Расплавы.* 2004. № 6. С. 28 – 34.
14. Alvarenga A., Saboungi M., Curtiss L., Grimsditch M. Structure and dynamics of molten aluminium and gallium trihalides. II. Raman spectroscopy and *ab initio* calculations // *Mol. Physics.* 1994. V. 81. P. 409 – 420.
15. Papatheodorou G.N. Raman spectroscopic studies of yttrium (III) chloride – alkali metal chloride melts and of  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$  and  $\text{YCl}_3$  solid compounds // *J. Chem. Phys.* 1977. V. 66. P. 2893 – 2900.
16. Chrissanthopoulos A., Papatheodorou G.N. The Ho(III) as structural probe for high temperature ionic liquids:  $\text{RCl}_3$  ( $R = \text{rare earth}$ ) // *J. of Mol. Structure.* 2008. V. 892. P. 93 – 102.
17. Закирьянова И.Д., Салюлев А.Б. Исследование фазового перехода кристалл – расплав трихлоридов лантана, церия и неодима методом спектроскопии КРС // *Расплавы,* 2007, № 5, с. 47 – 53.
18. Закирьянова И.Д., Салюлев А.Б. Спектры комбинационного рассеяния света кристаллического и расплавленного  $\text{GdCl}_3$  // *Расплавы,* 2009. № 2. С. 87 – 93.
19. Hong V.V., Sundstrom J. The dehydration schemes of rare-earth chlorides // *Thermochim. Acta.* 1997. 307. P. 37 – 43.

*Статья поступила в редакцию 08.06.2009*

**Закирьянова Ирина Дмитриевна**

к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории расплавленных солей ИВТЭ УрО РАН  
(620219, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22)  
тел.(343)3-623-370, e-mail: V.Kochedykov@ihite.uran.ru

**Салюлев Александр Борисович**

к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории расплавленных солей ИВТЭ УрО РАН  
(620219, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22)  
тел.(343)3-623-370, e-mail: Salyulev@ihite.uran.ru

**Корзун Ираида Владимировна**

к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории расплавленных солей ИВТЭ УрО РАН  
(620219, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22)  
тел.(343)3-623-534, e-mail: minch@ihite.uran.ru

**Хохлов Владимир Антонович**

д.х.н., заведующий лабораторией расплавленных солей ИВТЭ УрО РАН  
(620219, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22)  
тел.(343)3-623-258, e-mail: V.Khokhlov@ihte.uran.ru

**On structure of crystalline DyCl<sub>3</sub>**

**Zakiryanova I.D., Salyulev A.B., Korzun I.V., Khokhlov V.A.**

The structure of crystalline DyCl<sub>3</sub> was investigated by the methods of Raman spectroscopy, synchronous thermal and mass-spectrometric analysis. It has been shown that the monoclinic structure of crystalline dysprosium trichloride does not change in a wide temperature range (from room temperature up to the melting point). Any solid salt phase transitions were not found.

*Keywords:* Raman spectroscopy, STA, dysprosium trichloride.