

## Реферат

### **ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФТОРИДА НАТРИЯ И СРЕДНИХ МОЛИБДАТОВ РЗЭ**

А.П. Перепелица, А.А. Бондарь, О.И. Крониковский

*Журнал прикладной химии*

Методом рентгенофазового анализа изучена реакция взаимодействия фторида натрия и средних молибдатов РЗЭ (иттрия) при их мольном соотношении 2:1 в вакууме при 500<sup>0</sup>С в течении 30 часов. Установлено, что в результате реакции образуются фторид РЗЭ  $RF_3$  и двойной молибдат  $NaR(MoO_4)_2$ , для которых вычислены параметры элементарной ячейки типа шеелита тетрагональной сингонии.

УДК 546.16.65.77

А.П. Перепелица,

А.А. Бондарь,

О.И. Крониковский

Национальный университет пищевых технологий, г. Киев

## ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФТОРИДА НАТРИЯ И СРЕДНИХ МОЛИБДАТОВ РЗЭ

*Поступило в редакцию*

Методом рентгенофазового анализа исследованы продукты твердофазного взаимодействия фторида натрия и средних молибдатов РЗЭ  $R_2(\text{MoO}_4)_2$ ,  $R = \text{La} - \text{Lu}, \text{Y}$ , и установлено, что таковыми являются  $\text{RF}_3$  и  $\text{NaR}(\text{MoO}_4)_2$  (I), для (I) установлены параметры тетрагональной ячейки типа шеелита.

Различные по составу молибдаты РЗЭ, известные как люминесцентные вещества, не нашли широкого применения из-за малых значений времени затухания и концентрационного тушения [1]. Для устранения отмеченных недостатков возникла необходимость направлено изменить состав этих веществ. Так как влияние фторид-ионов в составе молибдатов РЗЭ на их люминесцентные свойства не исследовано, возникла необходимость первоначально исследовать возможность получения такого типа соединений, содержащих совместно ионы  $\text{MoO}_4^{2-}$  и  $\text{F}^-$ . В литературе [2, 3] есть сведения о существовании соединений типа  $\text{RFMoO}_4$ ,  $R$  – ион РЗЭ, имеющих стехиометрический состав [4, 5].

Но если исходить из более ранних данных, представленных в работе [6], согласно которым фторидомолибдаты не образуются ни при замещении гидроксильных групп в  $\text{ROHMoO}_4$  на фторид-ион, ни при совместном осаждении из водных растворов  $\text{R}^{3+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  в мольном соотношении 1:1:1, то наблюдаются существенные противоречия между [2 - 5] и [6]. Так как авторы источников [2 - 5] считают порошки состава  $\text{RFMoO}_4$  индивидуальными химическими соединениями, а авторы [6] методом рентгенофазового анализа доказали, что такие соединения не существуют, потому что образуется смесь фторида и молибдата РЗЭ в соотношении 1:1. В [6] показано, что состав  $[\text{RF}_3]: [\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3] = 1:1$  с  $R = \text{Eu}^{3+}$  при возбуждении ультрафиолетовым светом  $\lambda_{\text{возб.}} = 300$  нм излучает красный свет с максимумом спектра люминесценции 617 нм и может быть красным люминофором.

Данных о существовании соединений, содержащих совместно ионы натрия, РЗЭ, фторид- и молибдат-ионы, представляющих интерес как люминофоры, не обнаружено. Поэтому в этой работе поставлена цель исследовать взаимодействие фторида натрия и средних молибдатов РЗЭ, а также определить природу образовавшихся соединений.

### Экспериментальная часть

Исследование химического состава осадков, образующихся в разрезе системы  $\text{R}(\text{NO}_3)_3 - \text{NaF} - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $R = \text{La}, \text{Y}$ , где концентрация  $\text{R}(\text{NO}_3)_3$  была постоянной, а концентрация  $\text{NaF}$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$  – переменными при условии  $[\text{F}^-]:[\text{MoO}_4^{2-}] = 1:1$  [6] не дало оснований утверждать об образовании твердой фазы, имеющей состав двойного фторид-молибдата РЗЭ и натрия. Поэтому было исследовано твердофазное взаимодействие средних молибдатов РЗЭ и иттрия с фторидом натрия при  $500^\circ\text{C}$ . Используемые в работе оксиды РЗЭ и иттрия и фторид натрия имели квалификацию «чда», триоксид молибдена – «хч», средние молибдаты РЗЭ получали спеканием стехиометрических смесей соответствующих оксидов постепенным нагреванием от  $450$  до  $650^\circ\text{C}$ , а затем до  $750^\circ\text{C}$ , используя

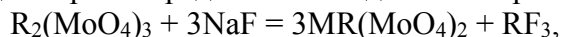
рентгенографический контроль (установка ДРОМ УМ-I с медным излучением). Фторид натрия использовали после тщательного высушивания. Смеси фторида натрия и средних молибдатов РЗЭ после гомогенизации в агатовой ступке запрессовывали в медные тигли, их помещали в стальной реактор, который герметично закрывали металлической крышкой, откачивали из реактора воздух, а затем высушивали его при 250<sup>0</sup>С в течении двух часов для удаления влаги. Затем температуру повышали до 500<sup>0</sup>С и выдерживали реактор в течении 30 часов, поддерживая вакуум. После этого реактор охлаждали, извлекали из него тигель со смесями.

В табл. 1 показаны составы исходных смесей и состав продуктов взаимодействия NaF и R<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

**Таблица 1.** Результаты рентгенофазового анализа продуктов взаимодействия NaF и R<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (500<sup>0</sup>С, вакуум, 30 часов)

Исходные компоненты и их мольное соотношение	Соединения, установленные в составе продуктов реакции	Параметры элементарной ячейки NaR(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	
		a (±0,02), Å	b (±0,04), Å
La <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 2 NaF	LaF <sub>3</sub> , NaLa(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5,35	11,75
Ce <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 2 NaF	CeF <sub>3</sub> , NaCe(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5,32	11,68
Pr <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 2 NaF	PrF <sub>3</sub> , NaPr(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5,31	11,63
Nd <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 2 NaF	NdF <sub>3</sub> , NaNd(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5,30	11,61
Sm <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 2 NaF	SmF <sub>3</sub> , NaSm(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5,26	11,53
Eu <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 2 NaF	EuF <sub>3</sub> , NaEu(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5,26	11,46
Gd <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 2 NaF	GdF <sub>3</sub> , NaGd(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5,23	11,44
Dy <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 2 NaF	DyF <sub>3</sub> , NaDy(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5,22	11,36
Ho <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 2 NaF	HoF <sub>3</sub> , NaHo(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5,21	11,35
Er <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 2 NaF	ErF <sub>3</sub> , NaEr(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5,20	11,32
Tm <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 2 NaF	TmF <sub>3</sub> , NaTm(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5,18	11,30
Yb <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 2 NaF	YbF <sub>3</sub> , NaYb(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5,17	11,24
Lu <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 2 NaF	LuF <sub>3</sub> , NaLu(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5,16	11,23
Y <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 2 NaF	YF <sub>3</sub> , NaY(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5,20	11,28

Как видно из табл. 1, при взаимодействии фторида натрия со средними молибдатами всех РЗЭ и иттрия в описанных условиях образуется два основных соединения – RF<sub>3</sub> и NaR(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, для соединений второго типа, дающих четкие рентгенограммы, вычислены параметры элементарных ячеек, оказавшиеся весьма близкими к таковым для индивидуальных двойных молибдатов РЗЭ и натрия. На основании этих результатов следует, что взаимодействие фторида натрия и среднего молибдата РЗЭ протекает по реакции:



осуществление которой может осложняться образованием твердых растворов между двойным и средним молибдатами, а также образованием комплексных фторидов MR<sub>2</sub>F<sub>4</sub>.

Образовавшиеся NaR(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, имеющие структуру тетрагонального шеелита, относятся к устойчивым и распространенным соединениям, существующих в системе структурных типов MR(EО<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, где М – Na, Ag; E – Mo, W [7, 8], что и служит причиной их образования в этой реакции, данные о которой в литературе не обнаружены.

Выполненное исследование показало, что ни фторидо-молибдаты РЗЭ, ни двойные фторидо-молибдаты РЗЭ и натрия (как и калия) не образуются. Это указывает на выраженное отличие в возможностях координации фторид-иона и иона кислорода ионами РЗЭ и молибдена. РЗЭ координируют фторид-ионы, а молибден – кислород.

Кроме приведенных продуктов реакции следует учитывать также возможность частичного образования в системах на основе фторидов щелочных металлов и средних молибдатов РЗЭ летучих оксифторидов молибдена, которые могут изменять исходное соотношение элементов в смесях.

## Выводы

Методом рентгенофазового анализа изучено взаимодействие фторида натрия и средних молибдатов РЗЭ (иттрия). Установлено, что основными продуктами реакции являются фторид РЗЭ (иттрия) и двойной молибдат натрия и РЗЭ. Полученные результаты могут быть использованы для переработки молибдатов РЗЭ и получения каталитически активных составов для нефтехимии.

## Список литературы

1. Трунов В.К., Ефремов В.А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. – Л. : Наука, 1986. – 123 с.
2. Шацкий В.М., Пушкина Г.Я., Харитоновна Г.В. // Координационная химия. 1982. Т. 8. № 12. С. 1633 – 1637.
3. Лазарев В.М., Майер А.А., Звездина И.М. // Неорган. материалы. 1986. Т. 22. № 11. С. 1899 – 1902.
4. Звездина И.М., Балькина Т.И., Комиссарова Л.Н. // Координационная химия. 1985. Т. 11, № 8. С. 1024 – 1078.
5. Спицин В.И., Горбунов Д.К., Спиридонов Ф.М. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 306. № 6. С. 1390 – 1399.
6. Капшук А.А., Перепелица А.П. // Укр. хим. журн. 1980. Т. 46. № 3. С. 257 – 261.
7. Перепелица А.П. // ЖПХ. 1996. Т. 69. № 8. С. 1252 – 1259.
8. Клевцов П.В., Перепелица А.П. // ЖПХ. 2004. Т. 49. № 6. С. 1021 – 1025.