

- 1980р. Капшук А.О., Перепелиця О.П.  
**Дослідження системи RFeO<sub>4</sub>(E-Mo, W).**
- 1980г. Капшук А.А., Перепелиця А.П..  
**Исследование системы RFeO<sub>4</sub>(E-Mo, W).**
- 1980у. Kapshuk A.A, Perepelytsya A.P.  
**Investigation of system RFeO<sub>4</sub>(E-Mo, W).**

Методами хімічного, термогравіметричного та рентгенофазового аналізів досліджені осади у системі La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> – NaF – Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O і встановлено, що сполука складу LaFWO<sub>4</sub> не утворюється.

Методами химического, термогравиметрического и рентгенофазового анализа исследованы осадки в системе La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> – NaF – Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O и установлено, что соединение состава LaFWO<sub>4</sub> не образуется.

Precipitations into system La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> – NaF – Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O are investigated by methods of chemical, thermogravimetric analysis and it was not established forming of compound LaFWO<sub>4</sub>.

**Ключові слова:** система LnFWO<sub>4</sub>, E-Mo, W, хімічний, термогравіметричний і рентгенофазовий аналізи, сполуки, не утворюються.

**Ключевые слова:** система LnFWO<sub>4</sub>, E-Mo, W, химический, термогравиметрический и рентгенофазовый анализы, соединение, не образуются.

**Key words:** system, LnFWO<sub>4</sub>, E-Mo, W, chemical, thermogravimetric and X-ray analysis, compounds, not forming.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ  $\text{RFEO}_4(\text{E-Mo, W})$ 

Капшук А. А., Перепелица А. П.

В природе известен минерал бастензит  $\text{RFeCO}_3$ , относящийся к соединениям  $\text{RFA}$ , где  $\text{A} - \text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{R} - \text{PЗЭ}$  [1]. Соединения такого типа с анионами  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  не описаны, хотя хорошо известны соединения  $\text{M}(\text{OH})\text{A}$ , где  $\text{M} - \text{металл}$  третьей группы [2 – 11]. С учетом способности фторид-иона легко замещать гидроксильные группы в соединениях [12] и существования соединений  $\text{RCiWO}_4$  [5, 13], а также незначительного отличия в радиусах ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{F}^-$  [14], существование новых соединений  $\text{MFA}$ , где  $\text{A} - \text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ , представляется весьма вероятным.

Цель настоящей работы – выяснение возможности получения фторидомолибдатов и фторидовольфраматов ПЗЭ.

Для определения условий образования  $\text{RFEO}_4(\text{E} - \text{Mo, W})$  в водном растворе путем физико-химического анализа изучены отдельные разрезы систем  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 - \text{NaF} - \text{Na}_2\text{EO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ . Реакционные смеси готовили, прибавляя к постоянному количеству раствора нитрата лантана возрастающие количества растворов фторида и молибдата (вольфрамата) натрия, взятых в мольном соотношении 1 : 1. При этом отношение  $[\text{EO}_4^{2-}] / [\text{La}^{3+}] = [\text{F}^-] / [\text{La}^{3+}] = n$  изменялось в пределах 0,2 – 3,0, а общий объем смеси после добавления воды составлял 50 мл. Концентрации компонентов в растворе были в пределах  $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Для установления равновесия реакционные смеси периодически перемешивали в течение двух недель (применялись полиэтиленовые сосуды). Затем отфильтровывали жидкую фазу от осадков и в фильтрах определяли остаточные концентрации компонентов, измеряли рН (прибор рН-340) и электропроводность (на компенсационной схеме Кольрауша). Лантан определяли гравиметрически [15] и комплексонометрически [16], молибден и вольфрам — гравиметрически [15, 17]. В выделенных продуктах ПЗЭ, молибден и вольфрам определяли весовым анализом после разложения их навесок горячим раствором азотной кислоты в присутствии борной кислоты. Термогравиметрический анализ выполнен на дериватографе системы «Паулик, Паулик и Эрдей» (скорость нагревания — 10 град./мин., масса образца 0,4 – 0,5 г), а рентгенофазовый — на установке ДРОН 0,5 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение).

Результаты физико-химического анализа отдельного разреза системы  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 - \text{NaF} - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  представлены на рис. 1. Зависимость рН жидкой фазы — состав имеет резкий перегиб при  $n = 1$ , при этом же значении  $n$  наблюдается излом и на кривой электропроводности, что указывает на образование осадка с соотношением  $[\text{La}^{3+}] : [\text{F}^-] : [\text{WO}_4^{2-}] = 1 : 1 : 1$ . Химический анализ жидкой фазы на ПЗЭ и вольфрам и расчет состава твердой фазы по значениям остаточных концентраций компонентов подтверждают результаты измерения рН электропроводности жидкой фазы. В пределах исходного соотношения  $[\text{WO}_4^{2-}] / [\text{La}^{3+}] = 0,25 - 1,5$  соотношение  $[\text{La}^{3+}] : [\text{F}^-] : [\text{W}_4^{2-}]$  в твердой фазе равняется 1 : 1 : 1. С ростом  $n$  от 1,75 до 3,0 содержание вольфрама в твердой фазе уменьшается, что может быть объяснено образованием осадков с большим содержанием фтора.

В разрезе системы  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 - \text{NaF} - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  (рис. 2) сохраняются основные закономерности, найденные при изучении аналогичного разреза системы с вольфрамом. Так, кривые изменения рН и электропроводности имеют перегибы при  $n = [\text{MoO}_4^{2-}] / [\text{La}^{3+}] = 1$ , а по результатам химического анализа жидкой фазы для  $0,2 \leq n \leq 1,4$  состав твердой фазы имеет соотношение  $[\text{La}^{3+}] : [\text{F}^-] : [\text{MoO}_4^{2-}] = 1:1:1$ .

Чтобы выяснить природу осадков такого же состава для всех ПЗЭ, их получали взаимодействием 0,2 моль/л растворов нитрата ПЗЭ, фторида и молибдата или вольфрамата натрия, взятых в мольном соотношении 1:1:1. Образовавшиеся при взаимодействии осадки отфильтровывали, промывали водой, ацетоном и сушили при 50 – 80 °. Качественный анализ маточных растворов лишь в единичных случаях указывал на присутствие следов ПЗЭ, молибдена или вольфрама и фтора. Результаты химического анализа продуктов осаждения

приведены в табл. 1. Количество воды, входящее в их состав, непостоянно и зависит от продолжительности высушивания. Содержание РЗЭ, молибдена или вольфрама соответствует расчетному.

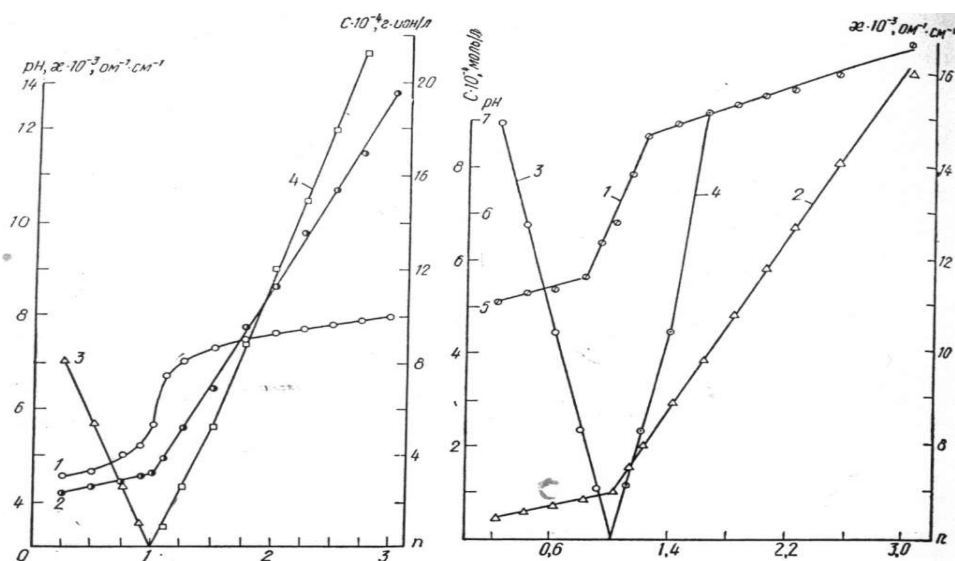


Рис. 1. Зависимость pH (1),  $\chi$  (2), содержание  $\text{La}^{3+}$  (3),  $\text{WO}_4^{2-}$  (4) в жидкой фазе разреза системы  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 - \text{NaF} - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  от  $n$ .

Рис. 2. Зависимость pH (1),  $\chi$  (2), содержание  $\text{La}^{3+}$  (3),  $\text{MoO}_4^{2-}$  (4) в жидкой фазе разреза системы  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 - \text{NaF} - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{N}_2\text{O}$  от  $n$ .

Дериватограммы осажденных продуктов, в которых соотношение  $[\text{R}^{3+}] : [\text{F}^-] : [\text{EO}_4^{2-}] = 1:1:1$  (рис. 3, 4, табл. 2), характеризуются тремя эндотермическими и двумя экзотермическими эффектами. Эндоэффекты до  $220^\circ$  связаны с отщеплением воды, а перегибы или размытые эндоэффекты на кривых ДТА в интервале  $550 - 660^\circ$  – с началом выделения фтористого водорода под влиянием влаги воздуха или образовавшегося в процессе дегидратации. Эндоэффекты при  $780 - 950^\circ$  обусловлены плавлением смеси продуктов разложения. Экзоэффекты при  $230 - 450$  и  $470 - 590^\circ$ , по данным рентгенофазового анализа, вызваны кристаллизацией фторида (в случае церия — оксифторида) и молибдата или вольфрамата РЗЭ соответственно (табл. 3).

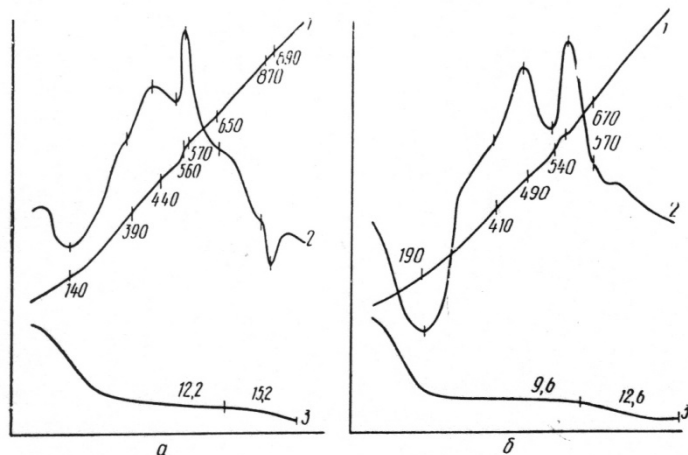


Рис. 3. Дериватограммы совместноосажденных фторидов и вольфраматов гадолиния (а) и празеодима (б) с соотношением  $[\text{R}^{3+}] : [\text{F}^-] : [\text{MoO}_4^{2-}] = 1 : 1 : 1$ . 1 – Т,  $^\circ\text{C}$ ; 2 – ДТА; 3 – ТГ, %.

Рентгенофазовый анализ воздушно-сухих или просушенных при  $100^\circ$  осадков указанного состава показал, что продукты осаждаются в рентгеноаморфном состоянии. В

отдельных случаях были получены дифрактограммы с сильно размытыми линиями, интерпретация которых практически невозможна.

Таблица 1

**Химический анализ осадков с соотношением  $[R^{3+}]:[F^-]:[EO_4^{2-}] = 1:1:1$  (E-Mo, W)**

R	Молибдатосодержащие осадки				Вольфраматосодержащие осадки			
	Найдено, %		Вычислено, %		Найдено, %		Вычислено, %	
	R	Mo	R	Mo	R	W	R	W
Y	28,3	32,0	28,7	31,0	21,4	45,9	21,7	44,9
La	42,7	28,9	42,6	29,4	30,1	41,7	30,2	40,0
Ce	40,9	28,5	41,3	28,2	30,3	40,6	30,4	39,9
Pr	39,3	26,6	39,2	26,7	30,3	41,3	30,5	39,8
Nd	40,8	27,7	41,2	27,4	32,3	42,3	32,3	41,1
Sm	41,7	27,1	42,1	27,0	31,8	40,3	31,9	39,0
Eu	42,3	27,1	42,5	26,8	32,1	39,5	32,1	38,9
Cd	41,0	26,3	41,8	25,6	31,6	38,5	32,9	38,4
Tb	41,6	25,6	42,1	25,4	32,7	39,6	33,1	38,3
Dy	43,8	25,9	43,8	25,6	34,7	39,6	43,1	39,5
Ho	44,4	25,7	44,4	25,8	34,9	40,9	35,2	39,1
Er	43,5	25,7	43,9	25,2	35,5	40,3	35,6	39,1
Tu	43,3	25,6	43,8	24,9	-	-	-	-
Yb	44,2	25,3	44,6	25,3	36,5	39,4	36,4	38,6
Lu	41,1	23,6	41,8	23,0	36,5	39,5	36,6	48,5

Как свидетельствуют результаты РФА и ДТА, при взаимодействии водных растворов нитрата РЗЭ, фторида и молибдата или вольфрамата натрия при их естественных значениях pH независимо от порядка сливания растворов компонентов образуется, по всей вероятности, высокодисперсная смесь фторида и молибдата или вольфрамата РЗЭ. Существование индивидуальных соединений состава  $RFEO_4$  до 200 ° можно было бы считать реальным лишь в случае прямого подтверждения, например, методом электронной микроскопии.

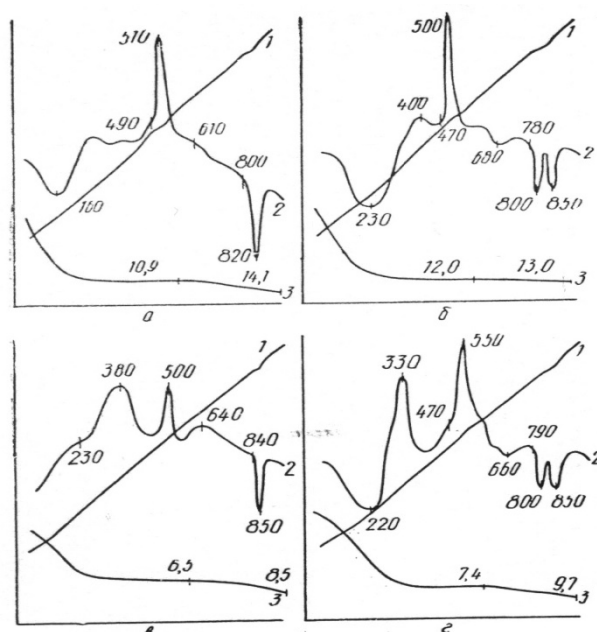


Рис. 4. Дериватограммы совместноосажденных фторида и молибдата иттрия (а), европия (б), празеодима (в) и туллия (г) с соотношением  $[R^{3+}]:[F^-]:[WO_4^{2-}] = 1:1:1$ . 1 – Т, °С; 2 – ДТА; 3 – ТГ, %.

Была исследована возможность образования фторидомолибдатов и

фторидовольфраматов из полученных и соответствующих им по составу осадков, в которых соотношение  $[R^{3+}]:[F^-]:[WO_4^{2-}] = 1:1:1$ , в «мягких» гидротермальных условиях (200 °, давление 50 – 60 атм). Это также не привело к образованию однофазных продуктов.

Таблица 2

**Термографический анализ совместноосажденных фторидов и молибдатов или вольфраматов РЗЭ с соотношением  $[R^{3+}]:[F^-]:[WO_4^{2-}] = 1:1:1$**

R	Фториды и молибдаты РЗЭ					Фториды и вольфраматы РЗЭ				
	Т. дегидр., °С	Т крист. RF <sub>3</sub> , °С	Т крист. R <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , °С	Температура, °С		Т. дегидр., °С	Т крист. RF <sub>3</sub> , °С	Т крист. R <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , °С	Температура, °С	
				начала разложения RF <sub>3</sub>	плавления смеси				начала разложения	плавления смеси
Y	60	240	490	610	800	200	-	580	710	920
La	100	260	510	620	780	140	450	550	700	-
Ce	100	330	420	580	780	150	340	570	670	820
Pr	100	290	500	580	840	190	410	540	670	-
Nd	80	220	500	550	840	160	280	580	680	860
Sm	80	300	500	570	810	210	—	580	670	780
Eu	100	370	470	650	780	190	350	560	660	890
Cd	110	290	500	560	800	140	390	570	650	870
Tb	110	340	520	560	790	190	360	550	650	910
Dy	100	320	480	620	780	220	410	550	620	800
Ho	100	340	570	650	800	200	-	550	680	840
Er	100	330	440, 500	670	830	200	380	570	680	920
Tu	100	330	470	620	790	-	-	-	-	-
Yb	80	250	470	600	760	150	460	550	620	880
Lu	60	280	480	600	720	240	400	550	620	900

Рентгенофазовый анализ выделенных из водного раствора осадков, предварительно осторожно нагретых до 300 °, а затем прокаленных при 800 ° в вакууме в течение 5 час., показал, что взаимодействия RF<sub>3</sub> и R<sub>2</sub>(EO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> не происходит. Это согласуется с результатами ДТА (в интервале 600 – 800 ° экзотермического эффекта взаимодействия нет).

Причины, препятствующие образованию индивидуальных фторидо-молибдатов и фторидовольфраматов РЗЭ, в изученных условиях, носят термодинамический характер и, очевидно, могут быть устранены применением высокотемпературного гидротермального синтеза.

Таблица 3

**Рентгенофазовый анализ осадков, состоящих из фторида и молибдата церия (1), фторида и молибдата иттербия (2), после прокаживания при 550 °**

1		2		1		2	
I/I <sub>0</sub>	d, Å	I/I <sub>0</sub>	d, Å	I/I <sub>0</sub>	d, Å	I/I <sub>0</sub>	d, Å
5	5,47	8	10,38	13	1,895	2	3,526
3	5,13	35	9,41	15	1,7585	5	3,469
3	4,90	3	6,86	33	1,6313	9	3,3835**
3	4,15	5	6,60	12	1,5976	44	3, !73
100	3,20	23	6,24	3	1,5655*	59	3,129
36	3,14*	3	5,01	3	1,4881	00	3,079**
15	2,988	4	4,869	3	1,3565	32	2,988
17	2,714*	4	4,594	3	1,3373	25	2,826**
18	2,682	14	4,461	5	1,3006	8	2,771
4	2,346	3	4,040	10	1,2869	22	2,732
3	2,049	21	3,907	6	1,2427	3	2,670
33	1,992	38	3,782	4	1,2329	14	2,570

22	1,9179*	2	3,619**	4	1,2176	26	2,529
				5	1,2125	3	2,483**
* Линии CeOF; ** - YbF <sub>3</sub>							

Несмотря на неудавшуюся попытку получить индивидуальные соединения RFEO<sub>4</sub>, выделенные продукты представляют практический интерес для производства катализаторов органического синтеза как составы, содержащие широко применяемые в катализе элементы и обладающие развитой поверхностью до 400 °, которые без особых затруднений можно осаждать на поверхность целого ряда носителей – силикагеля, глинозема, пемзы и им подобных, а также в технологии производства фторидсодержащей керамики.

### Литература

1. Верховец А. К., Бацанова Л. Р., Вальцев А. К., Соболева И. А. Исследование взаимодействия ионов РЗЭ с фторидами натрия или калия в нитратных расплавах в присутствии карбонат-ионов. – Неорг. мат-лы, 1972, 8, № 7, с. 1316 – 1318.
2. Клевцова Р. Ф., Борисов С. В. Кристаллическая структура LdW<sub>4</sub>O<sub>4</sub>OH.— Кристаллография, 1969, 14, № 5, с. 904 – 907.
3. Голуб А. М., Аганиязов К. С. Получение моногидроксвольфрамов и молибдатов РЗЭ и их свойства, - Укр. хим. ж., 1969, 35, № 12, с. 1227 – 1 230.
4. Харченко Л. Ю., Клевцова Р. Ф., Клевцов П. В. Гидротермальный синтез и симметрия кристаллов гидроксвольфрама празеодима и неодима.—Неорг. мат-лы, 1969, 5, № 1, с. 191 – 193.
5. Харченко Л. Ю., Клевцов П. В. Гидротермальный спитез в некоторых хлоридных системах, содержащих окисли празеодима и вольфрама.— Кристаллография, 1970, 14, № 6, с. 1117 – 1119.

Надійшла \_\_\_\_\_ 2013р Капшук А.О., Перепелиця А.П.

Украинский химический журнал. 1980. Т. 46. № 3. с. 257-262.

Капшук А.А., Перепелиця А.П..