

УДК 546.16.65.77

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

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФТОРИДА НАТРИЯ И СРЕДНИХ МОЛИБДАТОВ РЗЭ

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

**ВВЕДЕНИЕ.** 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. Поскольку влияние фторид-ионов в составе молибдатов РЗЭ на их люминесцентные свойства не исследовано, следует первоначально изучить 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  $\text{RFMoO}_4$ , где R — ион РЗЭ, имеющих стехиометрический состав [4, 5].

Если исходить из более ранних данных, представленных в работе [6], согласно которым фторидомолибдаты не образуются ни при замещении гидроксильных групп в  $\text{RONMoO}_4$  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 данными [2–5] и [6]. Авторы источников [2–5] считают порошки состава  $\text{RFMoO}_4$  индивидуальными химическими соединениями, а в работе [6] методом рентгенофазового анализа доказано, что такие соединения не существуют, потому что образуется смесь фторида и молибдата РЗЭ в соотношении 1:1. В статье [6] показано, что состав  $[\text{RF}_3] : [\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3] = 1:1$  с  $\text{R} = \text{Eu}^{3+}$  при возбуждении ультрафиолетовым светом ( $\lambda_{\text{возб}} = 300 \text{ нм}$ ) излучает красный свет с максимумом спектра люминесценции 617 нм и может быть красным люминофором.

Данных о существовании соединений, содержащих совместно ионы натрия, РЗЭ, фторид-ионы, представляющих интерес как люминофоры, не обнаружено. Поэтому цель дан-

ной работы — исследовать взаимодействие фторида натрия и средних молибдатов РЗЭ, а также определить природу образовавшихся соединений.

**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Исследование химического состава осадков, образующихся в разрезе системы  $\text{R}(\text{NO}_3)_3 - \text{NaF} - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Y}$ ), где концентрация  $\text{R}(\text{NO}_3)_3$  была постоянной, а концентрация  $\text{NaF}$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$  — переменной при условии  $[\text{F}^-] : [\text{MoO}_4^{2-}] = 1:1$  [6], не позволяет 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 °С. Использованные в работе оксиды РЗЭ и иттрия и фторид натрия имели квалификацию ч.д.а., триоксид молибдена — х.ч., средние молибдаты РЗЭ получали спеканием стехиометрических смесей соответствующих оксидов, постепенно нагревая их от 450 до 650, а затем — до 750 °С с использованием рентгенографического контроля (установка ДРОМ УМ-1 с медным излучением). Фторид натрия применяли 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 сушили его при 250 °С в течение 2 ч для удаления влаги. Затем температуру повышали до 500 °С и выдерживали реактор 30 ч, поддерживая вакуум. После этого реактор охлаждали, извлекали из него тигель со смесями.

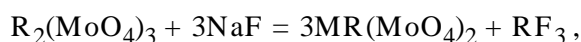
В таблице показаны состав исходных смесей и продуктов взаимодействия  $\text{NaF}$  и  $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Как видно, при взаимодействии фторида натрия со средними молибдатами всех РЗЭ и иттрия в

**Результаты рентгенофазового анализа продуктов взаимодействия NaF и R<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (500 °С, вакуум, 30 ч)**

Исходные компоненты	Соединения в составе продуктов реакции	<i>a</i> * (± 0.02)	<i>b</i> * (± 0.04)
		Å	
La <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 2NaF	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> + 2NaF	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> + 2NaF	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> + 2NaF	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> + 2NaF	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> + 2NaF	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> + 2NaF	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> + 2NaF	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> + 2NaF	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> + 2NaF	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> + 2NaF	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> + 2NaF	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> + 2NaF	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> + 2NaF	YF <sub>3</sub> , NaY(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5.20	11.28

\* Параметры элементарной ячейки NaR(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

описанных условиях образуются 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 можно заключить, что взаимодействие фторида натрия и среднего молибдата РЗЭ происходит по реакции:



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

Полученные NaR(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, имеющие структуру тетрагонального шеелита, относятся к устойчивым и распространенным соединениям, существующим в системе структурных типов MR<sub>2</sub>(EO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, где М — Na, Ag; E — Mo, W [7, 8], что и служит причиной их появления 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 обра-

зуются. 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 формирования в системах на основе фторидов щелочных металлов и средних молибдатов РЗЭ летучих оксифторидов молибдена, которые могут изменять исходное соотношение элементов в смесях.

**РЕЗЮМЕ.** Методом рентгенофазового анализа вивчено реакції взаємодії фториду натрію і середніх молибдатів РЗЕ (ітрію) при їх мольному співвідношенні 2:1 у вакуумі при 500 °С протягом 30 год. Встановлено, що в результаті реакції утворюються фторид РЗЕ RF<sub>3</sub> і подвійний молибдат NaR(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, для яких обчислено параметри елементарної комірки типу шееліту тетрагональної сингонії.

**SUMMARY.** X-ray diffraction studied the reaction between sodium fluoride and REE molybdates medium (yttrium) at a molar ratio of 2:1 in a vacuum at 500 °C for 30 h. Found that the reaction of fluoride formed REE RF<sub>3</sub> and double molybdate NaR(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, for which calculated unit cell parameters of scheelite-type tetragonal.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Трунов В.К., Ефремов В.А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. -Л.: Наука, 1986.
2. Шацкий В.М., Пушкина Г.Я., Харитонова Г.В. // Координац. химия. -1982. -8. № 12. -С. 1633—1637.
3. Лазарев В.М., Майер А.А., Звездина И.М. // Неорг. матер. -1986. -22, № 11. -С. 1899—1902.
4. Звездина И.М., Балькина Т.И., Комиссарова Л.Н. // Координац. химия. -1985. -11, № 8. -С. 1024—1078.
5. Спицин В.И., Горбунов Д.К., Спиридонов Ф.М. // Докл. АН СССР. -1989. -306, № 6. -С. 1390—1399.
6. Капишук А.А., Перепелица А.П. // Укр. хим. журн. -1980. -46, № 3. -С. 257—261.
7. Перепелица А.П. // Журн. прикл. химии. -1996. -69, № 8. -С. 1252—1259.
8. Клецов П.В., Перепелица А.П. // Там же. -2004. -49, № 6. -С. 1021—1025.