

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546+546.6.666+546.657

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ФЕНОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ГИДРОМОЛИБДАТА НЕОДИМА

Л. Г. НЕРСИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 29 V 2002

Методом остаточных концентраций исследованы гетерогенные системы типа $\text{NdCl}_3\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--H}_2\text{O}$. Установлено, что во всех изученных системах протекает реакция обмена с образованием соответствующих гидромolibдатов РЗЭ.

Снята рентгенограмма образца синтезированной соли $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Определены параметры моноклинной элементарной ячейки. Сняты ИК спектры и получены дериватограммы. Исследована радиотермолюминесценция $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Рис. 5, табл. 1, библи. ссылок 6.

Молибдаты редкоземельных элементов (РЗЭ) представляют большой интерес в современной науке и технике благодаря их некоторым важным свойствам (фото- и термолюминесценция, высокая ионная и электронная проводимость, каталитические и сегнетопьезосвойства). Ранее сообщалось о синтезе группы молибдатов РЗЭ разными методами [1]. В продолжение исследований проведен синтез Nd-гидромolibдатов. Методом остаточных концентраций при температуре 20°C исследованы гетерогенные системы типа $\text{NdCl}_3\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--H}_2\text{O}$. Установлено, что во всех изученных системах протекает реакция обмена с образованием соответствующих гидромolibдатов РЗЭ состава $\text{Nd}_2\text{O}_y \cdot y\text{MoO}_y \cdot x\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_y \cdot x\text{H}_2\text{O}$ при следующих условиях: мольное отношение исходных компонентов $\text{NdCl}_3/\text{Na}_2\text{MoO}_4$ — $0,66 \div 1,4$; концентрация ионов водорода в равновесном растворе pH 8,5 — 7,5; температура 20°C. При мольном отношении $<0,66$ образуются фазы переменного состава с высоким содержанием оксида молибдена.

Определены физико-химические характеристики равновесных растворов, которые хорошо согласуются с данными химического анализа системы.

Метод водно-солевого синтеза гидромолибдатов РЗЭ, по сравнению с твердофазными, считается выгодным, поскольку позволяет достичь более высокой степени чистоты и однородности соединений с меньшими энергетическими затратами и применением малых количеств дорогих солей РЗЭ и молибдена.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

При исследовании системы $\text{NdCl}_3\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--H}_2\text{O}$ исходными растворами служили 0,314 М растворы $\text{NdCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (“х.ч.”) и $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (“ч.д.а.”). Систему исследовали при температуре 20°C в интервале мольных отношений исходных компонентов (n) $0,1 \div 1,4$ ($n = \text{NdCl}_3/\text{Na}_2\text{MoO}_4$).

В мензурки (25 мл) отбирали равное количество (10 мл) раствора молибдата натрия, прибавляли все возрастающее количество раствора неодима до $n = 0,1 \div 1,4$ с интервалом 0,1. Следует отметить, что приливание первых порций раствора хлорида неодима к раствору молибдата натрия (при всех значениях n) мгновенно приводило к образованию фиолетового хлопьевидного осадка.

Определение концентраций исходных растворов NdCl_3 проводили весовым, а Na_2MoO_4 – комплексонометрическим методами. Равновесие в системе наступало через 7 суток. Периодически измеряли кажущиеся объемы осадков. Из кривой рис. 1 видно, что начиная с $n=0,66$ величина кажущихся объемов осадков не изменяется. Проводили химический анализ равновесных растворов. Определение MoO_3 в них осуществляли комплексонометрическим методом, Nd^{3+} – осаждением в виде гидроксида действием NH_4OH , прокаливали до Nd_2O_3 и взвешивали. Рассчитаны составы осадков для всех n (табл.) [4-6]. Из данных таблицы видно, что начиная с $n=0,66$ образуется гидромолибдат неодима состава $\text{Nd}_2\text{O}_3\cdot 3\text{MoO}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Построена диаграмма растворимости системы $\text{NdCl}_3\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--H}_2\text{O}$ (рис. 2), из которой видно, что концентрация MoO_3 в фильтрате уменьшается до $n=0,66$, в то время как количество Nd^{3+} в осадке достигает максимума при упомянутом мольном отношении и почти не изменяется.

С целью уточнения области образования химического соединения были установлены некоторые физико-химические свойства равновесных растворов системы, такие, как удельная электропроводность, pH и плотность (рис. 3). Исследована твердая фаза, предварительно промытая от маточника и высушенная в термостате при 120°C.

Данные химического анализа системы $\text{NdCl}_3\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--H}_2\text{O}$

Мольное отноше- ние $\text{NdCl}_3/$ Na_2MoO_4	MoO_3 , г/л		MoO_3 в осадке		Nd^{3+} , г/л		Nd^{3+} в осадке		Моль- ное соотно- шение $\text{Nd}_2\text{O}_3:$ MoO_3
	в исход. смеси	в фильт- рате	г/л	моль/л	в исход. смеси	в фильт- рате	г/л	моль/л	
0,1	18,08	9,0586	9,0214	0,0626	1,8108	—	1,8108	0,0125	1:10,016
0,2	18,08	6,9488	11,1312	0,0773	3,6216	—	3,6216	0,0250	1:6,184
0,3	18,08	4,5892	13,4908	0,0936	5,4324	—	5,4324	0,0376	1:4,978
0,4	18,08	2,2212	15,8508	0,1101	7,2432	—	7,2432	0,0501	1:4,395
0,5	18,08	1,2212	16,8588	0,1171	9,054	—	9,054	0,0626	1:3,74
0,6	18,08	0,3584	17,7216	0,1231	10,8648	—	10,8648	0,0752	1:3,27
0,66	18,08	—	18,08	0,1255	11,9512	—	11,9512	0,0827	1:3,03
0,7	18,08	—	18,08	0,1255	12,6756	1,0713	11,6043	0,0803	1:3,12
0,8	18,08	—	18,08	0,1255	14,4864	2,1439	12,3425	0,0854	1:2,93
0,9	18,08	—	18,08	0,1255	16,2972	4,2866	12,0106	0,0831	1:3,02
1,0	18,08	—	18,08	0,1255	18,108	6,4298	11,6782	0,0801	1:3,13
1,1	18,08	—	18,08	0,1255	19,9188	7,9301	11,9887	0,0830	1:3,02
1,2	18,08	—	18,08	0,1255	21,7296	9,859	11,8706	0,0822	1:3,05
1,3	18,08	—	18,08	0,1255	23,5404	11,5737	11,9667	0,0828	1:3,03
1,4	18,08	—	18,08	0,1255	25,3512	13,5026	11,8486	0,0820	1:3,06

Анализ осадка. Объектом исследования служил гидромолибдат неодима $\text{Nd}_2\text{O}_3(3\text{MoO}_3(n\text{H}_2\text{O}))$, синтезированный при $n \geq 0,66$. Осадки переменного состава, образующиеся в системе при $n < 0,66$, не исследованы. Выделенные соединения практически не растворимы в воде.

ИК спектры гидромолибдата неодима сняты на спектрофотометре “SPECORD 751K” в области NaCl в интервале $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Образцы чистых компонентов готовились в виде пасты в вазелиновом масле.

В ИК спектрах гидратированных молекул образца $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ наблюдаются свойственные молекулам H_2O полосы поглощения с максимумами при 3600 , 3300 и 1627 см^{-1} ; $900\text{--}940\text{ см}^{-1}$ – максимальные частоты валентных колебаний молибдатов с тетраэдрическими анионами; 940 см^{-1} – колебания искаженного тетраэдрического аниона MoO_4^{2-} ; 860 см^{-1} – колебания неискаженного тетраэдрического аниона MoO_4^{2-} ; $770\text{--}660\text{ см}^{-1}$ – довольно низкое колебание, не может приписываться валентным и деформационным колебаниям тетраэдрического аниона MoO_4^{2-} (в случае анионов MoO_4^{2-} интенсивность валентных и деформационных колебаний одинакова) [1,2].

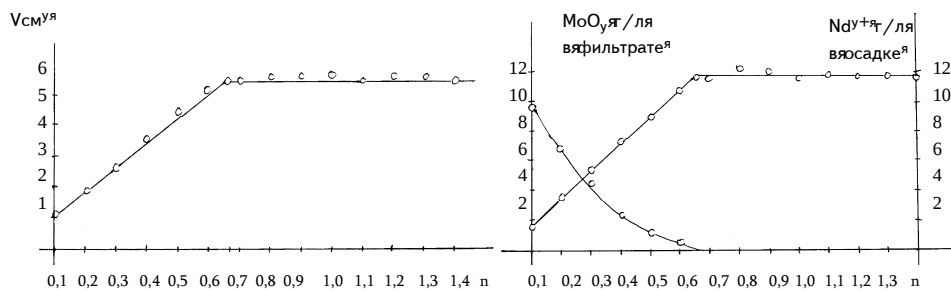


Рис. 1. Зависимость кажущихся объемов осадков от n .

Рис. т. Диаграмма растворимости системы $\text{NdCl}_3\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--H}_2\text{O}$.

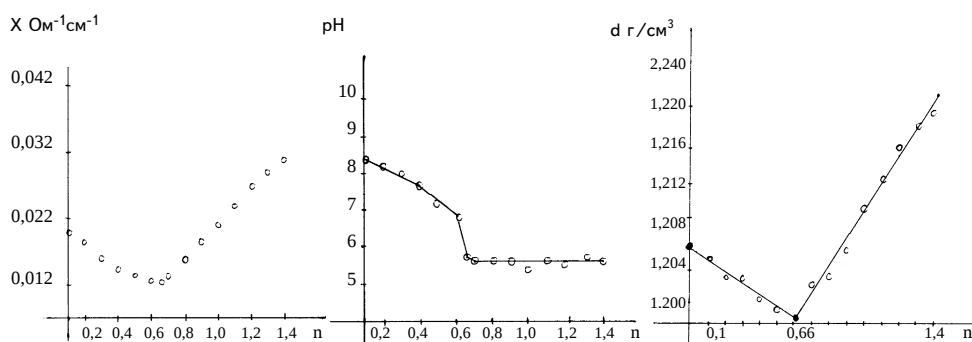


Рис. 3. Зависимость электропроводности, pH и плотности от n .

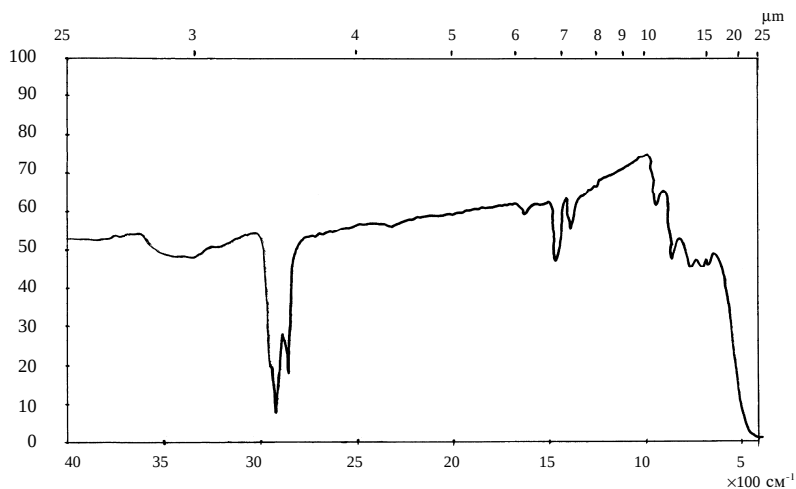


Рис. 4. ИК спектры гидромolibдата неодима.

Вероятно, можно предположить, что в молекуле $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ на характер химической связи Mo--O оказывает определенное влияние, ослабляя ее, атом кислорода соседнего MoO_4 [2].

абсолютный энергетический выход характерны для длины волны, находящейся в ультрафиолетовой зоне ($0,3 \cdot 10^{-12}$ эВ) [3].

Таким образом, нами разработан более выгодный метод водно-солевого синтеза гидромолибдатов РЗЭ. Методами РФА и ИК спектроскопии показано, что полученное соединение является гидромолибдатом неодима ($\text{Nd}_2\text{MoO}_4 \cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$).

Автор выражает благодарность сотрудникам кафедр радиохимии, химии и физики высоких давлений и неорганической химии Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова за помощь в проведении экспериментов и их обсуждение.

**Nd-ՀԻՂՐՈՍՈՒԲԴԱՏԻ ԱՂԻ ՆՍՈՒՇՆԵՐԻ
ՌԱԴԻՈՏԵՐՄՈՒՅՈՒՄԻՆԵՍԵՆՑԻԱՅԻ ՄԻՆԹԵԶԸ, ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ
ԵՎ ՖԵՄԵՆՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Լ. Գ. ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ

Մնացորդային կոնցենտրացիաների մեթոդով հետազոտված են $\text{NdCl}_3\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--H}_2\text{O}$ տիպի գետերոգեն համակարգերը: Պարզված է, որ բոլոր հետազոտված համակարգերում հոսում է փոխանակման ռեակցիա՝ ձևավորելով ՀՀԷ համապատասխան հիդրոմոլիբդատներ: Հանված է $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ սինթեզված աղի նմուշի ռենտգենոգրամա: Որոշված են էլեմենտար բջջի պարամետրերը: Հանված են ԻԿ սպեկտրները և ստացված են դերիվատոգրամները: Հետազոտված է $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ աղի նմուշների ռադիոտերմոլյումինեսցենցիան:

**FEMENOLOGICAL RESEARCH OF RADIOTHERMOLUMINESCENCE
SALTS IN SIMPLE HYDROMOLIBDATES OF RARE EARTH ELEMENTS**

$\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$

L. G. NERSISYAN

By method of residual concentrations were researched heterogeneous systems like $\text{NdCl}_3\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--H}_2\text{O}$. It was established that in all researched systems flows reaction of exchange with formation of corresponding hydromolibdates rare earth elements. Rentgenogram of model of synthesized salts $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ was taken off. Parameters of elementary cell were determined. IK spectrums were take off and derivatogram was get. Radiothermoluminescence salts models of $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Евдокимов А.А., Ефремов В.А., Трунов В.К., Клейнман И.А., Джуринский Б.Ф. Соединения редкоземельных элементов. М., Наука, 1991.
- [2] Царюк В.И., Золин Б.Д., Джуринский В.Ф. // Журнал неорганической химии, 1996, т. 41, N3, с. 489.
- [3] Нерсисян Л.Г., Власов В.К. // Хим. ж. Армении, 2002, т. 55, N4, с. 133.
- [4] Шарло Г. Методы аналитической химии. М.-Л., 1965.
- [5] Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., 1960.
- [6] Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе. М., 1960.