

СПЕКТРОСКОПІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗАСТИГЛИХ ПЛАВІВ СИСТЕМИ $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$

В. Ф. Зінченко, О. Г. Єрвюмін, В. П. Антонович, Н. О. Чівірева, І. В. Стоянова, Г. В. Вольчак, П. Г. Дога

*Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України, 86, Люстдорфська дорога, Одеса 65080, Україна,
e-mail: vfzinchenko@ukr.net*

Методами ІЧ-спектроскопії пропускання, спектроскопії дифузного відбиття та люмінесцентної спектроскопії із залученням даних РФА встановлено характер взаємодії у системах $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$ та $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$. Виявлено зростання вмісту Eu(II) та зменшення вмісту Eu(III) завдяки реакціям окиснення – відновлення між компонентами систем. Домінуюча роль йонів Eu^{2+} у сольовому плаві проявляється особливо чітко на спектрах люмінесценції наявністю інтенсивної смуги в ділянці 430–440 нм. Незначний вміст йонів Eu^{3+} виявлено методом спектроскопії дифузного відбиття у нерозчинному осаді нижньої частини сольового плаву. Обговорюється механізм окисно-відновних та обмінних реакцій між компонентами фторидної системи і хлоридним розплавом.

Ключові слова: спектроскопічні методи, фториди Європію та Церію, окиснення – відновлення, сольові плави, люмінесценція.

ВСТУП. Європій та Церій належать до лантанідів змінної валентності, оскільки крім звичного ступеня окиснення +3, вони у своїх сполуках, зокрема, фторидах виявляють також ступені окиснення +2 та +4 відповідно. Прояв того чи іншого ступеня залежить від аніонного оточення, й у випадку йонів F^- стабілізуються сполуки EuF_2 та CeF_4 . Слід зазначити, що валентні стани Eu(II) та Ce(IV) певною мірою виявлено навіть у елементних речовинах, тобто відповідних металах [1]. Раніше [2] методом спектроскопії дифузного відбиття системи $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$ нами виявлено окисно-відновну взаємодію з утворенням фаз на основі EuF_2

та сполук типу EuCeF_6 . Показано, що здатність до такої взаємодії суттєво зростає за підвищення температури, що свідчить про ендотермічний характер утворюваних фаз. З іншого боку, при дослідженні розчинення й кристалізації окремих фторидів лантанідів, зокрема, EuF_3 та CeF_3 у сольовому розплаві NaCl-KCl , виявлено факт часткового відновлення EuF_3 та, меншою мірою, окиснення CeF_3 у хлоридному розплаві за високих температур та умов інертного середовища (Ar) [3,4]. Застиглі плави виявили цікаві спектральні властивості, а саме – інтенсивну блакитну люмінесценцію ультрамікроскопічними частинками фторидів.

Аналогічне явище має місце при розчиненні сполук Eu(II) інших типів, зокрема, халькогенідів [5]. Водночас показано, що нерозчинна частина плаву виявляє люмінесценцію, характерну для сполук Eu(III) завдяки 4f–4f електронним переходам [6]. Дослідження поведінки складнофторидних систем, зокрема, $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$ у розплаві NaCl-KCl досі не проводили. Можна очікувати на більш виразний (порівняно з індивідуальними фторидами) перебіг взаємодії термічно обробленої системи з хлоридним розплавом.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.

Проведено синтез зразків $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$ еквімолярного складу твердофазовим способом. Для цього ретельно подрібнені порошки заздалегідь синтезованих у молярному співвідношенні 1:1 компонентів змішували, пресували у таблетки і вміщували у пробірки з кварцового скла, які евакуювали й заварювали. Вихідними препаратами слугували оксиди лантанідів високої чистоти. Європій (III) фторид (EuF_3) одержано шляхом оброблення оксиду Європій (III) марки ЕіО-Ж (ОСТ 48–199–81) концентрованою H_2F_2 кваліфікації х. ч. з наступним осушенням у вакуумі і високотемпературним прожарюванням в інертному середовищі (He). Аналогічним шляхом було одержано Церій (III) фторид (CeF_3) із Церій діоксиду (CeO_2) марки ЦеО-Д (ОСТ 48–195–81), із додаванням H_2O_2 як відновника. Зразки фторидів витримували за 1050 °С упродовж 4 год. у вертикальній печі, після чого виймали й охолоджували на повітрі. У раніше [2] проведеному експериментальному дослідженні методом РФА встановлено, що за високотемпературного (до 1100 °С) про-

жарювання в інертному середовищі (He) або вакуумі відбуваються суттєві фазові зміни у зразку системи $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$, а саме: вміст $\alpha\text{-EuF}_3$, як і CeF_3 суттєво зменшується майже до нуля, натомість виникають фази $\beta\text{-EuF}_3$ (гексагональна сингонія) та EuF_{2+x} (кубічна сингонія). Скоріш за все, саме на базі фаз гексагональної сингонії (CeF_3 та $\beta\text{-EuF}_3$) й має утворюватися складний фторид EuCeF_6 [7]. Після охолодження зразки системи розтирали й змішували зі плавом сольової системи NaCl-KCl еквімолярного складу у масовому співвідношенні фторид: хлорид як 1:9. Суміші знову вміщували в пробірки з кварцового скла висотою 10 і діаметром близько 1 см, які, своєю чергою, вміщували у реактор із кварцового скла, евакуювали і заповнювали інертним газом (He) й далі – у вертикальну (шахтну) піч. Термооброблення зразків проводили за температури 700 °С, за якої сольова частина перебуває у розплавленому стані й насичується фторидом упродовж 2-х год. Потім піч вимикали, а після повного охолодження пробірки витягували з неї. У застиглих плавах чітко видно межу поділу між донною частиною (нижня частина плаву, нерозчинний залишок) і верхньою частиною (верхня частина плаву, застиглий розчин – розплав) через значну різницю у густині речовин. Зразки сольових застиглих плавів є безбарвними зі слабкою люмінесценцією за прямого сонячного опромінення.

Зі спектроскопічних методів застосовано наступні: ІЧ-спектроскопія пропускання, спектроскопія дифузного відбиття (ДВ) та люмінесцентна спектроскопія. ІЧ-спектри пропускання записували у координатах $T = f(\tilde{\nu})$, де $T, \tilde{\nu}$ – пропускання й хвильове число, відповідно, на спектрофотометрі

«Frontier Perkin-Elmer» (США) у діапазоні хвильових чисел 4000–200 см^{-1} . Зразки на основі CsI готували за стандартною методикою. Спектри ДВ вимірювали за допомогою спектрофотометра «Lambda-9» («Perkin-Elmer») у діапазоні 200–2500 нм як залежності:

$$F(R) = f(\lambda) = (1-R)^2 / 2R = k / s, \quad (1)$$

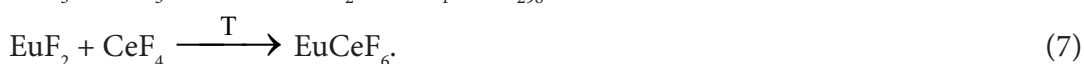
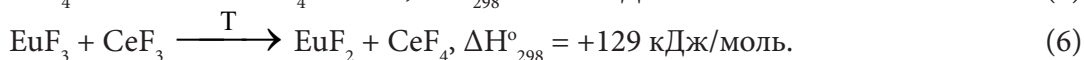
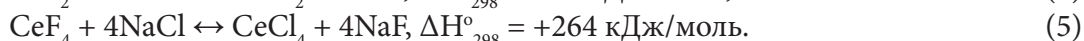
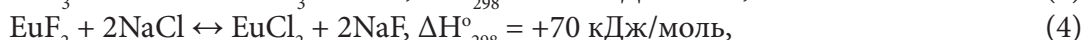
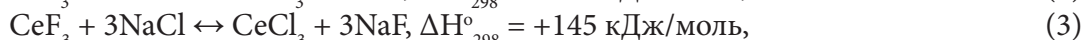
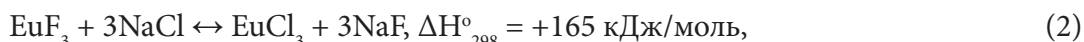
де $F(R)$ – функція Кубелки – Мунка, R – відносне відбиття, k , s – коефіцієнти поглинання й розсіювання відповідно.

Запис спектрів люмінесценції проводили на спектрофлуориметрі «Fluorolog-FL 3-22» (Франція) за кімнатної температури при різних довжинах хвиль збудження, вибір яких здійснювали, виходячи з літературних даних та з положення спектрів збудження.

Оцінку вмісту розчинної речовини проводили за методикою, що базується на термодинамічному розрахунку реакцій подвійного йонного обміну між фторидом

лантаніду та сольовим розплавом [4] за однією зі схем (2)–(5). Попередня оцінка ΔH_{298}° зазначених реакцій свідчить про їхній ендотермічний характер ($\Delta H_{298}^{\circ} > 0$). Розгляд схем (4) і (5) впливає з первинної взаємодії реакцій окиснення – відновлення (6) між EuF_3 та CeF_3 [2]. Реакцією, що сприяє такій взаємодії, є комплексоутворення між EuF_2 та CeF_4 (7). Приблизна термодинамічна оцінка зазначеної вище реакції вказує на значення $\Delta H_{298}^{\circ} \approx -50$ кДж/моль, що зменшує значення ΔH_{298}° реакції (6) лише до +79 кДж/моль.

Виходить, що найвигіднішою з термодинамічної точки зору реакцією є (3), натомість взаємодія CeF_4 з NaCl при розчиненні у хлоридному розплаві є найменш вигідною. Отже, найвищою має бути розчинність у розплаві NaCl-KCl саме EuF_2 , у той час як розчинність EuF_3 , CeF_3 й, особливо, CeF_4 має бути значно меншою через те, що розчинність та ΔH_{298}° обмінної реакції є оберненими одна до одної величинами [4]



Таблиця

Положення смуг поглинання в ІЧ-спектрах систем

Система	$\tilde{\nu}$, см^{-1}				
	NaCl-KCl	Ce(III)-F Eu(II,III)-F	Ce(IV)-F	Eu(III)-O Ce(III)-O Ce(IV)-O	Si-O
$\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$		231, 257, 277	343, 356	805, 878	1056, 1083
$\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$	224	237, 257			

На ІЧ-спектрах пропускання зразка системи $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$ (табл.) в області $250\text{--}400\text{ см}^{-1}$ видно дві смуги, що складаються з добре розділених піків за наступних значень хвильових чисел: $277, 257, 231\text{ см}^{-1}$ та $356, 343\text{ см}^{-1}$. Перші з них, скоріш за усе, відповідають коливанням зв'язків Eu(II,III)-F , а другі – Ce(IV)-F . Смуга, що складається з піків при $878, 805\text{ см}^{-1}$, очевидно, відповідає коливанням зв'язків Ce(IV)-O та Eu(III)-O , Ce(III)-O відповідно, які виникають завдяки пірогідролізу реагентів та продуктів реакції. Смуга в ділянці $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ (піки при $1083, 1056\text{ см}^{-1}$) пов'язана з домішкою Si-O , що неминуче виникає при прожарюванні зразка у посудині з кварцового скла. Рівень пропускання зразка є вельми високим – $75\text{--}95\%$, що свідчить про його високу кристалічність. У зразків, що містять у своїй основі хлоридний плав, тобто застиглий розчин-розплав, на ІЧ-спектрі пропускання найбільш виразними є смуги, що відповідають коливанням зв'язків основи – NaCl й KCl ділянці близько $220\text{--}230\text{ см}^{-1}$ (пік за 224 см^{-1}). Натомість смуги, що відповідають розчинній речовині (дисперсній фазі фторидів), є значно слабшими (табл.). Зв'язки Ce(IV)-F (й відповідна смуга), мабуть, зникають у сольовому розплаві через відновлення Ce(IV) під дією іонів Cl^- . Через суттєво нижчу температуру термообробки зразків сольових плавів на них також відсутня вже згадана смуга коливань зв'язків Si-O , а також Ce-O й Eu-O . У останньому випадку сольовий розплав слугує досить надійним захистом від дії атмосферної вологи, а, отже, – від пірогідролізу. Тому на кривій зразка $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$ є наявною лише смуга, що складається з піків при $257, 237\text{ см}^{-1}$, які відповідають коливанням зв'язків

Eu(II,III)-F та Ce(III)-F . Прозорість зразків системи $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$ є значно нижчою, що, ймовірно за усе, є свідченням ультрамікродисперсного складу застиглих плавів. Аналіз спектрів дифузного відбиття зразків досліджуваної системи підтверджує в цілому передбачений характер взаємодії.

Так, на спектральній залежності $F(R) = f(\lambda)$ зразка $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$ у ближньому ІЧ-діапазоні спектру ($1900\text{--}2300\text{ нм}$) виявлено (рис. 1, крива 1, в) слабкі залишки смуги, що відповідає $4f\text{--}4f$ електронним переходам у йоні Eu^{3+} . Інтенсивність цієї залишкової смуги у $20\text{--}30$ разів є нижчою порівняно з такою для вихідної сполуки EuF_3 , що свідчить про суттєве зменшення вмісту або навіть зникнення фази зазначеного складу.

Натомість в УФ-діапазоні спектру (рис. 1, крива 1, а) виникає смуга поглинання, що складається з двох широких смуг високої інтенсивності, що є характерним для $4f\text{--}5d$ електронних переходів у йонах Eu^{2+} , з частковим накладанням смуг переносу заряду $\text{Ce}^{3+}\rightarrow\text{Ce}^{4+}$.

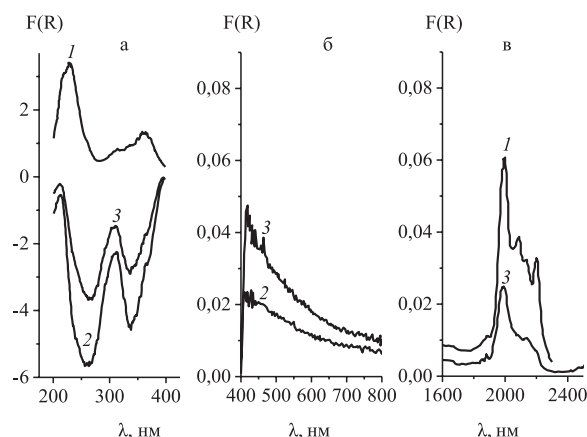


Рис. 1 – Спектри дифузного відбиття (а – УФ, б – видимий, в – ближній ІЧ-діапазони) зразків систем: 1 – $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$ після прожарювання, 2 – $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$ (верхня частина плаву), 3 – $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$ (нерозчинний осад).

Отже, скоріш за все, у системі утворюється переважно сполука EuCeF_6 можливої гексагональної сингонії. Саме вона, а точніше, її складова, EuF_2 переходить у розтоп NaCl-KCl за їхньої взаємодії одне з одним. Спектр дифузного відбиття плаву $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$ в УФ-діапазоні (рис. 1, криві 2, 3,а) являє собою смугу з від'ємним поглинанням, яка складається з двох піків, що є свідченням прояву люмінесценції у ближньому видимому діапазоні спектру. При цьому інтенсивність (глибина) піків гомогенного плаву (верхня частина плаву) є у понад 2 рази вищою, ніж для нерозчинного осаду. Слід відзначити, що для верхньої частини плаву у ближньому ІЧ-діапазоні спектру відсутні будь-які піки і смуги поглинання. Це є свідченням на користь наявності лише сполук Eu(II) і відсутності сполук Eu(III) . Спектр дифузного відбиття нерозчинного осаду у ближньому ІЧ діапазоні спектру містить широку, слабо розділену смугу поглинання $4f\text{-}4f$ електронних переходів у йонах Eu^{3+} вельми слабкої інтенсивності (майже у 2,5 рази слабшу за таку для зразка $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$) (рис. 1, крива 3, в). Що стосується сполук Ce(III) та Ce(IV) , то їхню наявність або відсутність зі спектрів дифузного відбиття встановити доволі складно.

Спектр люмінесценції зразка системи $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$ після прожарювання (рис. 2, крива 1) виявляє наявність двох смуг достатньо близької одна до одної інтенсивності у блакитному діапазоні, що, найімовірніше, вказує на електронні $5d\text{-}4f$ переходи у йонах Ce^{3+} та Eu^{2+} . За довжин хвиль збудження 265–365 нм у спектрах емісії фіксують дві широкі й інтенсивні смуги з максимумами при 405–410 і 480–485 нм, що на-

кладаються одна на одну (рис.2, крива 1). Першу смугу, ймовірно, можна віднести до люмінесценції йона Ce^{3+} . Порівняно зі спектрами випускання зразка $\text{CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$ ($\lambda_{36.} = 265$ нм, щілина 1,5–1,5 нм, один максимум при 368 нм) ця смуга є істотно зсунутою батохромним чином. Другу смугу можна віднести до електронних $4f\text{-}5d$ переходів у йоні Eu^{2+} .

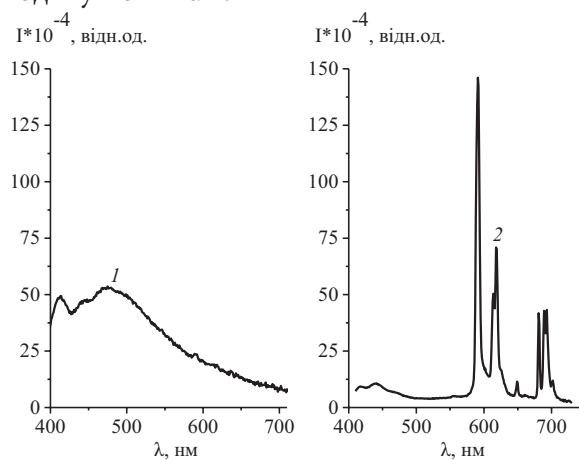


Рис. 2 – Спектри люмінесценції зразків системи $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$ після прожарювання за наступних параметрів:

- 1 – $\lambda_{36.} = 365$ нм, щілина 2,0–2,0 нм,
- 2 – $\lambda_{36.} = 398$ нм, щілина 2,0–2,0 нм

Порівняно зі спектром люмінесценції зразка $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ ($\lambda_{36.} = 365$ і 372 нм, щілина 0,6–0,6 нм, один максимум при 430–435 нм) також спостерігається істотний батохромний зсув смуги емісії. Під час запису спектрів люмінесценції при $\lambda_{36.} = 395$ і 398 нм (щілина 2–2 нм) на спектральних кривих спостерігалися смуги емісії, характерні для йона Eu^{3+} при довжинах хвиль: 591 нм (електронний перехід ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), 613(614) і 619(618) нм (електронний перехід ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$), 681(682), 689, 693 нм (електронний перехід ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$) (рис.3, крива 2) Порівняно

зі спектром люмінесценції зразка $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ (нерозчинний осад) перші дві смуги є батохромним чином зсунутими. Таким чином, у досліджуваному зразку присутні обидві валентні форми Європію ($+2$ і $+3$) та Ce^{3+} . Наявність йона Eu^{2+} , який міг утворитися в результаті окисно-відновної реакції між йонами Eu^{3+} і Ce^{3+} , дозволяє припустити наявність у зразку йона Ce^{4+} . Спектри люмінесценції верхньої частини плаву та нерозчинного осаду системи $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$ містять лише інтенсивні смуги (рис.3) у блакитній області спектру, що відповідають електронним $4f\text{-}5d$ переходам у йонах Eu^{2+} .

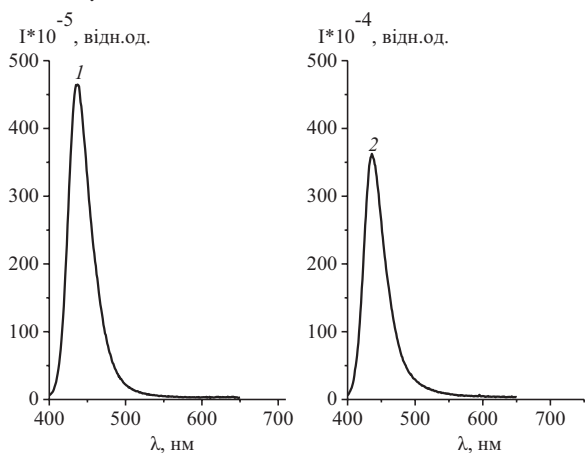


Рис. 3 – Спектри люмінесценції зразків системи $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$:

1 – верхня частина плаву, $\lambda_{36.} = 336$ нм, щілина 0,6–0,6 нм; 2 – нерозчинний осад, $\lambda_{36.} = 350$ нм, щілина 0,6–0,6 нм.

При цьому інтенсивність люмінесценції останнього є значно (~у понад 10 разів) нижчою, вочевидь через менший вміст сольового плаву. Водночас будь-які смуги люмінесценції $4f\text{-}4f$ електронних переходів у йонах Eu^{3+} відсутні, що підтверджує їхній незначний вміст як у верхній частині со-

льового плаву, так й у нерозчинному осаді. У цьому й полягає їхня суттєва відмінність від спектрів люмінесценції плаву $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$, в якого наявні смуги випромінювання, зумовлені електронними $4f\text{-}4f$ переходами у йонах Eu^{3+} [6]. Слід також зазначити, що на спектрі люмінесценції застиглому плаву $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$ (верхня частина), на тлі широкої й вельми інтенсивної смуги проявляються вузькі пічки нез'ясованої природи. Автори [8], що спостерігали аналогічне явище при люмінесценції кристалу KCl , допованого йонами Eu^{2+} й Eu^{3+} , пояснювали його реабсорбцією з Eu^{2+} до Eu^{3+} . Отже, воно є непрямым свідченням наявності залишкової кількості йонів Eu^{3+} у застиглому сольовому плаві. В спектрах верхньої частини плаву за всіх довжин хвиль збудження (265, 336 і 395 нм) фіксується одна інтенсивна смуга з максимумом 434–440 нм, яка, найімовірніше, зумовлена $4f\text{-}5d$ переходами в йоні Eu^{2+} . При $\lambda_{36.} = 395$ нм (дозволяє зафіксувати люмінесценцію Eu^{3+}) у спектрі, записаному за великих щілин (2,0–2,0 нм), в області довжин хвиль 500–600 нм спостерігається низка мало інтенсивних смуг, віднесення яких провести важко. Таким чином, як у верхній частині зразка сольового плаву, так і у нерозчинному осаді домінуючою формою йонів є Eu^{2+} . Відсутність смуги емісії йона Ce^{3+} говорить про домінування форми Ce^{4+} . Оскільки в усіх зразках систем $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ і $\text{CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$, досліджених раніше, фіксуються обидві валентні форми Європію і Церію, як і у вихідному зразку системи $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$, можна зробити висновок, що при взаємодії останнього з розплавом NaCl-KCl у інертному середовищі відбувається додаткове відновлення йонів Eu^{3+} і додаткове окиснення йонів Ce^{3+} .

ВИСНОВКИ

Спектроскопічними методами підтверджено окисно-відновну взаємодію між EuF_3 та CeF_3 у твердофазній високотемпературній реакції з утворенням фаз на основі EuF_2 та CeF_4 .

Встановлено факт розчинення зазначених продуктів взаємодії у розплаві NaCl-KCl із переважним переходом у розчин йонів Eu^{2+} , про що свідчить високо інтенсивна блакитна люмінесценція (5d–4f електронні переходи) й відсутність такої для йонів Eu^{3+} (4f–4f електронні переходи) у застиглих солевих плавах.

ПОДЯКА. Роботу профінансовано за рахунок тематики фундаментальних досліджень за бюджетною програмою 6541230 «Підтримка розвитку пріоритетних напрямів наукових досліджень» НАН України, тема № П.4.20 (414) (2020–2021рр.) «Вплив окисно-відновних реакцій на фотолюмінесценцію лантанідів у різних валентних станах в окисдно-галогенідних кристалах та комплексах».

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАСТЫВШИХ ПЛАВОВ СИСТЕМЫ $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$

*В. Ф. Зинченко, О. Г. Еремин,
В. П. Антонович, Н. А. Чивирева,
И. В. Стоянова, А. В. Вольчак, П. Г. Дога*

*Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины, 86, Люстдорфская дорога, Одесса 65080, Украина,
e-mail: vfzinchenko@ukr.net*

Методами ИК-спектроскопии пропускания, спектроскопии диффузного отражения и люминесцентной спектроскопии с привлечением данных РФА установлен характер взаимодействия в системах $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$ и $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$. Выявлен рост содержания Eu(II) и уменьшение содержания Eu(III) благодаря реакциям окисления – восстановления между компонентами систем. Доминирующая роль ионов Eu^{2+} в солевом плаве проявляется особенно четко на спектрах люминесценции наличием интенсивной полосы в области 430–440 нм. Незначительное содержание ионов Eu^{3+} обнаружено методом спектроскопии диффузного отражения в нерастворимом осадке нижней части солевого плава. Обсуждается механизм окислительно-восстановительных и обменных реакций между компонентами фторидной системы и хлоридным расплавом.

Ключевые слова: спектроскопические методы, фториды европия и церия, окисление – восстановление, солевые плавы, люминесценция.

SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF SOLIDIFIED MELTS OF THE $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3\text{-NaCl-KCl}$ SYSTEM

V. F. Zinchenko, O. G. Ieryomin,
V. P. Antonovich, N. O. Chivireva,
I. V. Stoianova, G. V. Volchak, P. G. Doga

O. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the
National Academy of Sciences of Ukraine, 86
Lustdorfska doroga str., Odessa 65080, Ukraine,
tel. (+3048) 793-70-34,
e-mail: vfzinchenko@ukr.net

The nature of the interaction in the $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$ system in the process of high-temperature (1050 °C) oxidation - reduction reaction was established by the methods of IR transmission spectroscopy, diffuse reflection spectroscopy and fluorescence spectroscopy. Here is a significant bathochromic shift to 480-485 nm band of blue luminescence of Eu(II) - containing phases, due to the 5d-4f electronic transitions, as well as the manifestation of orange-red luminescence of Eu(III) - containing phases due to 4f-4f electronic transitions in the range of 590-690 nm. There is a bathochromic shift of the IR bandwidth in the spectrum of the solidified salt melt as a result of dissolution of the fluoride system. Diffuse reflection spectra reveal changes in the composition of the phases that dissolve in the salt melt due to exchange reactions. The wide absorption band in the UV range gives way to a negative absorption band consisting of two peaks due to luminescence. The almost complete disappearance of the band of 4f-4f transitions in Eu(III) in the near-IR range of the spectrum is evidence of its entire reduction in the chloride melt to Eu(II). The character of the luminescence spectra of

solidified salt melts also changes in comparison with the initial sample of the $\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$ system, namely, the luminescence band of Ce^{3+} ions disappears, and the luminescence band of Eu^{2+} ions at 430-440 nm becomes narrow and highly intensive. The luminescence band of Eu^{3+} ions in the orange-red region of the spectrum disappears completely. Thus, Eu^{2+} ions become dominant in the formation of the spectral picture of the solidified salt melt, which is evidence of the completion of the redox process in the system.

Key words: spectroscopic methods, Europium and Cerium fluorides, oxidation-reduction, solidified saline melts, and luminescence.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ионова Г. В., Вохмин В. Г., Спицын В. И. Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов. – М.: Наука, 1990.
2. Єр'омін О. Г. Бінарні та складні фториди лантанідів: синтез, структура та оптичні властивості: автореф. дис...канд. хім. н. – Одеса, 2012.
3. Зінченко В. Ф., Вольчак Г. В., Єр'омін О. Г., Стоянова І. В., Чівірева Н. О., Кулешов С. В., Дога П. Г. Спектральні властивості ультрадисперсних систем LaF_3 та EuF_3 у застиглому плаві NaCl-KCl // Поверхність. – 2019. – 26, вып. 11. – С. 394-402. doi: 10.15407/Surface.2019.11.394.
4. Зінченко В. Ф., Єр'омін О. Г., Вольчак Г. В., Стоянова І. В. Спектроскопічне дослідження застиглих сольових плавів систем NaCl-KCl-LnF_3 (Ln - La÷Lu) // Вісник Львівського університету. Серія

- хімічна – 2020. – вип. 61. – Ч. 2. – С. 394–403. doi: <https://doi.org/10.30970/vch.6102.394>.
5. Зинченко В. Ф., Павлинчук С. А., Мешкова С. Б., Топилова З. М. Синтез и люминесценция структур EuX ($X - \text{S, Se}$) в солевых системах // Расплавы. – 2013. – № 6. – С. 35–41.
 6. Свиридов Д. Т., Свиридова Р. К., Смирнов Ю. Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. – М.: Наука, 1976.
 7. Brown D. Halides of the transition elements. Halides of the lanthanides and actinides. – London-New York-Sydney: A. Wiley-Interscience Publication, 1969.
 8. Jun-Gill K., Min-Kook N., Yongku S. Luminescence from KCl co-doped with Eu^{2+} and Eu^{3+} ions // *J.Phys. Condens. Matter*. – 2000. – 12, No10. – P. L199–L203.
 1. Ionova G.V., Vokhmin V.G., Spitsyn V.I. *Regularities in properties of the lanthanides and actinides*. (Moscow: Nauka, 1990). [in Russian].
 2. Ieriomin O.G. Binary and complex fluorides of lanthanides: synthesis, structure and optical properties. Ph.D (Chem.) Thesis. (Odessa, 2012). [in Ukrainian].
 3. Zinchenko V.F., Volchak G.V., Ieriomin O.G., Stoyanova I.V., Chivirova N.O., Kuleshov S.V., Doga P.G. Spectral properties of ultrafine systems LaF_3 and EuF_3 in a frozen melt NaCl-KCl. *Surface*. 2019. 26 (11): 394. doi: 10.15407/Surface.2019.11.394. [in Ukrainian].
 4. Zinchenko V., Ieriomin O., Volchak G., Stoyanova I. Spectroscopic study of stiffened saline melts of NaCl-KCl- LnF_3 (Ln-La+Lu) systems. *Lviv University Herald. Chemistry*. 2020. 61, Part 2:394. doi: <https://doi.org/10.30970/vch.6102.394>. [in Ukrainian].
 5. Zinchenko V.F., Pavlinchuk S.A., Meshkova S.B., Topilova Z.M. Synthesis and luminescence of EuX ($X - \text{S, Se}$) structures in the salt systems. *Melts*. 2013. 6: 35. [in Russian].
 6. Sviridov D.T., Sviridova R.K., Smirnov Iu.F. *Optical spectra of ions of transition metals in the crystals*. (Moscow: Nauka, 1976). [in Russian].
 7. Brown D. *Halides of the transition elements. Halides of the lanthanides and actinides*. (London-New York-Sydney: A.Wiley-Interscience Publication, John Willey and Sons Ltd, 1969).
 8. Jun-Gill K., Min-Kook N., Yongku S. Luminescence from KCl co-doped with Eu^{2+} and Eu^{3+} ions. *J.Phys. Condens. Matter*. 2000. 12 (10): L199.

Стаття надійшла 07.10.2020