

Д.О. СТОРОЖЕНКО, канд. хім. наук, доц., ПНТУ, Полтава,
О.Г. ДРЮЧКО, канд. хім. наук, доц., ПНТУ, Полтава,
Н.В. БУНЯКІНА, канд. хім. наук, доц., ПНТУ, Полтава,
І.О. ІВАНИЦЬКА, канд. хім. наук, доц., ПНТУ, Полтава

ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ Й ФАЗОУТВОРЕННЯ У СУЛЬФАТНИХ, НІТРАТНИХ, ХЛОРИДНИХ ВОДНО-СОЛЬОВИХ СИСТЕМАХ НЕОДИМУ І ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ

Із застосуванням комплексу фізико-хімічних методів авторами вивчено природу й закономірності хімічної взаємодії структурних компонентів, гетерогенних рівноваг (25 – 100 °С) у потрійних водно-сольових системах сульфатів, нітратів, хлоридів неодиму і елементів ІА групи періодичної системи. Виявлена низка особливостей і закономірностей у їх сукупній поведінці.

Ключові слова: фазоутворення, неодим, лужні метали, нітратні, сульфатні, хлоридні водно-сольові системи.

Для одержання нанодисперсних неорганічних матеріалів на основі оксидів перехідних і рідкісноземельних елементів перспективними є використання методів „м'якої хімії“, оснований на проведенні синтезу із водних (чи неводних) розчинів при відносно невисоких температурах.

Ключовими їх достоїнствами являються можливості одержання продуктів із контрольованим складом і мікроморфологією, економічність, екологічність та ін. Механізм формування наночастинок в таких умовах з фізико-хімічної точки зору достатньо складний і може включати паралельно протікаючі процеси гідратації (сольватації), асоціації, комплексоутворення, утворення й трансформування гетерофаз, закономірності перебігу яких мало вивчені. У зв'язку з цим, однією із головних задач являється фундаментальне вивчення механізмів і динаміки процесів протікаючих при формуванні наночастинок, що передбачає системне дослідження складу, будови, властивостей й мікроморфології проміжних сполук, які у більшості випадків визначають мікроструктуру і структурно-чутливі характеристики кінцевих функціональних наноматеріалів.

Нині продовжується пошук нових методів і комплексних технологій для синтезу спеціальних, функціональних оксидних РЗЕ-вмісних матеріалів із використанням багатокомпонентних водно-сольових систем [1 – 3].

© Д.О. Стороженко, О.Г. Дрючко, Н.В. Бунякіна, І.О. Іваницька, 2013

Наявні відомості щодо стану і можливих напрямків удосконалення технологій створення таких матеріалів, існуючі вимоги до їх стабільності й відтворюваності властивостей, розширення сфер їх використання [3, 4] ініціювали продовження нашого дослідження за цією тематикою.

Вибір у якості об'єктів дослідження систем на основі неодиму обумовлений існуючими статистичними даними про найбільшу вірогідність зміни складу чи структури сполук, утворюваних неодимом, при переході по природному ряду від лантану до лютецію.

Постановка завдання. Для оцінки можливості керування вказаними процесами і одержання матеріалів із заданими властивостями із застосуванням комплексу фізико-хімічних методів:

а) вивчити хімічну взаємодію в інтервалі 25 – 100 °С, гетерогенні рівноваги у модельних водно – сольових системах $M_2SO_4 - Nd_2(SO_4) - H_2O$, $MNO_3 - Nd(NO_3)_3 - H_2O$, $MCl - NdCl - H_2O$ ($M - Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$);

б) побудувати політермічні діаграми розчинності систем. Визначити концентраційні й температурні межі кристалізації вихідних речовин і виявлених подвійних солей;

в) з'ясувати оптимальні умови росту і провести синтез подвійних сульфатів, нітратів, хлоридів неодиму і елементів ІА групи періодичної системи, вивчити їх властивості та підтвердити індивідуальність;

г) установити закономірності залежності числа, складу, властивостей подвійних солей, що утворюються у досліджуваних системах, від радіуса катіона лужного металу, природи аніону й температури.

Експериментальна частина. Для з'ясування характеру хімічної поведінки структурних компонентів і фазових рівноваг у досліджуваних водно-сольових системах – прекурсорах багатокомпонентних РЗЕ-вмісних функціональних матеріалів ізотермічно, в температурному діапазоні існування розчинів у повних концентраційних співвідношеннях використано метод розчинності і методика, описана в попередній нашій публікації [5].

Хімічний аналіз рідких і твердих фаз проводили на вміст іонів Nd^{3+} , SO_4^{2-} , Cl^- й азоту. Кількість неодиму визначали трилонометрично за наявності ксиленолового оранжевого в ацетатному буферному розчині, сульфат-іон – гравіметричним аналізом, Cl^- -іон – методом Мора, азот – методом відгонки. Уміст солей лужних металів розраховували за різницею, виходячи із загального вмісту сульфатів, нітратів чи хлоридів. Отримані результати для окремих складових аналізу перераховували на склад солей і потім наносили

на діаграми розчинності.

Ідентифікацію подвійних солей, виявлених у системах, проводили за методом Скрейнемакера, хімічним та кристалооптичним методами аналізу. Синтезовані сполуки досліджували також пікнометричним, мікрофотографічним, термографічним, ІЧ спектроскопічним, рентгенофазовим і, по можливості, рентгеноструктурним методами.

Результати та їх обговорення. Одержані експериментальні дані з вивчення систем узагальнені, зведені в таблицю та використовуються для графічної інтерпретації результатів дослідження.

В інтервалі 25 – 100 °С між структурними компонентами виявлені обмінні взаємодії з утворенням нових подвійних солей, які можна розглядати як координаційні сполуки різної стійкості. Вивчені їх кількість (двадцять одна), склад, можливі види сполук, концентраційні межі кристалізації фаз, що співіснують в конкретних системах, характер їх розчинності, побудовані фазові діаграми розчинності.

Концентраційним межам насичених розчинів, із яких виділяються подвійні солі, відповідають склади нонваріантних точок відповідних ізотерм розчинності. Усі вони синтезовані у монокристалічному вигляді. Підтверджено їх індивідуальність та проведено системне вивчення низки їх властивостей.

Отримані політермічні діаграми розчинності систем (як приклад, див. рис. для системи $\text{KNO}_3 - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$, однієї із 15 досліджених) у температурному діапазоні існування розчинів наочно ілюструють складність характеру взаємодії між структурними компонентами в об'єктах дослідження, стадійність перетворень та вказують на достатню чутливість й ефективність застосованого комплексу фізико-хімічних методів для розв'язання подібних завдань.

Так системи $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$ і $\text{Li}(\text{Na})\text{Cl} - \text{NdCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25 – 100 °С, $\text{KCl} - \text{NdCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25 – 50 °С, $\text{LiNO}_3 - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25 – 50 °С, $\text{Na}(\text{K})\text{NO}_3 - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25 °С – евтонічного типу.

У системах сульфат натрію (калію, рубідію, цезію) – сульфат неодиму – вода утворюються сполуки складу $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (25 – 100 °С), $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (25 – 100 °С), $\text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (25 °С), $\text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ (50 – 100 °С), $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (25 – 75 °С), $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ (100 °С), $5\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ (50 – 100 °С) і $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (25 – 50 °С).

Таблиця – Фазові рівноваги і подвійні солі у потрійних сульфатних, нітратних та хлоридних системах лужних металів і неодиму при 25 – 100 °С

М – лужний метал	Склад* подвійного нітрату	Температурний інтервал кристалізації	Характер розчинності подвійного нітрату
Система $M_2SO_4 - Nd_2(SO_4) - H_2O$			
Li	система евтонічного типу при 25 – 100°C		
Na	система евтонічного типу при 25°C		
	1–1–2	50 – 100°C	конгруентний
K	система евтонічного типу при 25°C		
	1–1–2	50 – 100°C	конгруентний
	3–2–8	50°C	інконгруентний
	5–1	50 – 100°C	інконгруентний
Rb	система евтонічного типу при 25°C		
	1–1	50 – 100°C	конгруентний
Cs	система евтонічного типу при 25°C		
	1–1–8	50 – 75°C	конгруентний
	1–1	100°C	конгруентний
Система $MNO_3 - Nd(NO_3)_3 - H_2O$			
Li	система евтонічного типу при 25 – 50°C		
	3–2–4	65	інконгруентний
		100	конгруентний
Na	система евтонічного типу при 25°C		
	2–1–2	50 – 100°C	інконгруентний
K	система евтонічного типу при 25°C		
	2–1–2	50°C	інконгруентний
	3–2–1	50°C	інконгруентний
	3–2–1	65 – 100°C	конгруентний
Rb	5–2–2	25°C	інконгруентний
		50°C	конгруентний
	3–2–1	50°C	інконгруентний
	3–2–1	65 – 100°C	конгруентний
Cs	2–1–3	25 – 65°C	інконгруентний
	2–1–2	100°C	інконгруентний
	1–1–3	50 – 65°C	інконгруентний
Система $MCl - NdCl - H_2O$			
<i>Li</i>	система евтонічного типу при 25 – 100°C		
<i>Na</i>	система евтонічного типу при 25 – 100°C		
<i>K</i>	система евтонічного типу при 25 – 50°C		
	1–1–5	75 – 100°C	інконгруентний
<i>Rb</i>	1–1–5	25 – 100°C	конгруентний
	3–1–2	100°C	інконгруентний
<i>Cs</i>	2–1–10	25°C	конгруентний
	1–1–5	50 – 75°C	конгруентний
		100°C	інконгруентний
	3–1–1	75 – 100°C	конгруентний

* – Перша цифра вказує кількість молекул сульфату (нітрату, хлориду) лужного металу, друга – кількість молекул неодим сульфату (нітрату, хлориду), третя – кількість молекул води

У системах $\text{Li}(\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs})\text{NO}_3 - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ виділені подвійні нітрати $3\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (65 – 100 °C), $2\text{NaNO}_3 \cdot \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (50 – 100 °C), $2\text{KNO}_3 \cdot \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (50 °C), $3\text{K}(\text{Rb})\text{NO}_3 \cdot 2\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (50 – 100 °C), $5\text{RbNO}_3 \cdot 2\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (25 – 50 °C), $2\text{CsNO}_3 \cdot \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 3, 25 - 65$ °C; $n = 2, 100$ °C), $\text{CsNO}_3 \cdot \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (50 – 65 °C).

У системі $\text{KCl} - \text{NdCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 75 – 100 °C виявлено подвійну сіль складу $\text{KCl} \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а в системі хлорид рубідію – хлорид неодиму – вода кристалізуються подвійні хлориди $\text{RbCl} \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (25 – 100 °C) і $3\text{RbCl} \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (100 °C). У системі $\text{CsCl} - \text{NdCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ утворюються подвійні хлориди при 25 °C $2\text{CsCl} \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, при 50 – 100 °C – $\text{CsCl} \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а при 75 – 100 °C – $3\text{CsCl} \cdot \text{NdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Подвійні сульфати $5\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ та всі подвійні нітрати, хлориди неодиму і лужних металів виділено нами вперше.

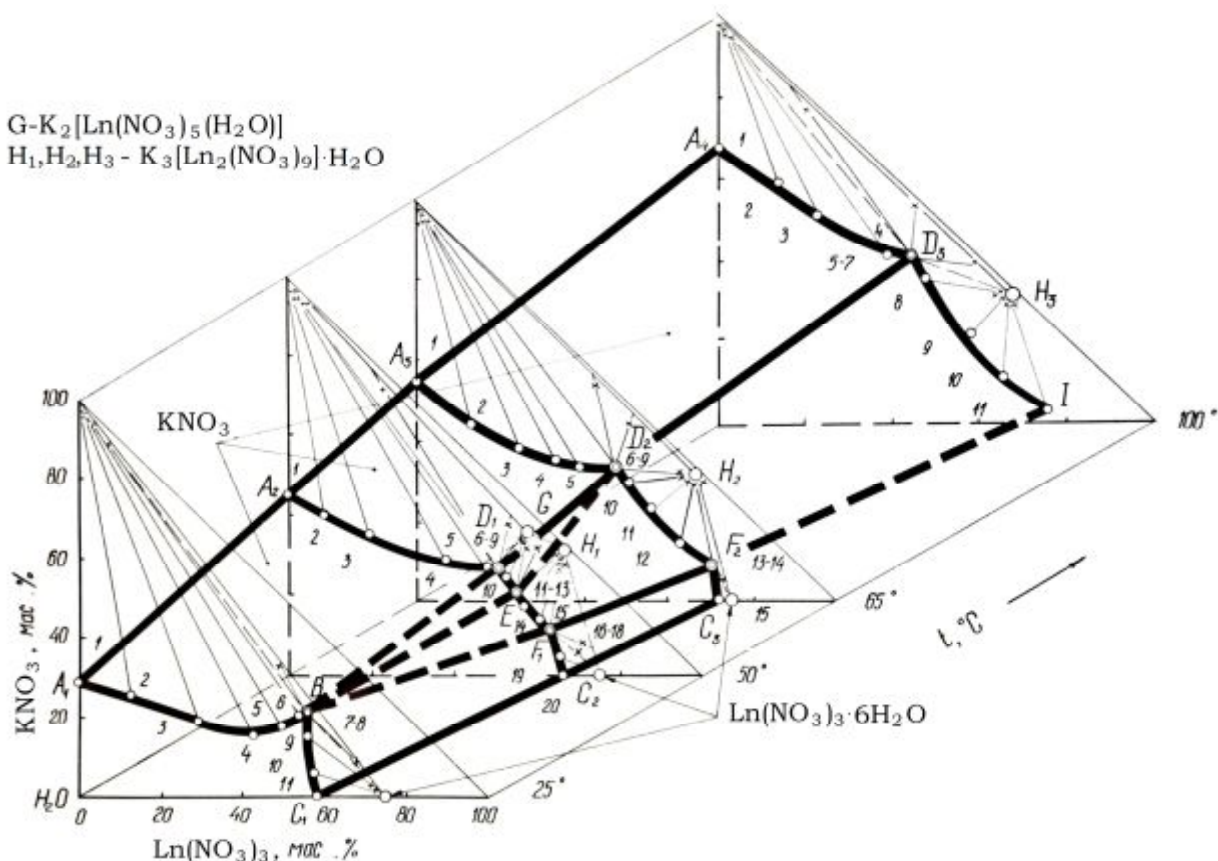


Рисунок – Політерма розчинності системи $\text{KNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$, де $\text{Ln} - \text{Nd}$.

Висновки. Результати дослідження свідчать: зі збільшенням радіуса катіона $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$ при активації процесів нагрівання кількість подвійних спо-

лук, що утворюються в неодимових системах сульфатів, нітратів, хлоридів, зростає; здатність неодиму до утворення складних солей зменшується у ряді $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$; з нагріванням лабільність заміщень вода – аніон в оточенні Nd^{3+} збільшується, стійкість нових координаційних форм й утворюваних ними нових фаз зростає.

Список літератури: 1. Кудренко Е.О. Структура прекурсоров сложных оксидов РЗЭ, полученных методом термолиза растворителя / Е.О. Кудренко, И.М. Шмытько, Г.К. Струкова // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – Вып. 5. – С. 924 – 930. 2. Дрючко О.Г. Фізико-хімічні аспекти використання РЗЕ-вмісних нітратних систем при синтезі конструкційної і функціональної кераміки / [О.Г. Дрючко, Д.О. Стороженко, Н.В. Бунякіна та ін.] // Зб. наукових праць ВАТ «УкрНДІВ ім. А.С. Бережного». – 2010. – № 110. – С. 58 – 63. 3. Самойлович М.И. Редкоземельные опаловые наноккомпозиты для нанофотоники / М.И. Самойлович, М.Ю. Цветков // Нано- и микросистемная техника. – 2006. – № 10. – С. 8 – 14. 4. Ломов И.В. Эффект электроиндуцированного селективного дрейфа катионных аквакомплексов в водных растворах солей щелочно- и редкоземельных металлов: автореф. дис. на соискание уч. степени канд. хим. наук: 05.17.02 «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов», 02.00.04 «Физическая химия» / И.В. Ломов. – Северск, 2006. – 24 с. 5. Стороженко Д.О. Вплив радіуса катіона лужного металу, природи аніона і температурного фактору на утворення подвійних солей у $\text{MA} - \text{GdA} - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} - \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$; $\text{A} - \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$) / [Д.О. Стороженко, О.Г. Дрючко, Н.В. Бунякіна та ін.] // Вісник НТУ „ХПІ”. – 2012. – № 59. – С. 121 – 126.

Надійшла до редколегії 11.06.13

УДК 546.650 : 541.123.3

Хімічна взаємодія й фазоутворення у сульфатних, нітратних, хлоридних водно-солевих системах неодиму і лужних металів / Д.О. СТОРОЖЕНКО, О.Г. ДРЮЧКО, Н.В. БУНЯКІНА, І.О. ІВАНИЦЬКА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 57 (1030). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 121 – 126. – Бібліогр.: 5 назв.

С применением комплекса физико-химических методов авторами изучены природа и закономерности химического взаимодействия структурных компонентов, гетерогенные равновесия (25 – 100 °С) в тройных водно-солевых системах сульфатов, нитратов, хлоридов неодима и элементов IA группы периодической системы. Выявленный ряд особенностей и закономерностей в их совместном поведении.

Ключевые слова: фазообразование, неодим, щелочные металлы, нитратные, сульфатные, хлоридные водно-солевые системы.

Using the complex of physical-chemical methods authors studied the nature and regularities of chemical interaction of the structural components and heterogeneous equilibrium (25 – 100 °С) in ternary water-salt systems of neodymium and IA group elements sulfates, nitrates and chlorides. A number of peculiarities and regularities of their combined interaction have been found.

Keywords: phase formation, neodymium, alkaline metals, nitrate, sulfate, chloride salt water systems.