щения. Так, высококачественные каолины верхних слоев карьера могут найти применение в фарфорофаянсовой и огнеупорной промышленности, а также в производстве метакаолина с высокой белизной, а кварцевые продукты обогащения - в стекольной промышленности. Каолины, отобранные на бóльших глубинах (10-30 м), содержат до 20 масс.% альмандина, поэтому использование этих продуктов обогащения эффективно в качестве абразивных компонентов при изготовлении шлифпорошков, наждачки, а также при пескоструйной обработки вместо кварцевых песков.

The results of comprehensive research Turbovsky kaolin deposit (Vinnytsia region), taken at different depths acting career. Found that the rational use of kaolin possible in a variety of industries provided their wealth. Thus, high-quality kaolin upper quarry can be used in porcelain and refractory industries, as well as in the production of metakaolin with high whiteness, and quartz products enrichment - in the glass industry. Kaolin, selected at greater depths (10-30 m) contain up to 20 wt.% almandine so the use of these products, kaolin effectively as a component in the manufacture of abrasive grinding powder, sand paper, and with blasting, instead of quartz sand.

УДК 546.650 : 541.123.3

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;
Н.М. ГРИНЧИШИН, канд. хім. наук, асист., ЛНМУ, Львів

ВПЛИВ РАДІУСА КАТІОНА ЛУЖНОГО МЕТАЛУ, ПРИРОДИ АНІОНА І ТЕМПЕРАТУРНОГО ФАКТОРУ НА УТВОРЕННЯ ПОДВІЙНИХ СОЛЕЙ У СИСТЕМАХ MA – GdA – H_2O ($M – Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$; $A – SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-$)

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

Продовжується вивчення умов утворення, властивостей, пошук методів направленного синтезу координаційних сполук РЗЕ з можливістю використання останніх у якості попередників неорганічних і гібридних, керамічних й плівкових функціональних матеріалів різного призначення. Встановлено, що можлива сукупність властивостей таких комплексних сполук-прекурсорів диктується як хімічною природою, комплексоутворюючою здатністю струк-

© Д.О. Стороженко, О.Г. Дрючко, Н.В. Бунякіна, Н.М. Гринчишин, 2012

турних елементів, що входять до їх складу, так і вимогами умов проведення відповідного способу одержання цільового продукту [1 – 3].

У повідомленні наводяться нові відомості про природу й властивості сполук гадолінію, закономірності поведінки елементів різної електронної будови у модельних водно-сольових системах сульфатів, нітратів, хлоридів при модифікуванні оточення іонів-лантаноїду структурними компонентами, здатними виступати потенційними частинками-лігандами різної природи, різної просторової й геометричної форми, розмірів – об'ємних тетраедричних SO_4^{2-}, планарних NO_3^-, точкових Cl^- в повних концентраційних межах і широкому інтервалі температур; фазовий склад у вказаних досліджуваних системах; періодичність, особливості й відмінності у властивостях їх сполук, що нині широко використовуються у синтезах, технологічних регламентах одержання конструкційних, і з особливими фізичними властивостями оксидних матеріалів на їх основі.

Постановка завдання.

Із застосуванням комплексу фізико-хімічних методів:

– вивчити хімічну взаємодію, гетерогенні рівноваги у водно-сольових системах $M_2SO_4 – Cd_2(SO_4)_3 – H_2O$, $MNO_3 – Gd(NO_3)_3 – H_2O$, $MCl – GdCl_3 – H_2O$, де $M – Li^+$, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ ізотермічно, в інтервалі 25 – 100 ºС, методом добавок по методиці, описаній у [4, 5];

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

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

– установити закономірності залежності числа та складу подвійних солей гадолінію, що кристалізуються у досліджуваних системах, від радіуса катіона лужного металу, природи аніону й температури.

Експериментальна частина.

У роботі використовувалися сульфати, нітрати, хлориди лужних металів та гадолінію кваліфікації „ч.д.а." й „х.ч.", додатково очищені перекристалізацією.

Термодинамічна рівновага при постійному перемішуванні й термостатуванні з точністю ± 0,1 ºС у сконструйованих авторами сухо-повітряних і рідинних термостатах установлювалася в сульфатних системах за 10 – 25 діб, у

нітратних – за 2 – 3 доби, в хлоридних – за 20 – 28 год.

Хімічний аналіз рідких і твердих фаз проводили на вміст іонів Gd^{3+}, SO_4^{2-}, Cl^- й азоту. Кількість гадолінію визначали трилонометрично за наявності ксиленолового оранжевого в ацетатному буферному розчині, сульфат-іон – гравіметричним аналізом, хлорид-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 досліджуваних системах, проводили за методом Скрейнемакерса [4, 5], хімічним та кристалооптичним методами аналізу. Синтезовані подвійні сполуки досліджували також пікнометричним, мікрофотографічним, ІЧ спектроскопічним, рентгенофазовим і, по можливості, рентгеноструктурним методами.

Результати та їх обговорення.

Одержані результати узагальнені і зведені в таблиці, в якій наведені стехіометрія складу подвійних солей, температурний інтервал їх кристалізації, а також характер розчинності. На рис. 1 та 2 зображені приклади, відповідно літієвої сульфатної і рубідієвої хлоридної, політерм розчинності (із 15 досліджених).

Так системи $Li_2SO_4 – Gd_2(SO_4)_3 – H_2O$, $Li(Na)NO_3 – Gd(NO_3)_3 – H_2O$, $Li(Na, K)Cl – GdCl_3 – H_2O$ при 25 – 100 ºС; $KNO_3 – Gd(NO_3)_3 – H_2O$ при 25 ºС, а $RbCl – GdCl_3 – H_2O$ при 25 – 75 ºС – евтонічного типу.

У сульфатних системах натрій (калій, рубідій, цезій) сульфат – гадоліній сульфат – вода утворюються сполуки складу $Na_2SO_4·Gd_2(SO_4)_3·2H_2O$ (25 – 75 ºС); $K_2SO_4·Gd_2(SO_4)_3·2H_2O$ (25 – 100 ºС); $Rb_2SO_4·Gd_2(SO_4)_3·8H_2O$ (25 – 50°С); $Rb_2SO_4·Gd_2(SO_4)_3·2H_2O$ (75 ºС); $Cs_2SO_4·Gd_2(SO_4)_3·8H_2O$ (25 – 100 ºС); $5K_2SO_4·Gd_2(SO_4)_3·$(75 – 100 ºС) і $3Cs_2SO_4·Gd_2(SO_4)_3·$(50 – 100 ºС).

У системах $K(Rb, Cs)NO_3 – Gd(NO_3)_3 – H_2O$, виділено у монокристалічному ізометричному вигляді подвійні нітрати $KNO_3·Gd(NO_3)_3·2H_2O$, (50 – 100°С), $Rb(Cs)NO_3·Gd(NO_3)_3·3H_2O$ (25 – 50 ºС).

При 100 ºС у системі рубідій хлорид – гадоліній хлорид – вода виявлено подвійну сіль складу $3RbCl·GdCl_3·2H_2O$. У системі $CsCl – GdCl_3 – H_2O$ кристалізуються подвійні хлориди: при 25 – 50 ºС $2CsCl·GdCl_3·7H_2O$, при 75 ºС $3CsCl·GdCl_3·5H_2O$, при 100 ºС – $3CsCl·GdCl_3·2H_2O$. Подвійні сульфати $3Cs_2SO_4·Gd_2(SO_4)_3$, $5K_2SO_4·Gd_2(SO_4)_3$, $Rb_2SO_4·Gd_2(SO_4)_3·2H_2O$ та всі подвійні нітрати, хлориди виділені нами вперше.

Таблиця – Фазові рівноваги і подвійні солі в потрійних сульфатних, нітратних та хлоридних системах лужних металів і гадолінію при 25 – 100 ºС

Система $M_2SO_4 – Cd_2(SO_4)_3 – H_2O$			
M – лужний метал	Склад* подвійного сульфату	Температурний інтервал кристалізації	Характер розчинності подвійного сульфату
Li	система евтонічного типу при 25 – 100°С		
Na	1 – 1 – 2	25 – 75 ºС	конгруентний
K	1 – 1 – 2	25 – 100 °С	конгруентний
	5 – 1	75 – 100 °С	інконгруентний
Rb	1 – 1 – 8	25 – 50 °С	конгруентний
	1 – 1 – 2	75 °С	конгруентний
Cs	1 – 1 – 8	25 – 100 °С	конгруентний
	3 – 1	50 – 100 °С	інконгруентний
Система $MNO_3 – Gd(NO_3)_3 – H_2O$			
M – лужний метал	Склад* подвійного нітрату	Температурний інтервал кристалізації	Характер розчинності подвійного нітрату
Li	система евтонічного типу при 25 – 100 °С		
Na	система евтонічного типу при 25 – 100 °С		
K	система евтонічного типу при 25 °С		
	1 – 1 – 2	50 – 100°С	конгруентний
Rb	1 – 1 – 3	25 °С	інконгруентний
		50 °С	конгруентний
Cs	1 – 1 – 3	25°С	інконгруентний
		50 °С	конгруентний
Система $MCl – GdCl_3 – H_2O$			
M – лужний метал	Склад* подвійного хлориду	Температурний інтервал кристалізації	Характер розчинності подвійного хлориду
Li	система евтонічного типу при 25 – 100 °С		
Na	система евтонічного типу при 25 – 100 °С		
K	система евтонічного типу при 25 – 100 °С		
Rb	система евтонічного типу при 25 – 75 °С		
	3 – 1 – 2	100 °С	інконгруентний
Cs	2 – 1 – 7	25 – 50 °С	конгруентний
	3 – 1 – 5	75 °С	конгруентний
	3 – 1 – 2	100 °С	конгруентний

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

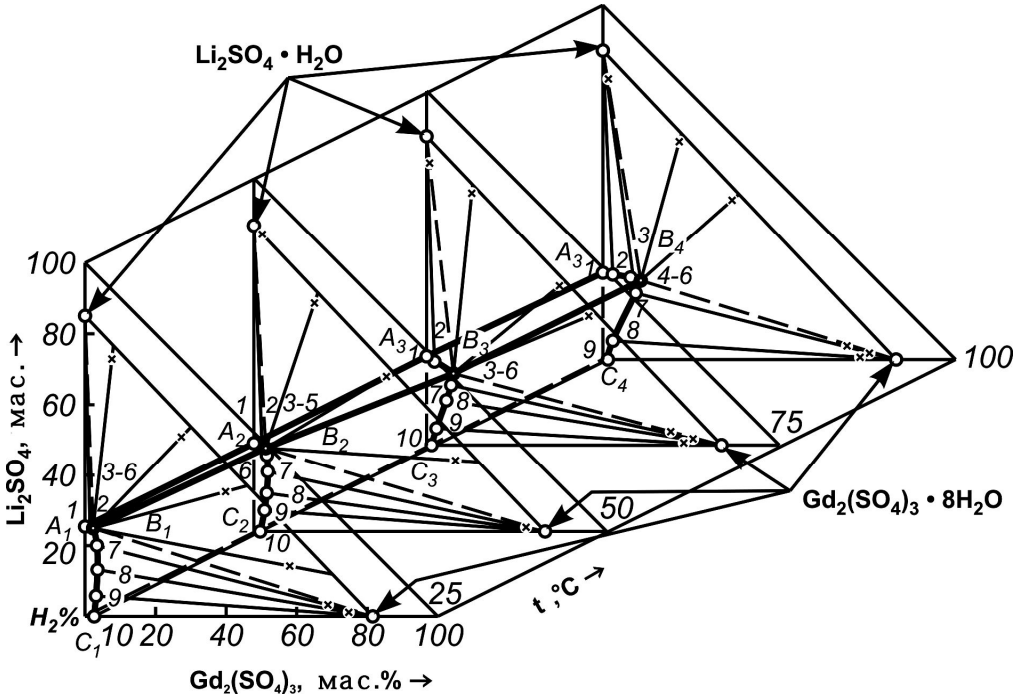

Рис. 1 – Політерма розчинності системи Li_2SO_4 – $Gd_2(SO_4)_3$ – H_2O

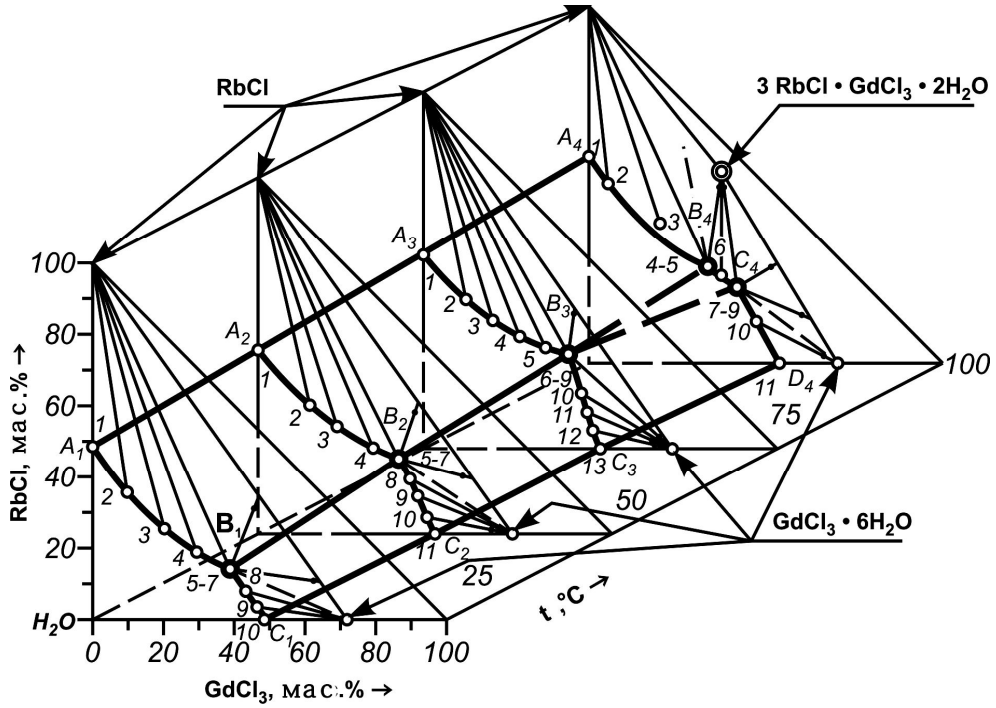

Рис. 2 – Політерма розчинності системи RbCl – $GdCl_3$ – H_2O

Висновки.

Результати дослідження свідчать: зі збільшенням радіуса катіона $Na^+ \rightarrow Cs^+$ при підвищенні температури кількість подвійних сполук, що утворюються в гадолінієвих системах сульфатів, нітратів, хлоридів, зростає; здатність гадолінію до утворення складних солей зменшується у ряді $SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^-$; з нагріванням лабільність заміщень вода – аніон в оточенні

Gd^{3+} збільшується, стійкість нових координаційних форм й утворюваних ними нових фаз зростає.

Список літератури: 1. *Мазуренко Е.А.* Координационные соединения металлов – прекурсоры функциональных материалов / [*Е.А. Мазуренко, А.И. Герасемчук, Е.К. Трунова и др.*] // Укр. хим. журн. – 2004. – Т. 70, № 7. – С. 32 – 37. **2.** *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. **3.** *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 імені А.С. Бережного». – 2010. – № 110. – С. 58 – 63. **4.** *Горощенко Я.Г.* Физико-химический анализ гомогенных и гетерогенных систем / *Я.Г. Горощенко*. – К.: Наукова думка, 1978. – 490 с. **5.** *Аносов В.Я.* Основы физико-химического анализа / *В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков.* – М.: Наука, 1976. – 503 с.

Надійшла до редколегії 12.07.12

УДК 546.650 : 541.123.3

Вплив радіуса катіона лужного металу, природи аніона і температурного фактору на утворення подвійних солей у системах MA – GdA – H_2O (M – Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+; A – SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-) / ***Д.О. СТОРОЖЕНКО, О.Г. ДРЮЧКО, Н.В. БУНЯКІНА, Н.М. ГРИНЧИШИН*** // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 59 (965). – (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 ºС) в тройных водно-солевых системах сульфатов, нитратов, хлоридов гадолиния и элементов IA группы периодической системы. Выявленный ряд особенностей и закономерностей в их совместном поведении.

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 ºC) in ternary water-salt systems of gadolinium and IA group elements sulfates, nitrates and chlorides. A number of peculiarities and regularities of their combined interaction have been found.