

*Д.О. СТОРОЖЕНКО*, канд. хім. наук, доц., ПНТУ, м. Полтава;

*О.Г. ДРЮЧКО*, канд. хім. наук, доц., ПНТУ, м. Полтава;

*Н.В. БУНЯКІНА*, канд. хім. наук, доц., ПНТУ, м. Полтава;

*І.О. ІВАНИЦЬКА*, канд. хім. наук, доц., ПНТУ, м. 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°C) у потрійних водно-сольових системах сульфатів, нітратів, хлоридів неодиму і елементів ІА групи періодичної системи. Виявлена низка особливостей і закономірностей у їх сукупній поведінці.

С применением комплекса физико-химических методов авторами изучены природа и закономерности химического взаимодействия структурных компонентов, гетерогенные равновесия (25-100°C) в тройных водно-солевых системах сульфатов, нитратов, хлоридов неодима и элементов ІА 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°C) in ternary water-salt systems of neodymium and ІА group elements sulfates, nitrates and chlorides. A number of peculiarities and regularities of their combined interaction have been found.

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]. 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, гетерогенні рівноваги у модельних водно-сольових системах  $M_2SO_4 - Nd_2(SO_4)_3 - H_2O$ ,  $MNO_3 - Nd(NO_3)_3 - H_2O$ ,  $MCl - NdCl_3 - H_2O$

( $M - Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$ ) в інтервалі 25 – 100°C; 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 трилометрично 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 системах, проводили за методом Скрейнемакерса, 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°C 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  $KNO_3 - Nd(NO_3)_3 - H_2O$ , 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  $Li_2SO_4 - Nd_2(SO_4)_3 - H_2O$  і  $Li(Na)Cl - NdCl_3 - H_2O$  при 25 – 100°C,  $KCl - NdCl_3 - H_2O$  при 25 – 50°C,  $LiNO_3 - Nd(NO_3)_3 - H_2O$  при 25 – 50°C,  $Na(K)NO_3 - Nd(NO_3)_3 - H_2O$  при 25°C – евтонічного типу.

У системах сульфат натрію (калію, рубідію, цезію) – сульфат неодиму – вода утворюються сполуки складу  $Na_2SO_4 \cdot Nd_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$  (25 – 100°C),  $K_2SO_4 \cdot Nd_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$  (25 – 100°C),  $Rb_2SO_4 \cdot Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  (25°C),  $Rb_2SO_4 \cdot Nd_2(SO_4)_3$  (50 – 100°C),  $Cs_2SO_4 \cdot Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  (25 – 75°C),  $Cs_2SO_4 \cdot Nd_2(SO_4)_3$  (100°C),  $5K_2SO_4 \cdot Nd_2(SO_4)_3$  (50 – 100°C) і  $3K_2SO_4 \cdot 2Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  (25 – 50°C).

У системах  $Li(Na, K, Rb, Cs)NO_3 - Nd(NO_3)_3 - H_2O$  виділені подвійні нітрати  $3LiNO_3 \cdot 2Nd(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$  (65 – 100°C),  $2NaNO_3 \cdot Nd(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$  (50 – 100°C),  $2KNO_3 \cdot Nd(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$  (50°C),  $3K(Rb)NO_3 \cdot 2Nd(NO_3)_3 \cdot H_2O$  (50 – 100°C),  $5RbNO_3 \cdot 2Nd(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$  (25 – 50°C),  $2CsNO_3 \cdot Nd(NO_3)_3 \cdot nH_2O$  (n = 3 25 – 65°C, n = 2 100°C),  $CsNO_3 \cdot Nd(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$  (50 – 65°C).

У системі  $KCl - NdCl_3 - H_2O$  при 75 – 100°C виявлено подвійну сіль складу  $KCl \cdot NdCl_3 \cdot 5H_2O$ , а в системі хлорид рубідію – хлорид неодиму – вода кристалізуються подвійні хлориди  $RbCl \cdot NdCl_3 \cdot 5H_2O$  (25 – 100°C) і  $3RbCl \cdot NdCl_3 \cdot 2H_2O$  (100°C). У системі  $CsCl - NdCl_3 - H_2O$  утворюються

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

Система $M_2SO_4 - Nd_2(SO_4)_3 - H_2O$			
$M$ – лужний метал	Склад* подвійного сульфату	Температурний інтервал кристалізації	Характер розчинності подвійного сульфату
$Li$	система евтонічного типу при 25 – 100°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 $MNO_3 - Nd(NO_3)_3 - H_2O$			
$M$ – лужний метал	Склад* подвійного нітрату	Температурний інтервал кристалізації	Характер розчинності подвійного нітрату
$Li$	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 $MCl - NdCl_3 - H_2O$			
$M$ – лужний метал	Склад* подвійного хлориду	Температурний інтервал кристалізації	Характер розчинності подвійного хлориду
$Li$	система евтонічного типу при 25 – 100°C		
$Na$	система евтонічного типу при 25 – 100°C		
$K$	система евтонічного типу при 25 – 50°C		
	1–1–5	75 – 100°C	інконгруентний
$Rb$	1–1–5	25 – 100°C	конгруентний
	3–1–2	100°C	інконгруентний
$Cs$	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

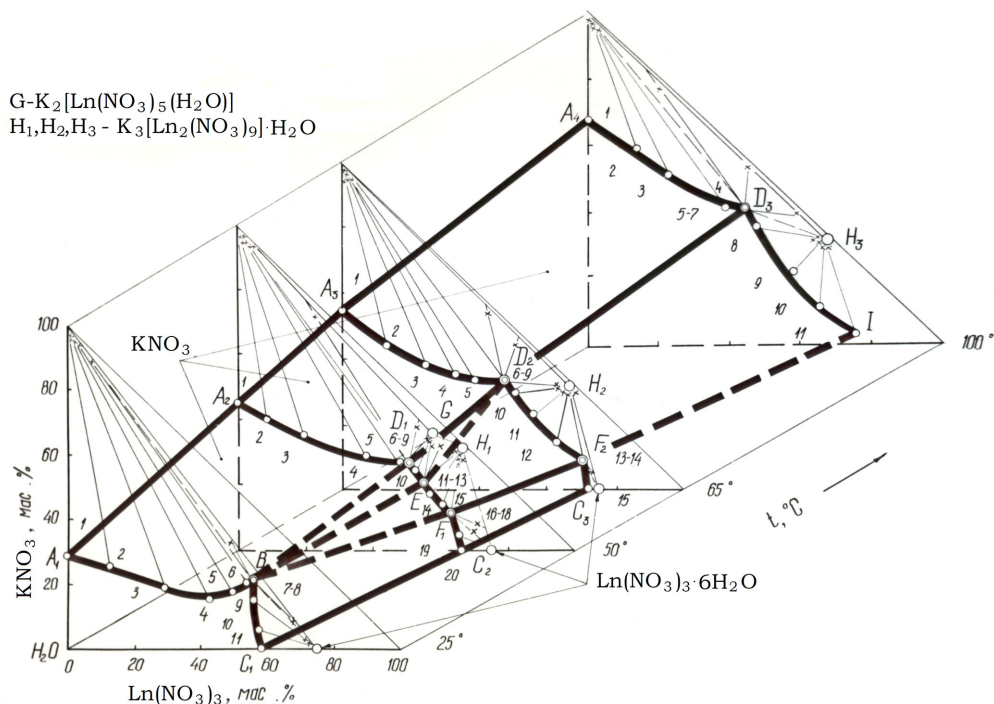


Рис. Політерма розчинності системи  $KNO_3 - Ln(NO_3)_3 - H_2O$  ( $Ln - Nd$ )

подвійні хлориди при 25°C  $2CsCl \cdot NdCl_3 \cdot 10H_2O$ , при 50 – 100°C –  $CsCl \cdot NdCl_3 \cdot 5H_2O$ , а при 75 – 100°C –  $3CsCl \cdot NdCl_3 \cdot H_2O$ .

Подвійні сульфати  $5K_2SO_4 \cdot Nd_2(SO_4)_3$ ,  $Rb_2SO_4 \cdot Nd_2(SO_4)_3$ ,  $Cs_2SO_4 \cdot Nd_2(SO_4)_3$  та всі подвійні нітрати, хлориди неодиму і лужних металів виділено нами вперше.

**Висновки.** Результати дослідження свідчать: зі збільшенням радіуса катіона  $Na^+ \rightarrow Cs^+$  при активації процесів нагрівання кількість подвійних сполук, що утворюються в неодимових системах сульфатів, нітратів, хлоридів, зростає; здатність неодиму до утворення складних солей зменшується у ряді  $NO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^-$ ; 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 імені А.С. Бережного». – Х.: Каравела, 2010. - № 110. – С. 58 – 63. 3. Самойлович М.И. Редкоземельные опаловые наноконкомпозиты 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 ученой степени канд. хим. наук / И.В. Ломов – Томск, 2006. – 24 с. 5. Стороженко Д.О. Вплив радіуса катіона лужного металу, природи аніона і температурного фактору на утворення подвійних солей у МА – GdA – H<sub>2</sub>O (M – Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>; A – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>) / [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