

УДК 544.016:546.226:546.131:546.175

Стороженко Д.О., кандидат хімічних наук

Бунякіна Н.В., кандидат хімічних наук

Дрючко О.Г., кандидат хімічних наук

Іваницька І.О., кандидат хімічних наук

Полтавський національний технічний університет ім. Юрія Кондратюка

ВЗАЄМОДІЯ В СУЛЬФАТНИХ, ХЛОРИДНИХ І НІТРАТНИХ ВОДНИХ СИСТЕМАХ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ І ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ

ПРИ 25 – 100°C

Постановка проблеми. В останні роки зростає інтерес до вивчення фізико-хімічних властивостей рідкісноземельних елементів (РЗЕ), лужних металів та їх сполук, що дістає широке використання в сучасній техніці, металургії, хімічній промисловості, енергетиці, медицині. На основі хлоридних сполук РЗЕ створюються оптичні й квантові генератори, запам'ятовуючі пристрої обчислювальної техніки [1 – 5]. Солі рубідію та цезію застосовуються в медицині, органічному і неорганічному синтезі як каталізатори [6]. Літій хлорид використовується для створення джерел живлення кардіостимуляторів [7, 8].

Серед сполук рідкісноземельних елементів велике значення мають сульфати, хлориди, нітрати неодиму і гадолінію, а також їх подвійні солі з сульфатами, хлоридами, нітратами лужних металів. Вивчення властивостей безводних подвійних сульфатів рідкісноземельних та лужних елементів, одержаних методом твердофазних реакцій, вказує на можливість їх використання в квантовій електроніці. Кристалізація подвійних солей рідкісноземельних і лужних елементів входить до технологічних схем розділення рідкісноземельних металів.

У зв'язку з вищевикладеним, актуальним є вивчення фазових рівноваг у сульфатних, хлоридних і нітратних водних системах рідкісноземельних елементів (неодиму, гадолінію) і лужних металів в широкому інтервалі температур.

Систематичні дослідження методом ізотермічної розчинності в системах $M_2SO_4 - Ln_2(SO_4)_3 - H_2O$, $MCl - LnCl_3 - H_2O$, $MNO_3 - Ln(NO_3)_3 - H_2O$, де $Ln - Nd, Gd$, $M - Li, Na, K, Rb, Cs$ при 25 – 100°C дозволять:

- побудувати політермічні діаграми стану систем (політерми розчинності);
- пояснити фізико-хімічні процеси розділення РЗЕ;
- встановити склад і кількість подвійних солей, виявлених у системах, залежно від природи РЗЕ, радіуса лужного металу, температурного фактору в повних концентраційних межах;
- відпрацювати умови одержання і одержати виявлені подвійні сульфати, хлориди, нітрати;
- ідентифікувати одержані сполуки різними фізико-хімічними методами.

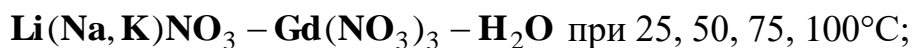
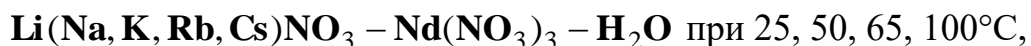
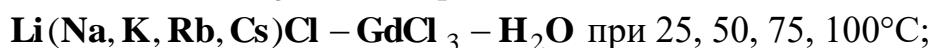
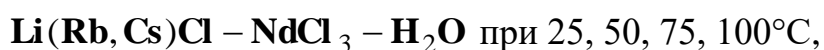
Аналіз останніх досліджень і публікацій, у яких започатковано розв'язання проблеми. Дані з розчинності в потрійних водно-солевих системах сульфатів, хлоридів і нітратів лужних металів і неодиму (гадолінію) та властивостей подвійних солей, що кристалізуються в цих системах, у літературі дуже обмежені. При 25°C досліджені тільки системи $M_2SO_4 - Nd_2(SO_4)_3 - H_2O$ ($M - Na, K, Rb, Cs$) [9 – 12], $NaCl - NdCl_3 - H_2O$ [13] і $KCl - NdCl_3 - H_2O$ [14].

Матеріали і методи дослідження. У роботі використовувалися сульфати, хлориди та нітрати лужних металів та неодиму (гадолінію) кваліфікації „ч.д.а.” й „х.ч.” додатково очищені перекристалізацією. Фазові рівноваги в потрійних системах $M_2SO_4 - Ln_2(SO_4)_3 - H_2O$, $MCl - LnCl_3 - H_2O$ і $MNO_3 - Ln(NO_3)_3 - H_2O$, де $Ln - Nd, Gd$, $M - Li, Na, K, Rb, Cs$ вивчалися методом ізотермічної розчинності при 25, 50, 75 та 100°C в повітряних і рідинних термостатах, сконструйованих авторами і захищеними авторським свідоцтвом і патентом [15, 16]. Термодинамічна рівновага при постійному перемішуванні й термостатуванні з точністю $\pm 0,1^\circ C$ установлювалася за 14 – 25 діб для сульфатів і за 20 – 28 год. для хлоридів і нітратів.

Хімічний аналіз рідких і твердих фаз проводили на вміст іонів Nd^{3+} , Gd^{3+} , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- . Кількість неодиму та гадолінію визначали трилонометрично за наявності ксиленолового оранжевого в ацетатному буферному розчині [17], сульфат-іон – гравіметричним аналізом [18 С. 383], хлорид-іон – методом Мора [18 С. 332], нітрат-іон – методом відгонки азоту з перерахунком на NO_3^- . Уміст солей лужних металів розраховували за різницею, виходячи із загального вмісту солей. 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, хімічним та кристалооптичним методами аналізу. Одержані подвійні сполуки досліджували також пікнометричним, мікрофотографічним, ІЧ спектроскопічним, рентгенофазовим і, по можливості, рентгеноструктурним методами.

Результати дослідження. Методом ізотермічної розчинності вперше вивчені фазові рівноваги в потрійних системах



Rb(Cs)NO₃ – Gd(NO₃)₃ – H₂O при 25,50°C.

У таблицях 1 – 3 наведено склад подвійних солей і температурний інтервал їх кристалізації, а на рисунках 1 – 3 зображено три політерми розчинності з 30 досліджених.

Таблиця 1

Склад* і температурний інтервал утворення подвійних сульфатів у системах **M₂SO₄ – Ln₂(SO₄)₃ – H₂O** при 25 – 100°C

Система M₂SO₄ – Nd₂(SO₄)₃ – H₂O		Система M₂SO₄ – Gd₂(SO₄)₃ – H₂O	
M – лужний метал	Склад подвійного сульфату і температурний інтервал утворення	M – лужний метал	Склад подвійного сульфату і температурний інтервал утворення
Li	евтоніка, 25 – 100°C	Li	евтоніка, 25 – 100°C
Na **	1–1–2, 25 – 100°C	Na	1–1–2, 25 – 75°C
K **	5–1, 25 – 100°C 3–2–8, 25 – 50°C 1–1–2, 25 – 100°C	K	5–1, 75 – 100°C 1–1–2, 25 – 100°C
Rb **	1–1–8, 25°C 1–1, 50 – 100°C	Rb	1–1–8, 25 – 50°C 1–1–2, 75°C
Cs **	1–1–8, 25 – 75°C 1–1, 100°C	Cs	1–1–8, 25 – 100°C 3–1, 50 – 100°C

* Перша цифра вказує кількість молекул **M₂(SO₄)₃**, друга – кількість молекул неодим (гадоліній) сульфату, третя – кількість молекул води.

** Для систем **Na(K,Rb,Cs)₂SO₄ – Nd₂(SO₄)₃ – H₂O** при 25°C наведені літературні дані.

Таблиця 2

Склад* і температурний інтервал утворення подвійних хлоридів у системах **MCl – LnCl₃ – H₂O** при 25 – 100°C

Система MCl – NdCl₃ – H₂O		Система MCl – GdCl₃ – H₂O	
M – лужний метал	Склад подвійного хлориду і температурний інтервал утворення	M – лужний метал	Склад подвійного хлориду і температурний інтервал утворення
Li	евтоніка, 25 – 100°C	Li	евтоніка, 25 – 100°C
Na **	евтоніка, 25 – 100°C	Na	евтоніка, 25 – 100°C
K **	евтоніка, 25 – 50°C 1–1–5, 75 – 100°C	K	евтоніка, 25 – 100°C
Rb	1–1–5, 25 – 100°C 3–1–2, 100°C	Rb	евтоніка, 25 – 75°C 3–1–2, 100°C
Cs	2–1–10, 25°C 1–1–5, 50 – 100°C 3–1–1, 75 – 100°C	Cs	2–1–7, 25 – 50°C 3–1–5, 75°C 3–1–2, 100°C

* Перша цифра вказує кількість молекул **MCl**, друга – кількість молекул неодим (гадоліній) хлориду, третя – кількість молекул води.

** Для систем **Na(K)Cl – NdCl₃ – H₂O** при 25°C наведені літературні дані.

Таблиця 3

Склад* і температурний інтервал утворення подвійних нітратів у системах $\text{MNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25 – 100°C

Система $\text{MNO}_3 - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$		Система $\text{MNO}_3 - \text{Gd}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$	
M – лужний метал	Склад подвійного нітрату і температурний інтервал утворення	M – лужний метал	Склад подвійного нітрату і температурний інтервал утворення
Li	евтоніка, 25 – 50°C 3–2–4, 65 – 100°C	Li	евтоніка, 25 – 100°C
Na	евтоніка, 25°C 2–1–2, 50 – 100°C	Na	евтоніка, 25 – 100°C
K	евтоніка, 25°C 2–1–2, 50°C 3–2–1, 50 – 100°C	K	евтоніка, 25°C 1–1–2, 50 – 100°C
Rb	5–2–2, 25 – 50°C 3–1–2, 50 – 100°C	Rb	1–1–3, 25 – 50°C
Cs	2–1–3, 25 – 65°C 1–1–3, 50 – 65°C 2–1–2, 100°C	Cs	1–1–3, 25 – 50°C

* Перша цифра вказує кількість молекул MNO_3 , друга – кількість молекул неодим (гадоліній) нітрату, третя – кількість молекул води.

$N_1, N_2, N_3, N_4 - \text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

$K_2, K_3, K_4 - 3\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3$

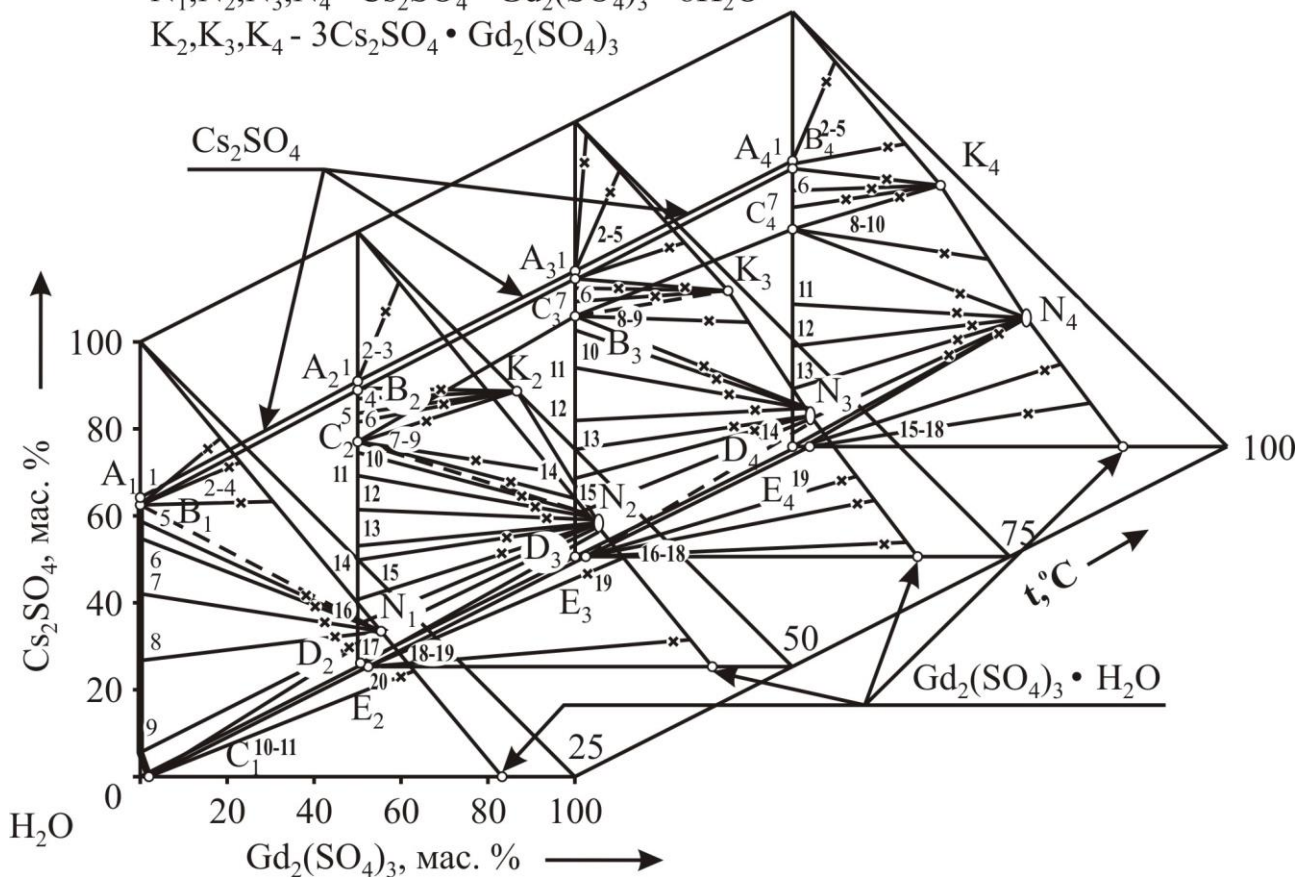


Рис. 1. Політерма розчинності системи $\text{Cs}_2\text{SO}_4 - \text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$

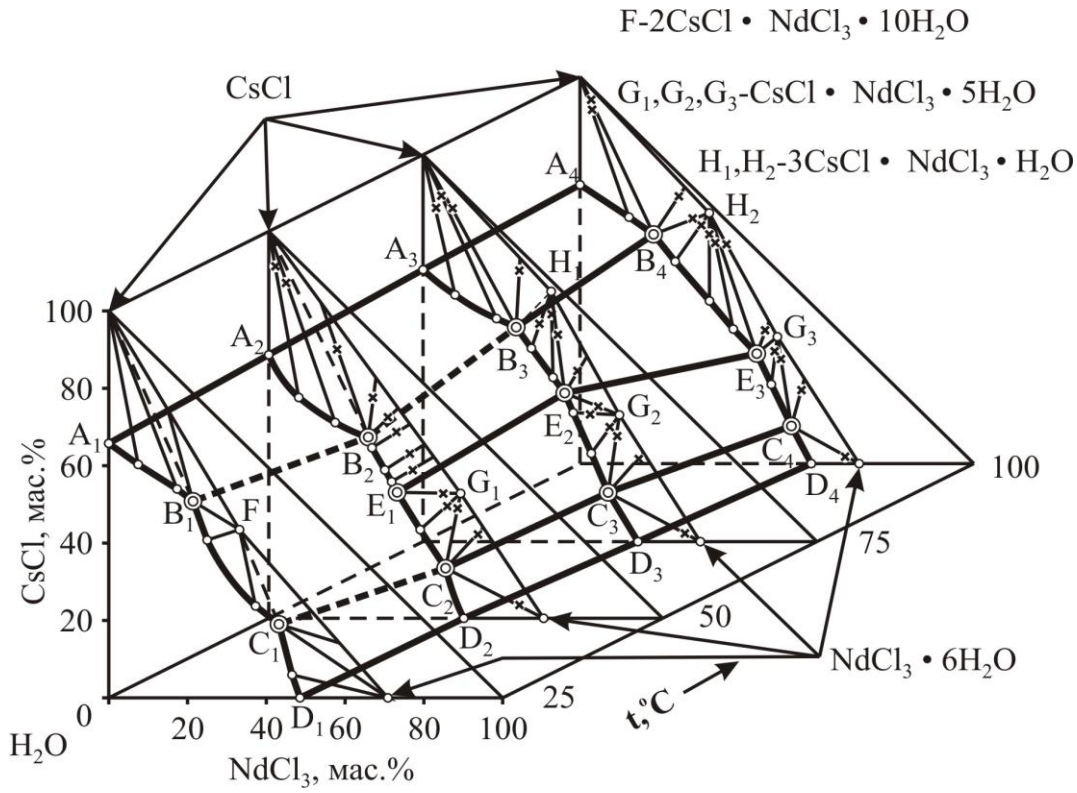


Рис. 2. Політерма розчинності системи **CsCl – NdCl₃ – H₂O**

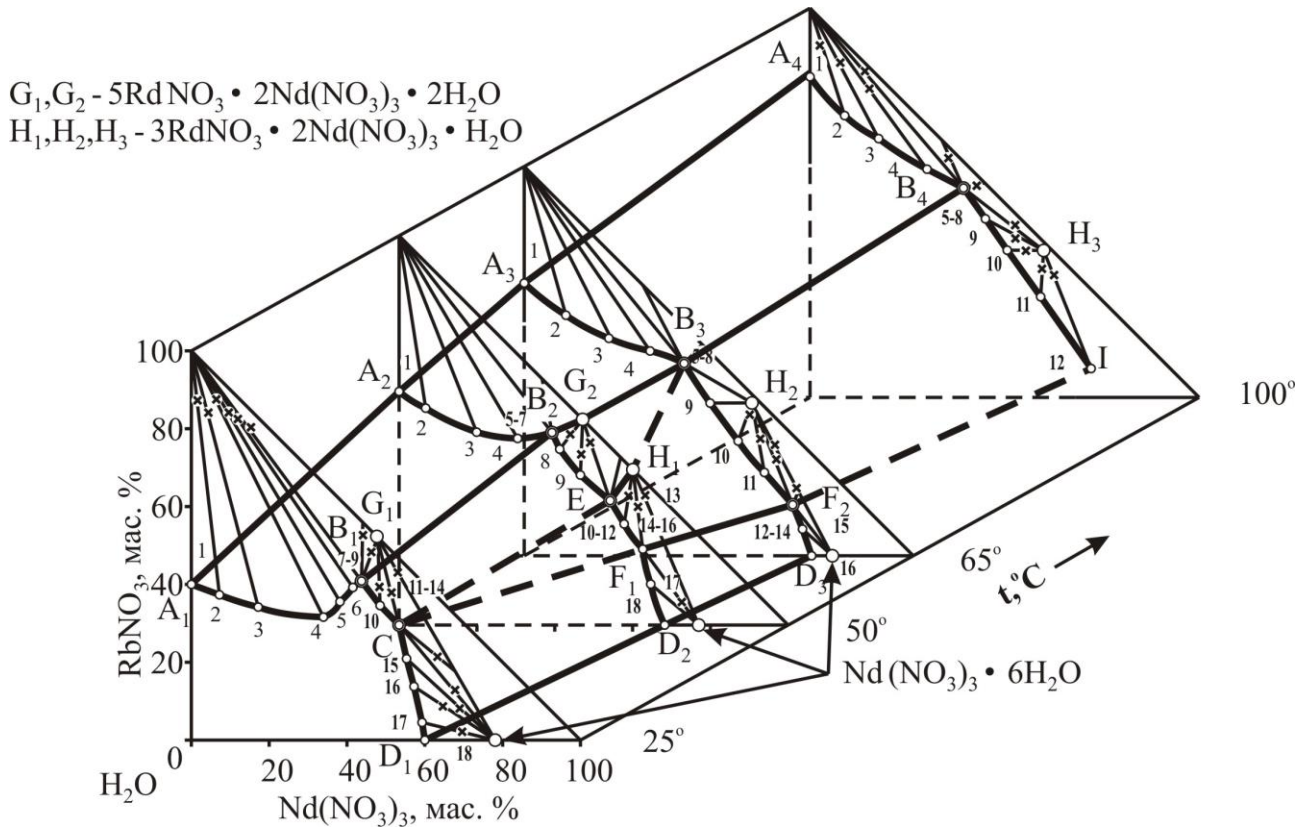


Рис. 3. Політерма розчинності системи **RbNO₃ – Nd(NO₃)₃ – H₂O**

Результати дослідження. На підставі діаграм стану встановлено, що в тверду фазу, крім вихідних солей, кристалізуються подвійні сполуки, склад яких залежить від аніону солі, катіонів лужного і рідкісноземельного елементів, температури дослідження.

Так в хлоридних і нітратних системах $MCl - Nd(Gd)Cl_3 - H_2O$, $MNO_3 - Nd(Gd)(NO_3)_3 - H_2O$ ($M - Li, Na, K, Rb, Cs$) із збільшенням радіуса лужного металу і підвищенням температури дослідження збільшується кількість подвійних солей, що кристалізуються у твердій фазі.

Окрім того, солі неодиму утворюють більшу кількість подвійних сполук з солями лужних металів, ніж солі гадолінію, з чого можна зробити висновок про вищу його здатність до комплексоутворення.

Інша закономірність спостерігається у сульфатних системах $M_2SO_4 - Ln_2(SO_4)_3 - H_2O$ ($Ln - Nd, Gd$, $M - Li, Na, K, Rb, Cs$). Із збільшенням радіуса лужного металу кількість подвійних сульфатів, котрі кристалізуються з водних розчинів, збільшується (від **Li** до **K**), а потім різко зменшується і далі не змінюється (від **K** до **Cs**). Виключенням є система $Cs_2SO_4 - Gd_2(SO_4)_3 - H_2O$, в якій кристалізуються подвійні солі складу $3Cs_2SO_4 \cdot Gd_2(SO_4)_3$ і $Cs_2SO_4 \cdot Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ від 50 до 100°C.

Збільшенні радіуса катіону впливає також на кількість молекул води у кристалогідратах подвійних сульфатів складу $M_2SO_4 \cdot Ln_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$: для $M - Na, K$ характерне утворення дигідратів, для $M - Rb, Cs$ – октагідратів. При підвищенні температури дослідження від 25 до 100°C замість октагідратів подвійних сульфатів рубідію, цезію і неодиму в твердій фазі кристалізуються безводні солі $M_2SO_4 \cdot Nd_2(SO_4)_3$, а подвійні октагідрати сульфатів рубідію і гадолінію переходять у дигідрати. Виключенням є подвійний цезій-гадолінієвий октагідрат складу $Cs_2SO_4 \cdot Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, котрий кристалізується у всьому дослідженому інтервалі температур.

Порівняння літературних даних і одержаних результатів показує, що сульфати, хлориди, нітрати лужних і рідкісноземельних елементів у розплавах утворюють більшу кількість подвійних сполук, ніж у насичених водних розчинах. Це пояснюється тим, що у розчинах молекули води утворюють досить міцні зв'язки не тільки з іонами, але й між собою, що утруднює утворення зв'язків між комплексоутворювачем і лігандами. Молекули води впливають і на будову подвійної сполуки, що кристалізується з водного розчину.

Література

1. Акустические кристаллы: справочник / А.А. Блистанов, В.С. Бондаренко, Н.В. Переломова и др. – М.: Наука, 1982. – 632 с.
2. Бакуменко Т.Т. Каталитические свойства редких и редкоземельных элементов / Т.Т. Бакуменко. – К.: Академиздат УССР, 1963. – 100 с.
3. Лайис М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайис, А. Гласс. – М.: Мир, 1981. – 693 с.

4. Милованов Г.Н. Редкоземельные элементы. Перечень освоенных и возможных областей применения / Г.Н. Милованов. – М.: ВИНТИ, 1960. – 32 с.
5. Редкоземельные элементы и их соединения в электронной технике / В.В. Серебренников, Г.М. Якунина, В.В. Козик, А.Н. Сергеев. – Томск: Изд-во Томского университета, 1979. – 144 с.
6. Плющев В.Е. Химия и технология соединений рубидия и цезия / В.Е. Плющев, Б.Д. Степин. – М.: Химия, 1970. – 408 с.
7. Коган Б.И. Литий, области освоенного и возможного применения / Б.И. Коган – М.: ВИНТИ, 1960. – 112 с.
8. Литий, его соединения и технология / Ю.И. Остроушко, П.И. Бушкин, В.В. Алексеева и др. – М.: Академиздат, 1960. – 199 с.
9. Зайцева Л.Л. Двойные натриевые сульфат редкоземельных элементов / Зайцева Л.Л., Конарев М.И., Круглов А.А, Чеботарев Н.Т. // Журн. неорган. химии. – 1964. – Т. 9, вып. 11. – С. 2554 – 2558.
10. Исхакова Л.Д. Системы $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C / Исхакова Л.Д., Плющев В.Е. // Журн. неорган. химии. – 1970. – Т. 15, вып. 9. – С. 2526 – 2530.
11. Zambonini F. Solfati di neodimio e di rubidio / Zambonini F., Caglioti V. // Attid. R. Accad. dei Lincei (Roma), Rend. – 1927. – 6. – V. 5. – P. 630 – 636.
12. Исхакова Л.Д. Двойные сульфаты редкоземельных элементов с цезием $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ / Исхакова Л.Д., Плющев В.Е., Берлин Н.Б. // Журн. неорган. химии. – 1973. – Т. 18, вып. 3. – С. 694 – 698.
13. Шевцова З.Н. О растворимости в системах $\text{LaCl}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{NdCl}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{LaCl}_3 - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NdCl}_3 - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C / Шевцова З.Н., Зелова В.С., Ушакова Л.И. // Науч. докл. высш. школы. Сер.: Химия и хим. технология. – 1958. – № 3. – С. 417 – 421.
14. Шевцова З.Н. Изотермы растворимости систем: $\text{LaCl}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{NdCl}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{LaCl}_3 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NdCl}_3 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C / Шевцова З.Н., Жижина Л.И., Эльцберг Л.Е. // Изв. высш. учебн. завед. Химия и хим. технология. – 1961. – Т. 4, № 2. – С. 176 – 178.
15. А. с. №1797983 СССР. Способ перемешивания гомогенных и гетерогенных сред / А.Г. Дрючко, Д.А. Стороженко, Г.М. Лысенко. – М., 1990.
16. Патент України на винахід №107432 від 25.12.2014 р. Пристрій електромагнітного багатопозиційного перемішування з індивідуальним регулюванням і контролем режиму роботи / Дрючко О.Г., Стороженко Д.О., Бунякіна Н.В., Іваницька І.О. – Номер заявки а 2013 14788 від 17.12.2013 р. – бюл. № 24 від 25.12.2014 р.
17. Бусев А.И. Руководство по аналитической химии редких элементов / А.И. Бусев, В.Г. Типцова, В.М. Иванов. – М.: Химия, 1978. – 432 с.
18. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Кн. 2 / А.П. Крешков. – М.: Химия, 1976. – 480 с.