

УДК 541.49:546.65:546.175

© 2010

*Дрючко О.Г., Стороженко Д.О., Бунякіна Н.В., Іваницька І.О., кандидати хімічних наук,
Канівець О.В., Степаненков Г.В., студенти*

Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка

ОСОБЛИВОСТІ ТЕМПЕРАТУРНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ У НІТРАТНИХ СИСТЕМАХ РЗЕ І ЕЛЕМЕНТІВ ІА ГРУПИ ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ

Рецензент – кандидат фізико-математичних наук А.Т. Лобурець

Комплексом фізико-хімічних методів вивчені природа й закономірності температурних перетворень (25-1000°С) структурних компонентів у системах нітратів рідкісноземельних елементів і елементів ІА групи періодичної системи. У гетерогенних водно-сольових системах із збільшенням енергії активації нагріванням посилюється комплексоутворююча здатність Ln. Конкуруючі процеси заміщення молекул H₂O на NO₃-групи в оточенні Ln³⁺ створюють умови до утворення відповідних високо симетричних комплексів. Різні способи їх просторового упакування з іншими структурними елементами у процесі кристалізації призводять до виділення із рідкої фази аніонних координаційних сполук певного складу й структури. У системах простежуються відмінності у комплексоутворюючій здатності елементів церієвої та ітрієвої підгруп, а також серед „легких” лантаноїдів. Вивчені термічні перетворення виявлених координаційних нітратів РЗЕ та їх вихідних складових. Комплексний аналіз продуктів нагрівання дав змогу систематизувати закономірності зміни їх властивостей при ізовалентних заміщеннях по рядах Y, La – Lu, Li – Cs; на границях ізоструктурності.

Ключові слова: рідкісноземельні елементи, лужні метали, нітрати, комплексоутворення, властивості.

Постановка проблеми. За останній час спостерігається розширення областей використання нітратних систем РЗЕ при синтезі функціональних матеріалів різного призначення. Проте у технологічному відношенні вони виявляються складними об'єктами. Тому на стадіях його підготовки, проведення, контролю та удосконалення виникають труднощі, пов'язані з відсутністю узагальнених, системних відомостей про характер поведінки структурних елементів у реакційних системах. Це обмежує можливості об'єктивного розуміння, інтерпретації відповідних механізмів хімічних перетворень.

Аналіз основних досліджень і публікацій, у яких започатковано розв'язання проблеми. Найновітніші дані про них далеко нерівноцінні, часом мають суперечливий характер, не даючи повного уявлення про комплексоутворюючу здатність рідкісноземельних елементів. Такий стан існуючих відомостей обумовлений тим, що напрям і обсяг конкретних виконаних дослі-

джень визначалися різними цілями, залежали від рівня накопичених знань, можливостей використання індивідуальних компонентів, досконалості експериментального обладнання, складності й особливості досліджуваних об'єктів та ін. Системне дослідження хімічної взаємодії, фазових рівноваг у водно-сольових системах, розплавах нітратів рідкісноземельних елементів та елементів ІА групи періодичної системи в повних концентраційних межах і широкому температурному інтервалі, атомно-кристалічної будови та властивостей сполук, що в них утворюються, викликають інтерес при удосконаленні методів поділу РЗЕ на підгрупи; концентрування, одержання, очищення індивідуальних лантаноїдів (у тому числі при комплексній переробці мінеральної сировини) [2, 14]; одержання парамагнітних холодоагентів, термометрів для наднизьких температур [8]; технологій створення сучасних електронних пристроїв [11-12]; виготовленні сегнетоелектричних плівок субмікронних товщин для енергонезалежних запам'ятовуючих пристроїв; виробництві пристроїв опто-, акусто-, магнітоелектроніки [1, 6, 10], просторових модуляторів світла [3] із застосуванням конструктивно-технологічних методів мікроелектроніки; при цільовому відтворенні характеристик РЗЕ-вмісних оксидних плівок як домішкових покриттів на напівпровідникові пластинки осаджених із розчинів; формуванні дифузії РЗЕ у кремній мілких р-п переходів; створенні розділяючих шарів у елементах із використанням МДН-технології; захисних покриттів на тонко плівкових резисторах [5]; одержанні біологічно активних функціональних матеріалів для використання в медицині й сільському господарстві [13] та спеціального призначення з використанням різноманітних методик і комплексних технологій [4, 7, 9] тощо.

Завдання і методи досліджень. У роботі для оцінки можливості керування вказаними процесами та одержання матеріалів із заданими властивостями в якості модельних вивчені системи Ln(NO₃)₃-MeNO₃-H₂O, де Ln-Y, La-Lu; Me-Li-Cs – компоненти системи, що задають технічні характеристики продукту синтезу або використовуються в якості добавок мінералізаторів чи модифікуючих фізичні властивості.

Дослідження гетерогенних рівноваг, процесів взаємодії компонентів у рідкій фазі при 25-100°C проведені комплексом фізико-хімічних методів. Встановлені кількість, склад, температурні й концентраційні межі кристалізації фаз, що утворюються, характер їх розчинності, побудовані фазові діаграми розчинності систем. У системах виявлені відмінності у комплексоутворюючій здібності елементів церієвої та ітрієвої підгруп, а також серед РЗЕ в середині першої підгрупи. Системи характеризуються утворенням цілого класу аніонних координаційних сполук. Концентраційним межах насичених розчинів, із яких виділяються комплексні нітрати, відповідають склади нон варіантних точок відповідних ізотерм розчинності. Встановлені можливі види сполук. Усі вони синтезовані у монокристалічному вигляді. Проведено системне вивчення їх будови, форми поліедрів, типів координації ліганд, можливі способи просторового упакування, ряду їх властивостей. Визначені межі їх ізостехіометричності та ізоструктурності по рядах **Y, La-Lu, Li-Cs**.

Виявлено, що координаційні нітрати рідкісноземельних і лужних елементів, що кристалізуються із водних розчинів, розплавів, налічують понад 60 представників і утворюють, як доведено рентгеноструктурним аналізом, 13 груп ізотипних за будовою сполук. За допомогою дериватографа і розробленого пристрою для ДТА із застосуванням РФА й елементного аналізу до 1000°C простежені теплові перетворення кожного з них.

Значення температур виявлених ефектів, їх характер, природа систематизовані й зведені в таблиці. Одержані дані дають змогу проводити ідентифікацію фаз. Встановлено повні особливості та закономірності. Здійснюється їх обґрунтування з позицій конкуруючих процесів.

Виходячи з особливостей технологічних процесів одержання оксидних матеріалів, становлять інтерес області концентраційних співвідношень компонентів, яким відповідають на фазових діаграмах поля кристалізації вихідних нітратів РЗЕ, координаційних сполук, їх сумішей.

Результати досліджень. Одержані політермічні діаграми розчинності систем (як приклад на рис. приведена політерма розчинності системи $\text{KNO}_3\text{-Ln(NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$, **Ln-La-Nd**) у температурному діапазоні існування розчинів наочно ілюструють складність характеру взаємодії між структурними компонентами у досліджених об'єктах, стадійність перетворень і вказують на достатню чутливість й ефективність застосованого комплексу експериментальних методів для вирішення таких завдань.

Механізм комплексоутворення можна поясни-

ти з позицій конкуруючих заміщень молекул води у найближчому оточенні Ln^{3+} на NO_3^- групи (див. схему) та впливу на ці процеси природи центрального атома-комплексоутворювача, розупорядковуючої дії на структуру розчинів наявних однозарядних катіонів $\text{Li}^+ - \text{Cs}^+$, концентрації і характеру теплового руху структурних елементів. На процеси комплексоутворення виявлено значний вплив температурного фактора, необхідність певної енергії активації для таких перетворень, їх стадійність. Встановлені закономірності та особливості у сукупній поведінці структурних елементів у вивчених системах вказують, що протікаючі конкуруючі реакції є сильнодіючим технологічним фактором, який суттєво впливає на зміну активності структурних форм **Ln**.

Результати температурних досліджень нових твердих фаз, виявлених у системах (див. таблицю), свідчать про різний характер процесів перетворення сполук РЗЕ церієвої та ітрієвої підгруп, низької високотемпературних форм сполук „легких” лантаноїдів. Термограми сполук елементів першої підгрупи характеризуються утворенням безводних нітратів. Із сполук з однойменним зовнішньосферним катіоном більш термостійкі нітрати з більшим вмістом лантаноїду.

Встановлений факт наявності поліморфізму у кристалах сполук складу $\text{Me}_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5]$ (**Me – Na, K; Ln – La – Sm**). Явище можна пояснити тим, що у кристалах виникає розупорядкування, зумовлене доступністю реалізації декількох відмінних орієнтацій іонів NO_3^- . Цей вид розупорядкування можливий в силу симетричності як самого плоского NO_3^- -ліганду, способу координації їх центральним атомом Ln^{3+} -комплексоутворювача, так і способу упакування комплексів у просторову будову. Розгляд поліморфного перетворення в інших ізостехіометричних сполуках NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ обмежується природою Ln^{3+} , різною роллю H_2O у координаційному насиченні іону-комплексоутворювача, а також температурним інтервалом, у межах якого спостерігається температурна нестійкість сполук. Встановлено, що всі вказані нітрати мають одну розупорядковану фазу, але жодна пара з них не виявляє повністю аналогічну фазову поведінку, що відображає їх чутливість до розміру зовнішньосферного катіону.

Температурні властивості сполук ітрієвої підгрупи характеризуються відсутністю стійких безводних форм нітратів, низькими значеннями температур плавлення, дегідратацією із розпавленого стану.

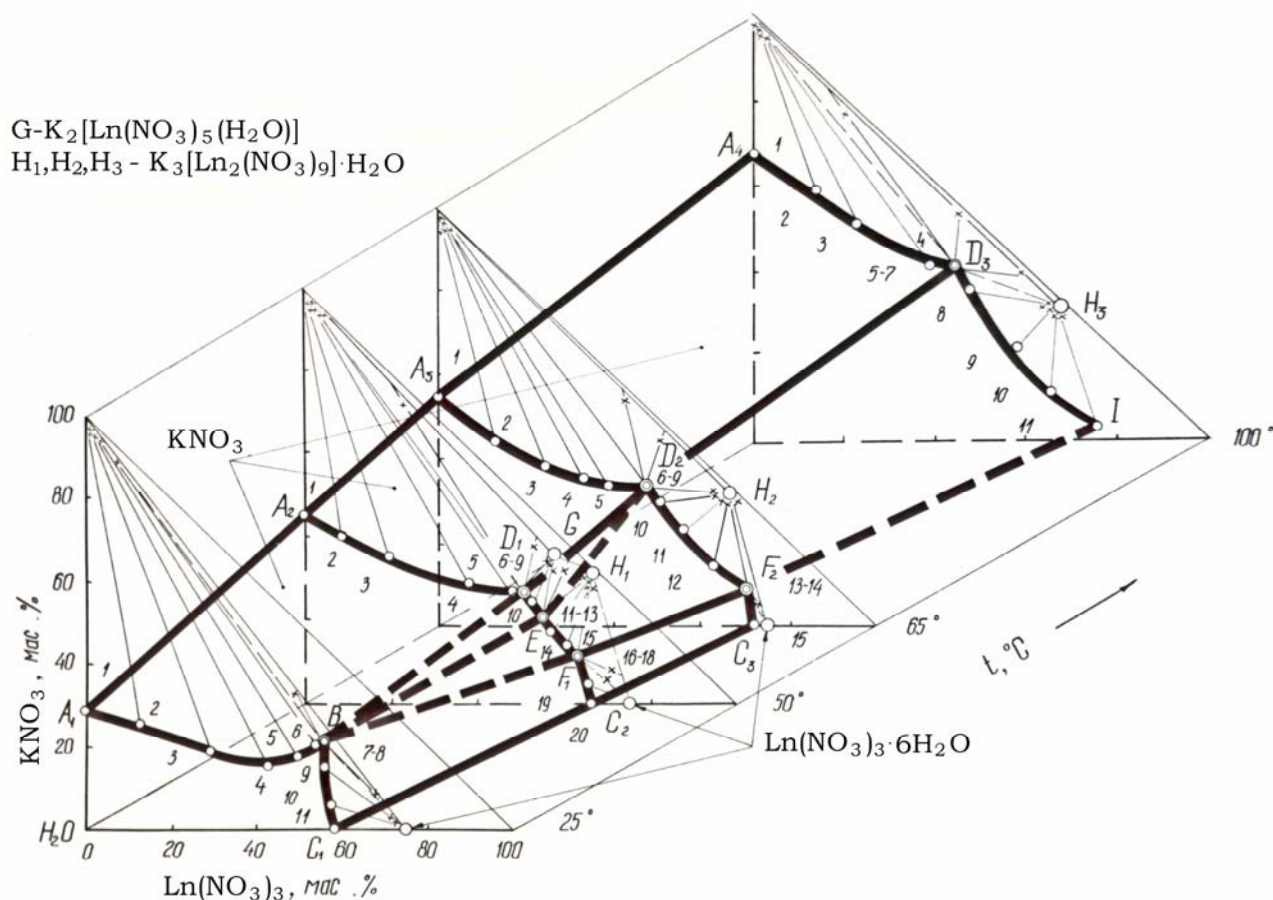
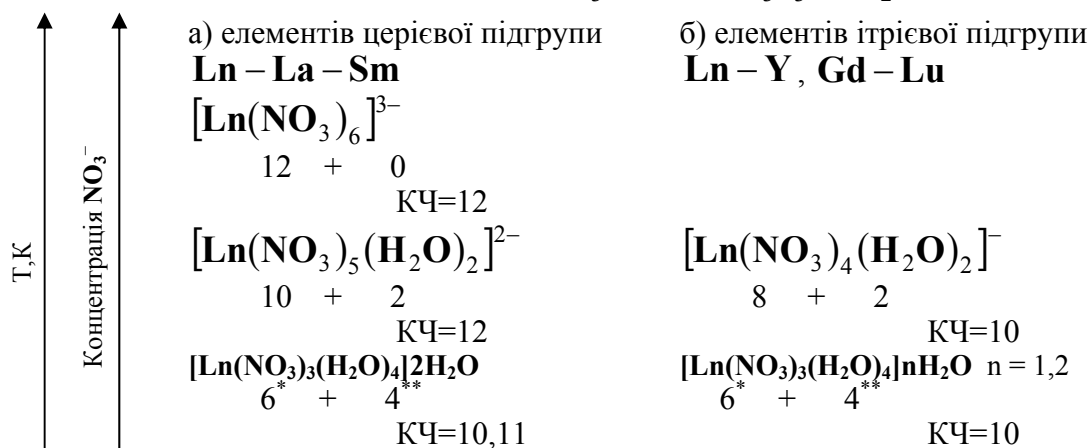


Рис. Політерма розчинності системи KNO₃ – Ln(NO₃)₃ – H₂O (Ln – La ÷ Nd)



Умовні позначення: *, ** – число зв'язків Ln³⁺ – O, відповідно з ONO₂ і з OH₂;

КЧ – координаційне число центрального іону Ln³⁺ – комплексоутворювача.

Схема стадійних процесів заміщення H₂O на NO₃⁻ – групи у координаційній сфері Ln³⁺ у водних розчинах при 25-100⁰С

Склад продуктів термічного перетворення (порядку 980⁰С) залежить від складу вихідних нітратів, ступеню летючості оксидів відповідних лужних металів. У продуктах термолізу сполук

літію, натрію, калію (крім оксидів Me₂O) містяться також їх діоксолантанодати MeLnO₂. У продуктах розкладання сполук рубідію, цезію виявлені тільки Ln₂O₃.

Температури перетворення представників ізоструктурних груп координаційних нітратів РЗЕ, Y

Сполуки	Представники	Дегідратація	Плавлення у кристалізаційній воді	Поліморфні переходи	Плавлення безводної форми
$\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	La – Nd*	65, 183, 216	183	–	274
$\text{Na}_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$	La – Nd*	81, 148, 236	–	271	328
$\text{K}_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$	La – Nd*	95, 111	95	219	314
$\text{K}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$	La – Sm*	126	–	–	347
$\text{K}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	Y, Gd – Lu**	138, 172	138	–	–
$\text{Rb}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Y, Gd – Lu***	77, 190, 256	77	–	–
$\text{Cs}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Y, Gd – Lu***	93, 170, 240	93	–	–

Примітка: * – дані для представників церієвої підгрупи (координаційні сполуки Nd);

** , *** – дані для представників ітрієвої підгрупи (відповідно, координаційні сполуки Gd, Yb).

Висновки. Комплексом фізико-хімічних методів вивчені природа й закономірності температурних перетворень (25-1000°C) структурних компонентів у системах нітратів рідкісноземельних елементів і елементів ІА групи періодичної системи. У гетерогенних водно-сольових системах із збільшенням енергії активації нагріванням посилюється комплексоутворююча здатність Ln. Конкуруючі процеси заміщення молекул H_2O на NO_3^- -групи в оточенні Ln^{3+} створюють умови до утворення відповідних високо симетричних комплексів. Різні способи їх просторового упакування з іншими структурними елементами у процесі кристалізації призводять до виділення із рідкої фази аніонних координаційних сполук певного складу й структури. У системах просте-

жуються відмінності у комплексоутворюючій здатності елементів церієвої та ітрієвої підгруп, а також серед „легких” лантаноїдів. Вивчені термічні перетворення виявлених координаційних нітратів РЗЕ та їх вихідних складових. Комплексний аналіз продуктів нагрівання дав змогу систематизувати закономірності зміни їх властивостей при ізовалентних заміщеннях по рядах Y, La – Lu, Li – Cs; на границях ізоструктурності.

Одержані дані служать науковою базою для з'ясування природи послідовних температурних перетворень у нітратних РЗЕ-вмісних системах у різних агрегатних станах у ході термообробки й одержання цільового продукту при синтезі функціональних матеріалів з особливими властивостями й спеціального призначення на їх основі.

БІБЛІОГРАФІЯ

1. Аваев Н.А. Основы микроэлектроники. – М.: Радио и связь, 1991. – 288 с.
2. Большаков К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. – Ч II. – М.: Высш. школа, 1976. – 360 с.
3. Васильев А. А., Касасент Д., др. Пространственные модуляторы света. – М.: Радио и связь, 1987. – 320 с.
4. Герасимчук А.И., Железнова Л.И. Перспективы применения координационных соединений металлов для сборки молекулярных агрегатов // Укр. хим. журн. – 2006. – Т. 72. – №10. – С. 67-71.
5. Готра З.Ю. Технология микроэлектронных устройств: Справочник. – М.: Радио и связь, 1991. – 528 с.
6. Гроднев И.И. Оптические кабели: конструкции, характеристики, производство и применение. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 264 с.
7. Мазуренко Е.А., Герасимчук А.И., Трунова Е.К., Железнова Л.И. Координационные соединения металлов – прекурсоры функциональных материалов // Укр. хим. журн. – 2004. – Т.70. – №7. – С. 32-37.
8. Методы получения и измерения низких и сверхнизких температур. / Под ред. Б.И. Веркина. – К.: Наукова думка, 1987. – 198 с.
9. Недилько С.А., Галаган Ю.А., Зенькович Е.Г. Влияние редкоземельных элементов на сверхпроводящие свойства свинецсодержащей керамики // Укр. хим. журн. – 2006. – Т. 72. – №12. – С. 71-74.
10. Рандошкин В.В., Червоненкис А.Я. Прикладная магнитооптика. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 320 с.
11. Таиров Ю. М., Цветков В. Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. – М.: Высш. школа, 1990. – 423 с.
12. Тареев Б. М., Короткова Н. В. Электрорадио-материалы. – М.: Высш. школа, 1978. – 336 с.
13. Трунова Е.К., Роговцов А.А. Комплексообразование в системе церий (III) – этилендиаминдиантарная кислота // Укр. хим. журн., 2006. – Т. 72. – № 12. – С. 74-79.
14. Физика и химия редкоземельных элементов. / Под ред. К. Гшнайндера, Л. Айринга. – М.: Металлургия, 1982. – 336 с.