

УДК 544.016:546.131:541.31:546.657:546.662

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;

Гринчишин Н.М., кандидат хімічних наук

Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького

## ВПЛИВ КАТІОНУ ЛУЖНОГО МЕТАЛУ НА УТВОРЕННЯ ПОДВІЙНИХ СОЛЕЙ У СИСТЕМАХ $MCl - Nd(Gd)Cl_3 - H_2O$

( $M - Li, Na, K, Rb, Cs$ ) ПРИ 25 – 100°C

У роботі методом ізотермічної розчинності досліджено фазові рівноваги у водно-сольових системах хлоридів лужних металів і рідкісноземельних елементів (неодиму, гадолінію) при 25 – 100°C. Установлено температурні та концентраційні межі кристалізації вихідних солей і подвійних сполук  $MCl \cdot NdCl_3 \cdot 5H_2O$  ( $M - K, Rb, Cs$ ),  $3RbCl \cdot NdCl_3 \cdot 2H_2O$ ,  $2CsCl \cdot NdCl_3 \cdot 10H_2O$ ,  $3CsCl \cdot NdCl_3 \cdot H_2O$ ,  $RbCl \cdot GdCl_3 \cdot 2H_2O$ ,  $2CsCl \cdot GdCl_3 \cdot 7H_2O$ ,  $3CsCl \cdot GdCl_3 \cdot 5H_2O$ ,  $3CsCl \cdot GdCl_3 \cdot 2H_2O$ . Виявлені подвійні хлориди синтезовані та ідентифіковані фізико-хімічними методами аналізу.

**Ключові слова:** водно-сольові системи, хлорид лужного металу, хлорид неодиму, хлорид гадолінію, подвійний хлорид.

**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, 3, 8, 10, 14]. Солі рубі-

дію та цезію застосовуються в медицині, органічному і неорганічному синтезі як каталізатори [12]. Літій хлорид використовується для створення джерел живлення кардіостимуляторів [5, 9].

У зв'язку з вищевикладеним, актуальним є вивчення фазових рівноваг у хлоридних водних системах лужних металів та рідкісноземельних елементів (неодиму, гадолінію) в широкому інтервалі температур з метою отримання даних, котрі необхідні для технології розділення РЗЕ й лужних металів; відпрацювання регламентів синтезу подвійних сполук, виявлених у потрійних системах, вивчення їх будови і властивостей з метою подальшого використання.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій, у яких започатковано розв'язання проблеми.** Дані з розчинності в потрійних водно-сольових системах хлоридів лужних металів і неодиму (гадолінію) та властивостей подвійних солей, що кристалізуються в цих системах, у літературі дуже обмежені. При 25°C досліджені тільки системи  $\text{NaCl} - \text{NdCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$  [17] і  $\text{KCl} - \text{NdCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$  [16].

**Мета досліджень** – визначити вплив катіону лужного металу на утворення подвійних солей у системах  $\text{MCl} - \text{Nd}(\text{Gd})\text{Cl}_3 - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) при 25 – 100°C.

**Завдання досліджень.**

– Вивчити гетерогенні рівноваги у водно-сольових системах  $\text{MCl} - \text{Nd}(\text{Gd})\text{Cl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ , де  $\text{M} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ , при 25 – 100°C.

– Побудувати політерми розчинності, на основі яких визначити концентраційні й температурні межі кристалізації вихідних речовин і подвійних солей у досліджуваних системах.

– Провести синтез подвійних хлоридів, виявлених на діаграмах стану систем, і підтвердити їх індивідуальність методами фізико-хімічного аналізу.

– Установити залежність кількості та складу подвійних солей неодиму і гадолінію, що кристалізуються в хлоридних системах, від радіуса лужного металу й температури.

– Визначити можливість використання одержаних експериментальних результатів з розчинності у досліджених водно-солевих системах і практичного застосування синтезованих подвійних сполук.

**Матеріали і методи дослідження.** У роботі використовувалися хлориди лужних металів та неодиму (гадолінію) кваліфікації „ч.д.а.” й „х.ч.”, додатково очищені перекристалізацією. Фазові рівноваги в потрібних системах  $MCl - Nd(Gd)Cl_3 - H_2O$ , де  $M - Li, Na, K, Rb, Cs$ , вивчалися методом ізотермічної розчинності при 25, 50, 75 та 100°C в повітряних і рідинних термостатах, сконструйованих авторами і захищеними авторським свідоцтвом і патентом [2, 11, 13, 15]. Термодинамічна рівновага при постійному перемішуванні й термостатуванні з точністю  $\pm 0,1^\circ C$  установлювалася за 20 – 28 год.

Хімічний аналіз рідких і твердих фаз проводили на вміст іонів  $Nd^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Cl^-$ . Кількість неодиму та гадолінію визначали трилонометрично за наявності ксиленолового оранжевого в ацетатному буферному розчині [4], хлорид-іон – методом Мора [7 С. 332]. Уміст солей лужних металів розраховували за різницею, виходячи із загального вмісту 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 Скрейнмакерса, хімічним та кристалооптичним методами аналізу. Синтезовані 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  $\text{MCl} - \text{NdCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} - \text{Li}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) при 25, 50, 75 та  $100^\circ\text{C}$ ;  $\text{MCl} - \text{NdCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} - \text{Na}, \text{K}$ ) при 50, 75 і  $100^\circ\text{C}$ ;  $\text{MCl} - \text{GdCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) при 25, 50, 75 й  $100^\circ\text{C}$ .

На підставі діаграм стану з'ясовано вплив природи катіона лужного металу, температури дослідження на характер систем і на кількість та склад подвійних сполук, котрі в них кристалізуються.

У таблиці наведено склад подвійних солей і температурний інтервал їх кристалізації, а на рисунках 1 та 2 зображено дві політерми розчинності з 10 досліджених.

Склад\* і температурний інтервал утворення подвійних хлоридів у системах  $\text{MCl} - \text{Nd}(\text{Gd})\text{Cl}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при 25 –  $100^\circ\text{C}$

Система $\text{MCl} - \text{NdCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$		Система $\text{MCl} - \text{GdCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$	
<b>M</b> – лужний метал	Склад подвійного хлориду і температурний інтервал утворення	<b>M</b> – лужний метал	Склад подвійного хлориду і температурний інтервал утворення
<b>Li</b>	евтоніка, 25 – $100^\circ\text{C}$	<b>Li</b>	евтоніка, 25 – $100^\circ\text{C}$
<b>Na</b> **	евтоніка, 25 – $100^\circ\text{C}$	<b>Na</b>	евтоніка, 25 – $100^\circ\text{C}$
<b>K</b> **	евтоніка, 25 – $50^\circ\text{C}$ 1–1–5, 75 – $100^\circ\text{C}$	<b>K</b>	евтоніка, 25 – $100^\circ\text{C}$
<b>Rb</b>	1–1–5, 25 – $100^\circ\text{C}$ 3–1–2, $100^\circ\text{C}$	<b>Rb</b>	евтоніка, 25 – $75^\circ\text{C}$ 3–1–2, $100^\circ\text{C}$
<b>Cs</b>	2–1–10, $25^\circ\text{C}$ 1–1–5, 50 – $100^\circ\text{C}$ 3–1–1, 75 – $100^\circ\text{C}$	<b>Cs</b>	2–1–7, 25 – $50^\circ\text{C}$ 3–1–5, $75^\circ\text{C}$ 3–1–2, $100^\circ\text{C}$

\* Перша цифра вказує кількість молекул  $\text{MCl}$ , друга – кількість молекул не-одим (гадоліній) хлориду, третя – кількість молекул води.

\*\* Для систем  $\text{Na}(\text{K})\text{Cl} - \text{NdCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  наведені літературні дані.

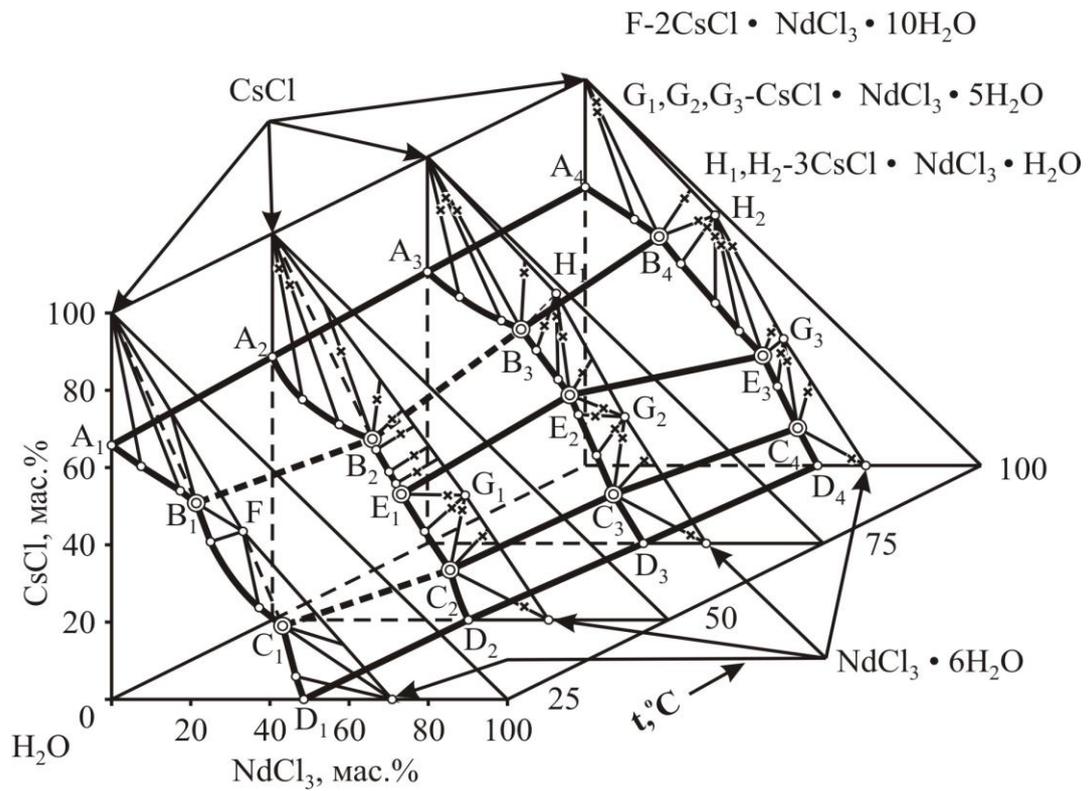


Рис. 1. Політерма розчинності системи **CsCl – NdCl<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O**

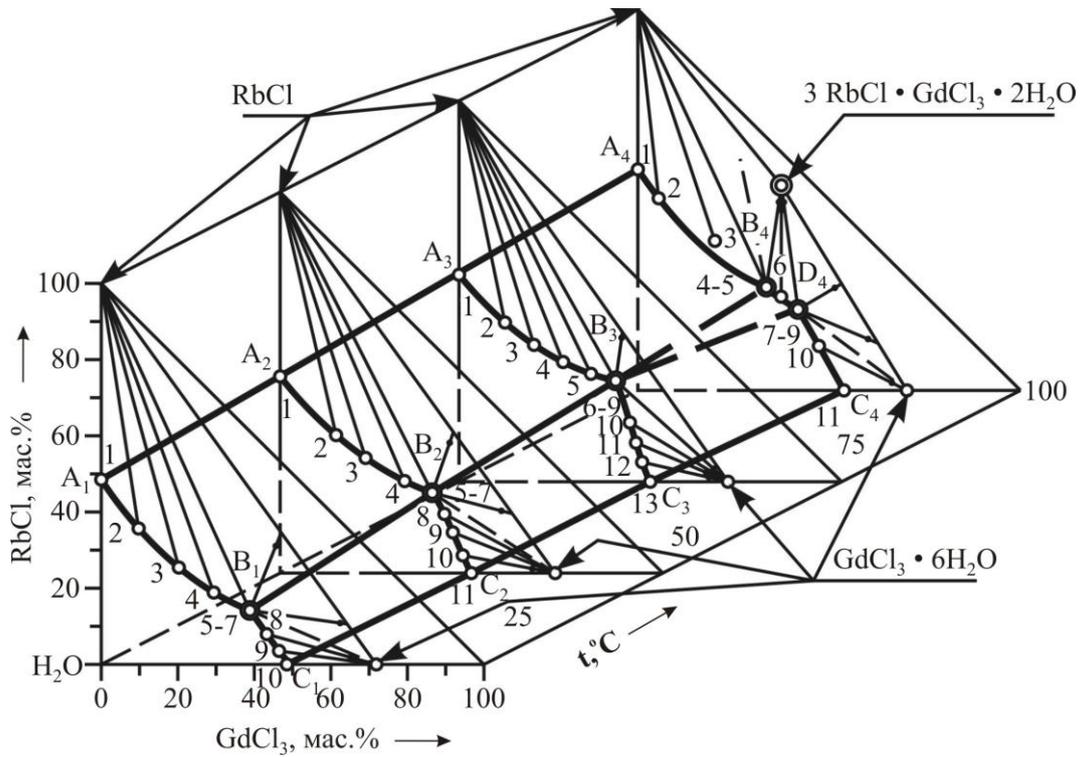


Рис. 2. Політерма розчинності системи **RbCl – GdCl<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O**

Так системи  $\text{Li}(\text{Na})\text{Cl} - \text{NdCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Li}(\text{Na}, \text{K})\text{Cl} - \text{GdCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25 - 100^\circ\text{C}$ ;  $\text{KCl} - \text{NdCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25 - 50^\circ\text{C}$ ,  $\text{RbCl} - \text{GdCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25 - 75^\circ\text{C}$  – евтонічного типу.

При  $75$  і  $100^\circ\text{C}$  у системі  $\text{KCl} - \text{NdCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$  виявлено подвійну сіль складу  $\text{KCl} \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . У системі рубідій хлорид – неодим хлорид – вода кристалізуються подвійні хлориди  $\text{RbCl} \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $25 - 100^\circ\text{C}$ ) і  $3\text{RbCl} \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $100^\circ\text{C}$ ). Система  $\text{CsCl} - \text{NdCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$  характеризується складною взаємодією компонентів, в результаті якої у твердій фазі кристалізуються вихідні солі, подвійні хлориди  $2\text{CsCl} \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ( $25^\circ\text{C}$ ),  $\text{CsCl} \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $50 - 100^\circ\text{C}$ ) і  $3\text{CsCl} \cdot \text{NdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $75 - 100^\circ\text{C}$ ), а також при  $50^\circ\text{C}$  тверді розчини складу  $n\text{CsCl} \cdot m\text{NdCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (рис. 1).

При  $100^\circ\text{C}$  у системі рубідій хлорид – гадоліній хлорид – вода виявлено подвійну сіль складу  $3\text{RbCl} \cdot \text{GdCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (рис. 2). У системі  $\text{CsCl} - \text{GdCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$  кристалізуються подвійні хлориди: при  $25 - 50^\circ\text{C}$   $2\text{CsCl} \cdot \text{GdCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , при  $75^\circ\text{C}$   $3\text{CsCl} \cdot \text{GdCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , при  $100^\circ\text{C}$  –  $3\text{CsCl} \cdot \text{GdCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Отже, при підвищенні температури від  $75$  до  $100^\circ\text{C}$  відбувається часткова втрата води подвійним кристалогідратом  $3\text{CsCl} \cdot \text{GdCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  до складу  $3\text{CsCl} \cdot \text{GdCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Аналізуючи вплив катіонів лужних металів на кількість і склад подвійних солей у досліджуваних системах можна зробити висновок, що здатність до утворення складних сполук зростає із збільшенням радіусу катіона лужного металу від  $\text{Li}^+$  до  $\text{Cs}^+$ . Така закономірність пов'язана із зниженням енергії гідратації хлоридів лужних металів в ряду  $\text{Li} - \text{Cs}$  [6].

У системах  $\text{K}(\text{Rb}, \text{Cs})\text{Cl} - \text{NdCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Rb}(\text{Cs})\text{Cl} - \text{GdCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$  кількість подвійних хлоридів збільшується з підвищенням температури дослідження. Крім того встановлено, що катіон

неодиму  $\text{Nd}^{3+}$  має більшу здатність до утворення подвійних сполук, ніж катіон гадолінію  $\text{Gd}^{3+}$ .

Всі подвійні хлориди виділено нами вперше. Усі виявлені подвійні солі синтезовано й ідентифіковано хімічним, кристалооптичним, комплексним термічним, ІЧ спектроскопічним, рентгенофазовим і, по можливості, рентгеноструктурним методами аналізу.

**Висновки з дослідження і перспективи.** Отримані результати становлять інтерес для хімії РЗЕ, лужних металів і можуть бути використані в технології перероблення хлоридної сировини.

Розроблено регламенти синтезу десяти монокристалів подвійних хлоридів неодиму (гадолінію) і лужних металів, котрі виділено та ідентифіковано вперше.

Установлена залежність кількості подвійних сполук та їх складу від радіуса лужного металу, температури дослідження й катіону РЗЕ.

#### *Бібліографія*

1. Акустические кристаллы: справочник / А.А. Блистанов, В. С. Бондаренко, Н. В. Переломова и др. – М.: Наука, 1982. – С. 425 – 439.
2. А. с. №1797983 СССР. Способ перемешивания гомогенных и гетерогенных сред / А. Г. Дрючко, Д. А. Стороженко, Г. М. Лысенко. Авторское свидетельство №1797983 СССР. Способ перемешивания гомогенных и гетерогенных сред. – 1990.
3. Бакуменко Т. Т. Каталитические свойства редких и РЗЕ / Т. Т. Бакуменко – К.: Академиздат УССР, 1963. – С. 8.
4. Бусев А. И. Руководство по аналитической химии элементов / А. И. Бусев, В. Г. Типцова, И. К. Иванов – М.: Химия, 1978. – С. 103 – 105.
5. Кохан Б.И. Литий, области освоенного и возможного применения. / Б. И. Кохан – М.: ВИНТИ, 1960. – С. 3 – 63.

6. Краткий справочник физико-химических величин. – СПб.: Специальная литература, 1998. – 232 с.
7. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Кн. 2 / А. П. Крешков – М.: Химия, 1976. – 480 с.
8. Лайис М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайис, А. Гласс – М.: Мир, 1981. – 693 с.
9. Литий, его соединения и технология / Ю. И. Остроушко, П. И. Бушкин, В. В. Алексеева и др. – М.: Академиздат, 1960. – 199 с.
10. Милованов Г. Н. Редкоземельные элементы. Перечень освоенных и возможных областей применения / Г. Н. Милованов – М.: ВИНТИ, 1960. – 31 с.
11. 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 Видача патенту: бюлетень № 24 від 25.12.2014.
12. Плющев В. Е. Химия и технология соединений рубидия и цезия. / В. Е. Плющев, Б. Д. Степин – М.: Химия, 1970. – 408 с.
13. Приспособление к суховоздушному термостату для непрерывного перемешивания солей в реакционных сосудах с помощью магнитных мешалок / В. Н. Коцарь, В. Г. Шевчук, Д. А. Стороженко, А. Г. Дрючко, Н. М. Лазоренко // Заводская лаборатория. – 1980. – Т.46, №6. – С. 568.
14. Серебренников В. В. 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.
15. Спосіб перемішування гомогенних і гетерогенних систем / Д. О. Стороженко, О. Г. Дрючко, І. О. Іваницька, Н. В. Бунякіна // Вісник національного технічного університету ХПІ. – Х.: Видавництво ХПІ, 2009. – Вип. 25. С. 111 – 114.

16. Шевцова З.Н., Жижина Л.И., Эльцберг Л.Е. 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  $25^\circ\text{C}$  // Изв. высш. учебн. завед. Химия и хим. технология. – 1961. – Т. 4, № 2. – С. 176 – 178.

17. Шевцова З.Н., Зелова В.С., Ушакова Л.И. 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  $25^\circ\text{C}$  // Науч. докл. высш. школы. Сер. Химия и хим. технология. – 1958. – № 3. – С. 417 – 421.