

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;

Н. М. ГРИНЧИШИН, канд. хім. наук, асист., ЛНМУ, м. 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°C) у потрійних водно-сольових системах сульфатів, нітратів, хлоридів гадолінію 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 гадолиния 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 gadolinium and ІА group elements sulfates, nitrates and chlorides. A number of peculiarities and regularities of their combined interaction have been found.

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 структурних 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-лантанноїду 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 $M_2SO_4 - Gd_2(SO_4)_3 - H_2O$, $MNO_3 - Gd(NO_3)_3 - H_2O$,

$MCl - GdCl_3 - H_2O$, де $M - Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$ ізотермічно, в інтервалі 25 – 100°C, 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 $\pm 0,1^\circ\text{C}$ 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 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 досліджуваних системах, проводили за методом Скрейнемакєрса [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 таблицю, в якій наведені стехіометрія складу подвійних солей, температурний інтервал їх кристалізації, а також характер розчинності. На рисунках 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°C; $KNO_3 - Gd(NO_3)_3 - H_2O$ при 25°C, а $RbCl - GdCl_3 - H_2O$ при 25 – 75°C – евтонічного типу.

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

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

При 100°C у системі рубідій хлорид – гадоліній хлорид – вода виявлено подвійну сіль складу $3RbCl \cdot GdCl_3 \cdot 2H_2O$. У системі $CsCl - GdCl_3 - H_2O$ кристалізуються подвійні хлориди: при 25 – 50°C $2CsCl \cdot GdCl_3 \cdot 7H_2O$, при 75°C $3CsCl \cdot GdCl_3 \cdot 5H_2O$, при 100°C – $3CsCl \cdot GdCl_3 \cdot 2H_2O$.

Подвійні сульфати $3Cs_2SO_4 \cdot Gd_2(SO_4)_3$, $5K_2SO_4 \cdot Gd_2(SO_4)_3$, $Rb_2SO_4 \cdot Gd_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ та всі подвійні нітрати, хлориди виділені нами вперше.

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,

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

Система $M_2SO_4 - Gd_2(SO_4)_3 - H_2O$			
M – лужний метал	Склад* подвійного сульфату	Температурний інтервал кристалізації	Характер розчинності подвійного сульфату
Li	система евтонічного типу при 25 – 100°C		
Na	1–1–2	25 – 75°C	конгруентний
K	1–1–2	25 – 100°C	конгруентний
	5–1	75 – 100°C	інконгруентний
Rb	1–1–8	25 – 50°C	конгруентний
	1–1–2	75°C	конгруентний
Cs	1–1–8	25 – 100°C	конгруентний
	3–1	50 – 100°C	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°C		
Na	система евтонічного типу при 25 – 100°C		
K	система евтонічного типу при 25°C		
	1–1–2	50 – 100°C	конгруентний
Rb	1–1–3	25°C	інконгруентний
		50°C	конгруентний
Cs	1–1–3	25°C	інконгруентний
		50°C	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°C		
Na	система евтонічного типу при 25 – 100°C		
K	система евтонічного типу при 25 – 100°C		
Rb	система евтонічного типу при 25 – 75°C		
	3–1–2	100°C	інконгруентний
Cs	2–1–7	25 – 50°C	конгруентний
	3–1–5	75°C	конгруентний
	3–1–2	100°C	конгруентний

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

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.

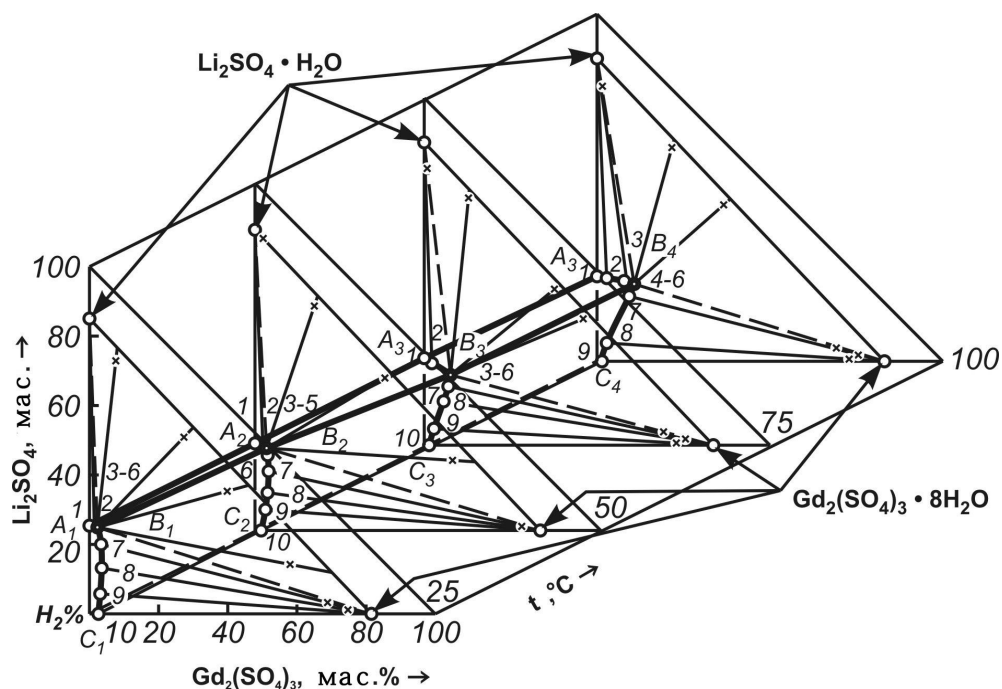


Рис. 1. Політерма розчинності системи $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$

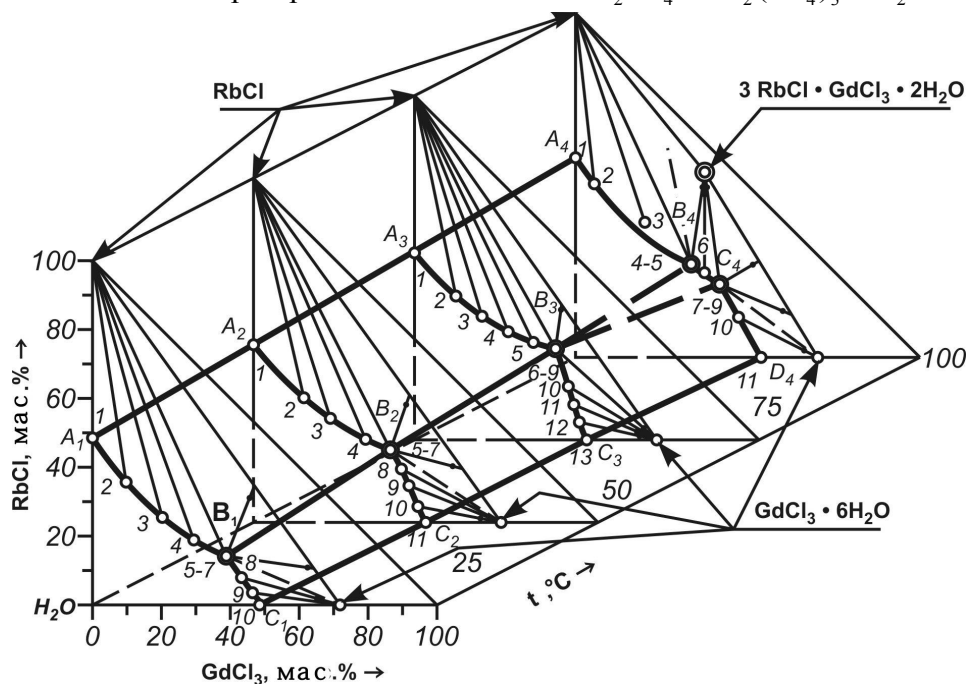


Рис. 2. Політерма розчинності системи $\text{RbCl} - \text{GdCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$

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 термолитиза 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.] // 36. наукових праць ВАТ «УкрНДІВ імені А.С. Бережного». – Х.: Каравела, 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