

УДК 544.016:546.131:541.31:546.657:546.662  
© 2016

*Стороженко Д. О., Бунякіна Н. В., Дрючко О. Г., Іваницька І. О., кандидати 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 °С

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

У роботі методом ізотермічної розчинності досліджено фазові рівноваги у водно-сольових системах хлоридів лужних металів і рідкісноземельних елементів (неодиму, гадолінію) при 25–100 °С. 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.** За останні роки зростає інтерес до вивчення фізико-хімічних властивостей рідкісноземельних елементів (РЗЕ), лужних металів та їх сполук, що набуває широкого 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 рубідію 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 °С досліджені тільки системи  $NaCl-NdCl_3-H_2O$  [17] і  $KCl-NdCl_3-H_2O$  [16].

**Мета досліджень** – визначити 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 °С.

**Завдання досліджень:**

– вивчити гетерогенні рівноваги у водно-сольових системах  $MCl-Nd(Gd)Cl_3-H_2O$ , де  $M-Li, Na, K, Rb, Cs$ , при 25–100 °С;

– 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-сольових 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 потрійних 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 °С у повітряних і рідинних термостатах, сконструйованих авторами і захищеними авторським свідоцтвом і патентом [2, 11, 13, 15]. Термодинамічна рівновага за постійного перемішування й термостатування з точністю  $\pm 0,1$  °С установлювалася за 20–28 годин.

Хімічний аналіз рідких і твердих фаз проводили на вміст іонів  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^-$ . Кількість неодиму та гадолінію визначали трилометрично за наявності ксиленолового оранжевого в ацетатному буферному розчині [4], хлорид-іон – методом Мора [7]. Вміст 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 Скрейнемакерса хімічним та кристалооптичним методами аналізу. Синтезовані подвійні сполуки досліджували також пікнометричним, мікрофотографічним, ІЧ спектроскопічним, рентгенофазовим і, за можливістю, рентгеноструктурним методами.

**Результати дослідження.** Методом ізотермічної розчинності вперше вивчені фазові рівноваги в потрійних системах  $\text{MCl} - \text{NdCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} - \text{Li, Rb, Cs}$ ) при 25, 50, 75 та 100 °С;  $\text{MCl} - \text{NdCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} - \text{Na, K}$ ) при 50, 75 і 100 °С;  $\text{MCl} - \text{GdCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} - \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ ) при 25, 50, 75 і 100 °С.

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.

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

При 75 і 100 °С 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 °С) і  $3\text{RbCl} \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (100 °С). 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 °С),  $\text{CsCl} \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (50–100 °С) і  $3\text{CsCl} \cdot \text{NdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (75–100 °С), а також при 50 °С – тверді розчини складу  $n\text{CsCl} \cdot m\text{NdCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (рис. 1). При 100 °С 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).

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

Система $\text{MCl} - \text{NdCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$		Система $\text{MCl} - \text{GdCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$	
М – лужний метал	Склад подвійного хлориду і температурний інтервал утворення	М – лужний метал	Склад подвійного хлориду і температурний інтервал утворення
Li	евтоніка, 25–100 °С	Li	евтоніка, 25–100 °С
Na**	евтоніка, 25–100 °С	Na	евтоніка, 25–100 °С
K**	евтоніка, 25–50 °С 1–1–5, 75–100 °С	K	евтоніка, 25–100 °С
Rb	1–1–5, 25–100 °С 3–1–2, 100 °С	Rb	евтоніка, 25–75 °С 3–1–2, 100 °С
Cs	2–1–10, 25 °С 1–1–5, 50–100 °С 3–1–1, 75–100 °С	Cs	2–1–7, 25–50 °С 3–1–5, 75 °С 3–1–2, 100 °С

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

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

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, в разі

підвищення 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  $3\text{CsCl}\cdot\text{GdCl}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

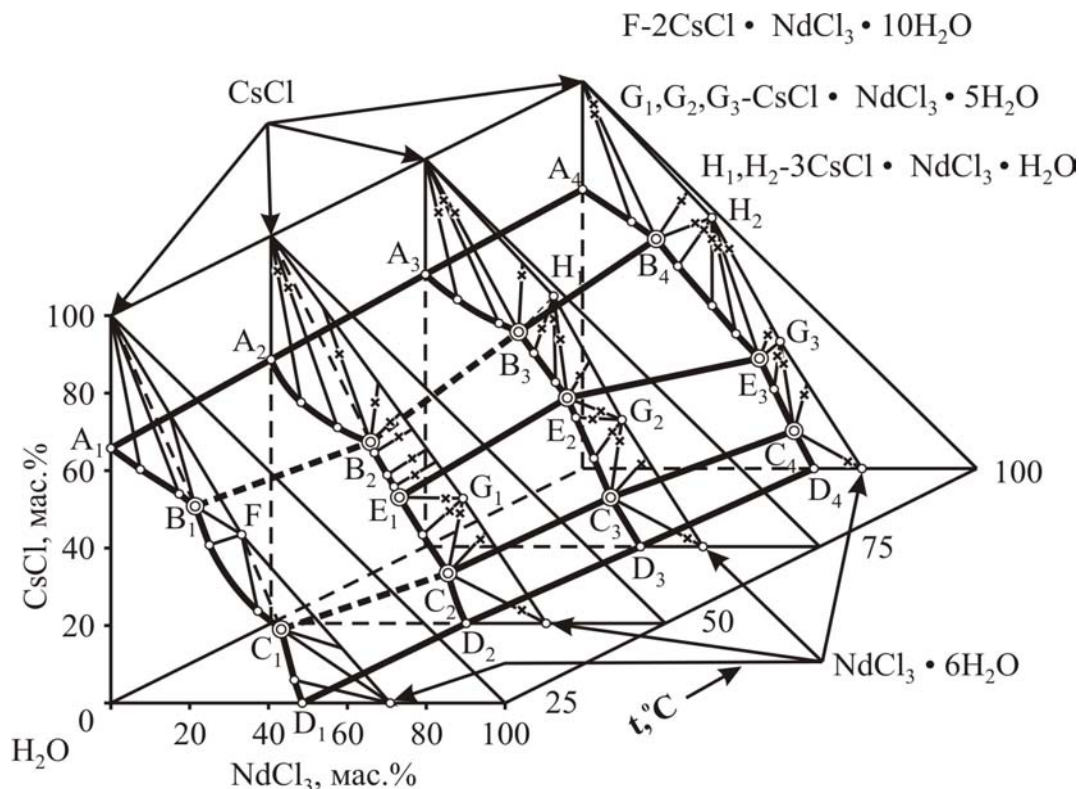


Рис. 1. Політерма розчинності системи  $\text{CsCl}-\text{NdCl}_3-\text{H}_2\text{O}$

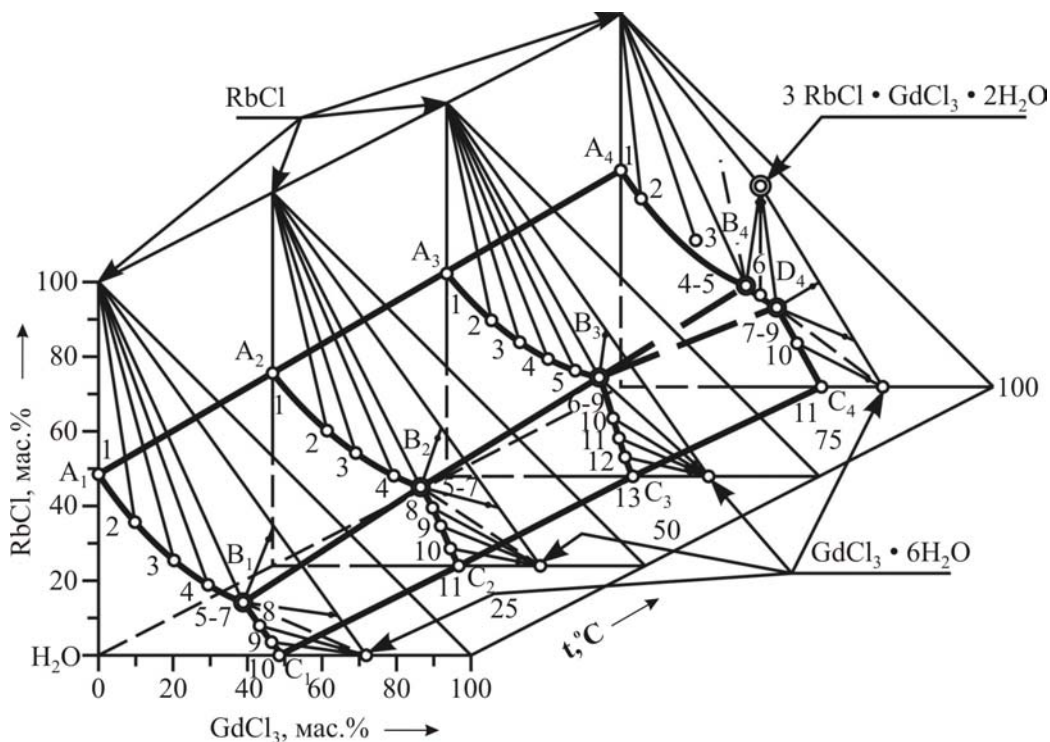


Рис. 2. Політерма розчинності системи  $\text{RbCl}-\text{GdCl}_3-\text{H}_2\text{O}$

Аналізуючи вплив катіонів лужних металів на кількість і склад подвійних солей у досліджуваних системах, можна зробити висновок, що здатність до утворення складних сполук зростає зі збільшенням радіусу катіона лужного металу від  $\text{Li}^+$  до  $\text{Cs}^+$ . Така закономірність пов'язана зі зниженням енергії гідратації хлоридів лужних металів у 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  $\text{Gd}^{3+}$ . Усі подвійні хлориди виділено нами вперше. Усі виявлені подвійні

солі синтезовано й ідентифіковано хімічним, кристалооптичним, комплексним термічним, ІЧ спектроскопічним, рентгенофазовим і, за можливістю, рентгеноструктурним методами аналізу.

**Висновок.** 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 / [Блистанов А. А., Бондаренко В. С., Переломова Н. В. 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. – 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. Лайс М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайс, А. Гласс. – М. : Мир, 1981. – 693 с.
9. Литий, его соединения и технология / [Остроушко Ю. И., Бушкин П. И., Алексеева В. В. 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 соединенный 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 / [Коцарь В. Н., Шевчук В. Г., Стороженко Д. А., Дрючко А. Г., Лазоренко Н. М.] // Заводская лаборатория. – 1980. – Т. 46, №6. – С. 568.

14. Редкоземельные элементы и их соединения в электронной технике / [Серебренников В. В., Якунина Г. М., Козик В. В., Сергеев А. Н.]. – Томск : изд-во Томского университета, 1979. – 144 с.

15. Спосіб перемішування гомогенних і гетерогенних систем / [Стороженко Д. О., Дрючко О. Г., Іваницька І. О., Бунякіна Н. В.] // Вісник національного технічного університету ХПІ. – Х. : видавництво ХПІ, 2009. – Вип. 25. – С. 111–114.

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

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