

РЕЗЮМЕ. Методами диференціального термічного аналізу, політермічної мікроскопії, ІЧ-спектроскопії та малокутового рентгенівського розсіювання досліджено мезоморфні властивості, термічні перетворення лаурату лантану і бінарні системи на його основі.

SUMMARY. Liquid crystal properties and thermal behavior of lanthanum laurate and its binary systems have been studied by methods differential thermal analysis, polythermal microscopy, low-angle X-ray scattering and IR-spectroscopy.

1. *Mirmaya T.A., Volkov S.V.* // Green Industrial Applications of Ionic Liquids. NATO Science Series II (Mathematics, Physics and Chemistry) / Eds. R.D.Rogers et al. -Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2002. -P. 439—456.
2. *Binnemans K., Heinrich B., Guillon D., Bruce D.* //

- Liquid Crystals. -1999. -**26**, № 11. -P. 1717—1733.
3. *Binnemans K., Jongen L., Bromant C. et al.* // Inorg. Chem. -2000. -**39**. № 26. - P. 5938—5945.
4. *Jongen L., Binnemans K., Hinz D., Meyer G.* // Liquid Crystals. -2001. -**28**, № 6. -P. 819—825.
5. *Jongen L., Binnemans K., Hinz D., Meyer G.* // Materials Science and Engineering. -2001. -**18C**. -P. 199—204.
6. *Labban A.K., Lopez de la Fuente F.L., Cheda J.A.R. et al.* // J. Chem. Thermodynamics. -1989. -**21**. -P. 375—384.
7. *Sanesi M., Cingolani A., Tonelli P.L., Franzosini P.* // Thermodynamic and Transport Properties of Organic Salts. IUPAC Chemical Data Series № 28 / Eds. Franzosini P., Sanesi M. -Oxford: Pergamon Press, 1980. -P. 29.
8. *Konkoly-Thege I., Ruff I., Adeosun S.O., Sime S.J.* // Thermochim. Acta. -1978. -**24**, № 1. -P. 89—96.
9. *Былина Д.В., Мирная Т.А., Волков С.В.* // Журн. неорган. химии. -2004. -**49**, № 5. -С. 837.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 17.06.2005

УДК 546.831.654

Р.М. Савчук, Н.М. Компаніченко, А.О. Омельчук

ЗАКОНОМІРНОСТІ ВЗАЄМОДІЇ В СИСТЕМІ NaF—ZrF₄—M (M — Zr, Na)

Методами диференціально-термічного (ДТ), рентгенофазового (РФ), ІЧ-спектроскопічного, хімічного і термодинамічного аналізів досліджено взаємодію розплавленої суміші фторидів натрію та цирконію з цирконієм і свинцево-натрієвими сплавами. В результаті взаємодії розплавленої суміші фторидів натрію та цирконію з металами утворюються сполуки цирконію нижчих ступенів окиснення, що обумовлює зміну фізико-хімічних властивостей розплаву-розчинника. Показано, що на відміну від цирконію натрій підвищує температуру плавлення NaF(51)—ZrF₄(49) (% мол.) від 515—525 до 710—730 °С.

Тетрафториди цирконію та гафнію мають близькі діаграми стану з фторидами лужних металів, але дослідження фазових рівноваг у системах NaF—MF₄ (де M — Zr, Hf) ускладнюється летючістю та термогідролізом тетрафторидів, що, напевно, і викликає розходження результатів досліджень взаємодії фторидів натрію та цирконію (гафнію) [1].

Закономірності хімічних перетворень у системі NaF—ZrF₄ останнім часом вивчають все з більшою зацікавленістю. Дана суміш знайшла використання в ядерних технологіях — суміш фторидів натрію та цирконію входить до складу паливно-сольової композиції ядерних реакторів [3]; в металургії — одержання металічного цирконію [4]; у таких галузях промисловості, як волоконна оптика — фторцирконатне скло є ма-

теріалом, що характеризується широким діапазоном прозорості [2], та у ряді інших.

Переробка відпрацьованого ядерного палива передбачає етап фторування, внаслідок чого переважну кількість продуктів будуть складати тетрафторид (оболонка тепловіділяючих елементів виготовлена із сплаву на основі цирконію) та фториди *d*-, *f*-елементів. Якщо до утвореної суміші додати фторид натрію у мольному співвідношенні NaF : ZrF₄ = 1:1, то ми одержимо розплав, який цілком відповідатиме критеріям відбору для створення паливної композиції ядерних реакторів [5]. Тобто в кінцевому результаті трансмутації радіоактивних відходів ми одержимо суміш, що буде складатися з продуктів поділу актиноїдів — фториди РЗЕ, інертні гази, *sp*-метали тощо, які по-різному впливають на конструк-

© Р.М. Савчук, Н.М. Компаніченко, А.О. Омельчук, 2006

ційні матеріали реактора і на протікання ядерних та хімічних перетворень у паливній композиції. Тому для ефективної роботи такого пристрою необхідно періодично очищати сольову суміш і одним із найбільш перспективних методів її регенерації є відновлення останніх металлами-відновниками. Опираючись на сказане вище, цікаво було б дослідити вплив металів на хімічну поведінку розплаву-розчинника NaF—ZrF₄, оскільки, окрім фторидів, у даній суміші будуть знаходитись вільні метали.

Раніше [6] було показано, що взаємодія в системі ZrF₄—Zr супроводжується утворенням сполук цирконію нижчих ступенів окиснення, причому взаємодія між складовими компонентами досліджуваних зразків відбувається в інтервалі температур 440—560 °С. У даному повідомленні приведені результати досліджень взаємодії суміші NaF—ZrF₄ з цирконієм та натрієм.

Дослідження виконані методами диференціально-термічного (ДТА), рентгенофазового (РФА) та хімічного аналізів, а також ІЧ-спектроскопії. ДТА реакційних сумішей здійснювали у скловуглецевих, нікелевих або у корундових тиглях в атмосфері інертного газу (аргону). Швидкість нагрівання зразків становила 5—10 град/хв. В якості еталону використовували оксид алюмінію. Термограм записували від платина-платинородієвих термопар на потенціометрах КСП-4 і ПДА-1, які працювали синхронно, або на дериватографі Derivatograph Q-1500D. Рентгенофазовий аналіз виконували на дифрактометрі ДРОН-УМ з CuK_α-випроміненням методом порошку. Склад вихідних продуктів та одержаних після зневоднення і фторування встановлювали за результатами хімічного аналізу [7, 8]. ІЧ-спектри знімали на спектрофотометрі Specord M-80 у вигляді таблеток з бромідом калію.

Для дослідження використовували сублімований тетрафторид цирконію моноклінної син-

гонії, що був отриманий зневодненням та одночасним фторуванням ZrF₄·xH₂O, де 1.0≤x≤2.0, фторидом амонію [6] з параметрами кристалічної комірки: a=9.56 Å, b=9.92 Å, c=7.77 Å, β=91.75, які задовільно узгоджуються з літературними даними [9]. Приготований з NaF (х.ч.) та ZrF₄ розплав складу (% мол.) NaF(51)—ZrF₄(49) має температуру плавлення 520 ± 5 °С, що підтверджується результатами ДТА. З метою зменшення активності натрію використовували свинцево-натрієвий сплав (концентрація натрію — 9 та 18 % мас.), який був синтезований електрохімічним методом [10]. Вміст металу-відновника у свинцевому сплаві контролювали хімічним аналізом.

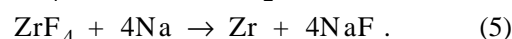
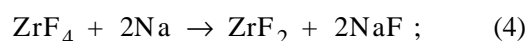
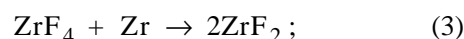
Можливість перебігу реакцій обміну між розплавленою сумішшю NaF—ZrF₄ і металлами-відновниками оцінювали за допомогою наближеного методу розрахунку вільної енергії Гіббса (ΔG) за формулами:

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T); \quad (1)$$

$$\Delta G(T) = -RT\ln K_p, \quad (2)$$

де ΔG(T) — зміна вільної енергії Гіббса; ΔH(T), ΔS(T) — зміна ентальпії та ентропії; T — температура, °С; R — універсальна газова стала та K_p — константа рівноваги реакції обміну.

Результати раніше [6] виконаних розрахунків між ZrF₄ і Zr показали, що взаємодія в досліджуваній системі має протікати за такими схемами рівнянь:



Виконані за рівняннями (1), (2) розрахунки дають підстави вважати, що на відміну від натрію ймовірність протікання взаємодії між цирконієм та його тетрафторидом за схемою реакції (3) висока лише при температурах ≥ 450—500 °С

Т а б л и ц я 1

Термодинамічна характеристика взаємодії в системі ZrF₄—М (М – Zr, Na)

t, °С	... → 2ZrF ₂ (3)		... → ZrF ₂ + 2NaF (4)		... → Zr + 4NaF (5)	
	ΔG, кДж	K _p	ΔG, кДж	K _p	ΔG, кДж	K _p
300	14.69	5.26 E-02	-176.68	2.40 E+15	-335.61	1.65 E+29
400	8.76	2.22 E-01	-171.90	6.72 E+12	-325.29	1.87 E+24
500	2.79	6.58 E-01	-167.12	8.15 E+10	-314.92	3.64 E+20
600	-3.45	1.59 E+00	-162.35	2.64 E+09	-304.55	4.73 E+17
700	-10.11	3.38 E+00	-157.62	1.71 E+08	-294.21	2.33 E+15

Т а б л и ц я 2

Порівняльна характеристика експериментальних даних взаємодії в системі $\text{NaF—ZrF}_4\text{—M}$ ($\text{M} - \text{Zr, Na}$)

Метал-відновник	$t, ^\circ\text{C}$	Сполука	Параметри кристалічної ґратки, Å		
			a	b	c
Цирконій	440–460	Na_2ZrF_6	Не ідентифіковані		
		$\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$	13.64	„	9.57
		ZrF_4	9.55	9.92	7.77
		ZrF_2	4.11	4.92	6.52
Натрій	70–100	$\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$	13.60	„	9.54
		$\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$	Не ідентифіковані		
		ZrF_4	9.57	9.90	7.76
		ZrF_2	4.09	4.91	6.56

у порівнянні з натрієм, який може відновлювати вже при температурі близькій до 300°C (табл. 1).

Дійсно, відновлення фториду цирконію (IV) цирконієм розпочинається в інтервалі температур, при яких складові компоненти реакційної суміші перебувають в твердому стані. На термограмах зразків системи $\text{NaF—ZrF}_4\text{—Zr}$ реєструються термoeфекти взаємодії між ZrF_4 та Zr ($440\text{—}520^\circ\text{C}$) та ендоефект плавлення фторидної суміші (% мол.) $\text{NaF}(51)\text{—ZrF}_4(49)$ ($510 \pm 5^\circ\text{C}$) [6]. Рентгенофазовим аналізом у продуктах реакції зафіксовано металічну фазу цирконію, який не вступив у взаємодію, сполуки фторцирконатів натрію складу Na_2ZrF_6 , $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$, а також ZrF_2 , з параметрами кристалічної комірки: $a=4.11 \text{ \AA}$ (4.09 \AA); $b=4.92 \text{ \AA}$ (4.91 \AA); $c=6.52 \text{ \AA}$ (6.56 \AA) [9] (табл. 2).

Характер взаємодії між свинцево-натрієвими сплавами та розплавленою сумішшю (% мол.) $\text{NaF}(51)\text{—ZrF}_4(49)$ відрізняється від розглянутого вище. В результаті виконаних досліджень встановлено, що відновлення тетрафториду цирконію натрієм також розпочинається в інтервалі температур, за яких складові компоненти досліджуваних систем перебувають у твердому стані. Але, на відміну від цирконію, взаємодія розпочинається при значно нижчих температурах (табл. 2). Методом ДТА для зразків при співвідношенні (мол.) (NaF—ZrF_4): Na від 1:1 до 3:1 в інтервалі температур $70\text{—}500^\circ\text{C}$ спостерігалось відновлення натрієм тетрафториду цирконію суміші NaF—ZrF_4 до нижчих ступенів окиснення. Завдяки відновленню частини ZrF_4 натрієм евтектична суміш збагачується фторидом натрію. Температура плавлення розплаву-розчинника під-

вищується до 710°C , що відповідає плавленню суміші складу (% мол.) $\approx\text{ZrF}_4(30\text{—}32)\text{—NaF}(68\text{—}70)$. Вказана температура реєструється і на кривих охолодження зразків системи $\text{NaF—ZrF}_4\text{—Na}$.

ІЧ-спектроскопією, рентгенофазовим, а також хімічним методами аналізу в продуктах взаємодії були ідентифіковані металічний цирконій, сполуки складу $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$, $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$, ZrF_4 , ZrF_{2-x} ($0 \leq x \leq 1$) (табл. 2).

За результатами досліджень, свинець не приймає участі в реакціях обміну, що також підтверджується термодинамічними розрахунками. Зміна ізобарного потенціалу (ΔG) взаємодії між ZrF_4 та Pb свідчить про низьку ймовірність утворення фториду свинцю в умовах експерименту, оскільки має позитивне значення в широкому інтервалі температур ($\Delta G \approx 270\text{—}250 \text{ кДж/моль}$).

В ході досліджень встановлено, що натрій, на відміну від цирконію, у сплаві зі свинцем, при концентрації металу-відновника до 18 % мас. зміщує температуру плавлення суміші (% мол.) $\text{NaF}(51)\text{—ZrF}_4(49)$ з $515\text{—}525^\circ\text{C}$ у більш високий інтервал температур ($710\text{—}730^\circ\text{C}$). Це явище пояснюється збільшенням концентрації фториду натрію і утворенням сполук складу $5\text{NaF} \cdot 2\text{ZrF}_4$, які мають значно вищу температуру плавлення, ніж основна фаза $7\text{NaF} \cdot 6\text{ZrF}_4$.

Отже, для ефективної роботи підкритичного реактора необхідно періодично корегувати вміст тетрафториду цирконію у реакційній суміші NaF—ZrF_4 , який внаслідок взаємодії з металами утворює сполуки нижчих ступенів окиснення і, таким чином, змінює склад легкоплавкої суміші на більш високотемпературну.

РЕЗЮМЕ. Исследовано взаимодействие расплавленной смеси фторидов натрия и циркония с цирконием и свинцево-натриевыми сплавами методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), ИК-спектроскопического, химического и термодинамического анализов. В результате взаимодействия расплавленной смеси фторидов циркония и натрия с металлами образуются соединения циркония низших степеней окисления, что приводит к изменению физико-химических свойств расплава-растворителя. Показано, что в отличие от циркония натрий повышает температуру плавления $\text{NaF}(51)\text{—ZrF}_4(49)$ (% мол.) от $515\text{—}525$ до $710\text{—}730^\circ\text{C}$.

SUMMARY. The results of the investigations of the interaction of a molten zirconium tetrafluoride – sodium fluoride mixture with zirconium and lead-sodium alloys

are presented. Researcher were carried out using differential thermal (DTA), X-ray phase (XPA), IR-spectroscopy and chemical analysis. The thermodynamic analysis of interaction is carried out. As a result of the interaction of a molten zirconium fluoride-sodium fluoride mixture with metals the compounds of zirconium of the lowest oxidation states are formed, that a results in change of physical and chemical properties of melt-solvent. It is shown, that as against zirconium, sodium rises melting point NaF(51)—ZrF₄(49) (% mol.) from 515—525 up to 710—730 °C.

1. Ратникова И.Д., Косоруков А.А., Корнев Ю.М., Новоселова А.В. // Журн. неорган. химии. -1975. -№ 5. -С. 1389—1392.
2. Бабицына А.А., Емельянова Т.А. // Там же. -1993. -38, № 9. -С. 1587—1589.
3. Bowman C.D. // Proceed. of the III Int. Conf. Of Accelerator-Driven Transmutation Technologies,

Praha, June 7—11, 1999. -P. 1—20.

4. Катъшев С.Ф., Десятник В.Н., Теслюк Л.М. // Электрохимия. -2003. -39, № 6. -С. 766—769.
5. Блинкин В.Л., Новиков В.М. Жидкосольевые ядерные реакторы. -М.; Атомиздат, 1978.
6. Савчук Р.М., Компаніченко Н.М., Омельчук А.О. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 3. -С. 26—29.
7. Peters M.A., Ladd D.M. // J. Anal. Chem. -1971. -18, № 18. -P. 655—664.
8. Ионоселективные электроды // Под ред. Р. Дарста. -М: Мир. -1972.
9. Powder Diffraction File Completed by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards. American Society for Testing Materials (ASTM). -Philadelphia, 1989.
10. Савчук Р.М., Нагорний П.Г., Компаніченко Н.М., Омельчук А.О. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 10. -С. 69—73.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 20.07.2005

УДК 544.2+544.726+543.42

Т.В. Яценко, С.Л. Василюк

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ Cu (II) С ОКСИГИДРАТНЫМИ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ

Исследованы оксигидратные сорбенты на основе титана и циркония. Изучены их сорбционные характеристики и проанализированы электронные спектры поглощения ионообменных материалов, содержащих медь.

Неорганические материалы на основе оксидов многовалентных металлов обладают высокой термической стабильностью, устойчивостью к агрессивным средам и ионизирующему излучению, проявляют сорбционные свойства. Поэтому весьма перспективно применение оксидов алюминия, циркония, титана и олова в качестве сорбентов, ионообменников, материалов для хроматографии и изготовления мембран [1—3].

В данной работе изучены свойства оксигидратных материалов на основе диоксидов титана и циркония, синтезированных различными методами. Известно, что гидратированные оксиды поливалентных металлов обладают амфотерными свойствами [2], то есть, способны поглощать катионы или анионы в зависимости от кислотности среды. У гидратированного диоксида циркония наиболее выражена анионообменная способность в ряду оксидов элементов IV группы, что позволяет использовать его в качестве неоргани-

ческого анионита. Однако следует отметить, что механизм сорбции для данных ионообменных материалов практически не исследован. В данной работе были исследованы сорбционные свойства ионообменных материалов по отношению к ионам меди, представляющим модель любого из гидратообразующих многозарядных катионов, таких, как цинк, кадмий, свинец и т.п.

Для исследований сорбционных свойств ионообменных материалов (ИОМ) были выбраны ионы меди, представляющие модель любого из гидратообразующих многозарядных катионов, таких, как цинк, кадмий, свинец. Механизм сорбции изучался с применением спектрофотометрического анализа ИОМ.

В работе использовали сантимолярные растворы хлорида и сульфата меди с различными значениями pH (2—5). Сорбционную емкость оценивали по убыли катионов Cu (II) из исходных растворов заданной концентрации после устано-

© Т.В. Яценко, С.Л. Василюк, 2006