

constants and complexes-distribution diagrams were calculated. It was shown that increasing of Co(II) concentration results in decreasing of diversity of formed complexes. Cobalt complexes with ethylenediaminedisuccinic and succinic acids adopt distorted octahedral structure, with bonding of metal ion to deprotonated carboxy groups of both ligands and aminogroups of edds.

1. Пилипенко А.Т., Тананайко М.М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. -М.: Химия, 1983.
2. Барханова Н.Н., Дятлова Н.М., Фридман А.Я. // Журн. неорган. химии. -1973. -18, № 6. -С. 1489—1494.
3. Bhattacharya P.K. // J. Sci. and Ind. Res. -1981. -20, № 6. -Р. 382—395.
4. Яцимирский К.Б. Биологические аспекты координационной химии. -Киев: Наук. думка, 1979.
5. Мазуренко Е.А., Трунова Е.К. // Укр. хим. журн. -2001. -67, № 7. -С. 24—32.
6. Трунова Е.К., Бережницкая А.С., Груша В.В. // Там же. -2004. -70, № 9. -С. 7—9.
7. Шадчина Т.М., Прядкина Г.О., Трунова О.К. //

Физиология и биохимия культурных растений. - 2008. -40, № 5. -С. 435—440.

8. Тананаева Н.Н., Трунова Е.К., Мазуренко Е.А. // Укр. хим. журн. -1991. -57, № 12. -С. 1239—1243
9. Тананаева Н.Н., Трунова Е.К., Макотрик Т.А., Мазуренко Е.А. // Там же. -2001. -67, № 3. -С. 27—31.
10. Трунова Е.К., Роговцов А.А., Мазуренко Е.А., Шевченко Ю.Б. // Там же. -2003. -69, № 5. -С. 6—9.
11. Гроссе Э., Вайсмантель Х. Химия для любознательных. Изд. 2-е. -Л: Химия, 1985.
12. Сребродольский Б.И. Мир янтаря. -Киев: Наук. думка, 1988. -С. 144.
13. Трунова Е.К., Мазуренко Е.А., Роговцов А.А., Макотрик Т.А. // Вопросы химии и хим. технологии. -2001. -№ 4. -С. 28—31.
14. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Ч. 3. -М: Мир, 1969. -С. 286—287.
15. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. -Харьков: Фолио, 2000. -С. 264—281.

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

Поступила 29.04.2010

УДК 544.353

Р.М. Пшеничний, Р.М. Савчук, А.І. Самчук, А.О. Омельчук

ВЗАЄМОДІЯ ОКСИДІВ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ТА ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ У ЄВТЕКТИЧНОМУ РОЗПЛАВІ LiF—NaF

Методами ізотермічного насичення, мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS), рентгенофазового аналізу досліджено розчинність La_2O_3 , Pr_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Ho_2O_3 , Tm_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , Sr_2O_3 , Fe_2O_3 , CoO , NiO , ZnO , CdO у розплавленій евтектичній суміші NaF—LiF . Встановлено, що між розчинністю досліджених оксидів та теплотами утворення цих оксидів, значеннями електронегативностей виконуються лінійні кореляційні залежності. У продуктах взаємодії розплаву-розчинника з оксидом РЗЕ ідентифіковані оксофториди РЗЕ.

ВСТУП. Розплавлені сольові суміші знайшли широке використання в якості реакційних середовищ у різних галузях науки та техніки [1—6]. Зокрема, без них неможливе отримання металів з високим негативним значенням електродного потенціалу (серед яких лужні, лужно-земельні, рідкісноземельні метали, алюміній) та сплавів на їх основі [1—4]. Легкоплавкі фторидні суміші металів з невеликим перегином захвату теплових нейтронів (літій, натрій, цирконій тощо) рекомендо-

вано використовувати в якості носіїв ядерного палива в атомних реакторах нового покоління [5, 6]. Композиції на основі галогенідів цирконію, рідкісноземельних елементів різних ступенів окиснення прозорі в ІЧ-області спектру. Завдяки унікальним оптичним характеристикам їх використовують як матеріали оптичної електроніки та фотоніки, лазерної техніки [7].

Однією з необхідних умов функціонування розплавлених реакційних середовищ є контроль за

© Р.М. Пшеничний, Р.М. Савчук, А.І. Самчук, А.О. Омельчук, 2010

вмістом кисню та умовами, що спричиняють формування нерозчинних фаз.

Домішки кисню впливають на оптичні характеристики скла [7] та показники електрохімічного відновлення металів [2—4], є причиною порушення нейтронно-енергетичного балансу ядерних паливних композицій та руйнування конструкційних матеріалів атомних реакторів [8].

У зв'язку з цим дослідження розчинності оксидів у галогенідних розплавлених сумішах різного йонного складу, виявлення механізму та закономірностей взаємодії між ними, встановлення фазових рівноваг є актуальною не лише прикладною, але і науковою задачею.

Незважаючи на накопичений експериментальний матеріал [9] механізм розчинення оксидів та методика визначення їх розчинності розроблені недостатньо.

У даному повідомленні приведені результати дослідження розчинності деяких оксидів перехідних та рідкісноземельних металів в евтектичній суміші фторидів літію та натрію. Літій та натрій мають невеликий перетин захвату теплових нейтронів [10], тому їх фториди є складовими носія ядерного палива для реакторів нового покоління [6]. Сполуки *d*- та *f*-елементів утворюються під час поділу ядерного палива, їх рівномірний розподіл та висока розчинність є необхідною умовою забезпечення високого нейтронно-енергетичного балансу паливної композиції [5].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Досліджували розчинність оксидів *f*-елементів: La_2O_3 , Pr_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Ho_2O_3 , Tm_2O_3 та оксидів *d*-елементів: Y_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , CoO , NiO , ZnO , CdO . Чистота використаних для досліджень сполук відповідала кваліфікації ч.д.а. та х.ч. Розчинність оксидів досліджували у попередньо переплавленій суміші (% мол.) LiF (61)— NaF (39) з температурою плавлення $\sim 650^\circ\text{C}$ [11]. Досліди проводили в атмосфері аргону, оскільки фторидні розплави чутливі до кисню та вологи повітря.

Дослідження виконували методом ізо-термічного насичення при температурі 900°C . Кількість розчиненого оксиду визначали методом мас-спектрометрії з індуктивно зв'я-

заною плазмою (ICP-MS) [12].

Платиновий тигель з наважкою евтектичної суміші масою 10 г та досліджуваного оксиду поміщали в циліндричну піч електроопору шахтного типу. Наважка оксиду складала 0.2 % мол. від

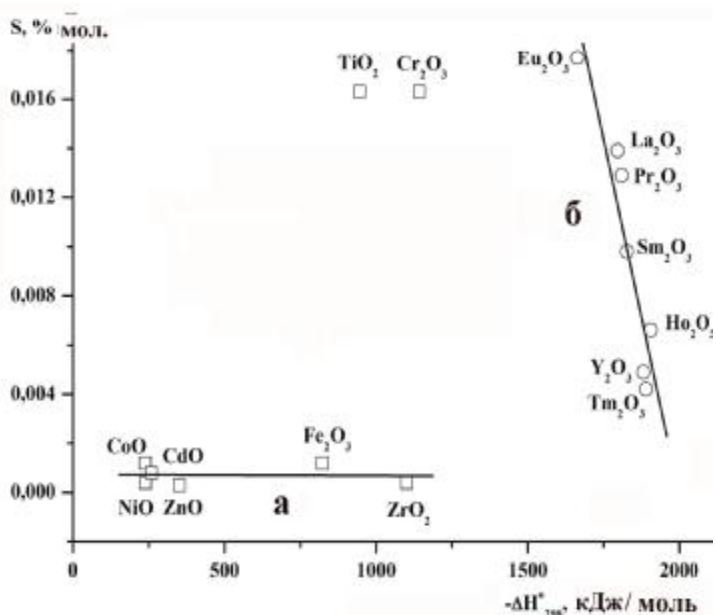


Рис. 1. Кореляційні залежності розчинності оксидів перехідних (а) і рідкісноземельних (б) металів від ентальпії утворення оксидів [14].

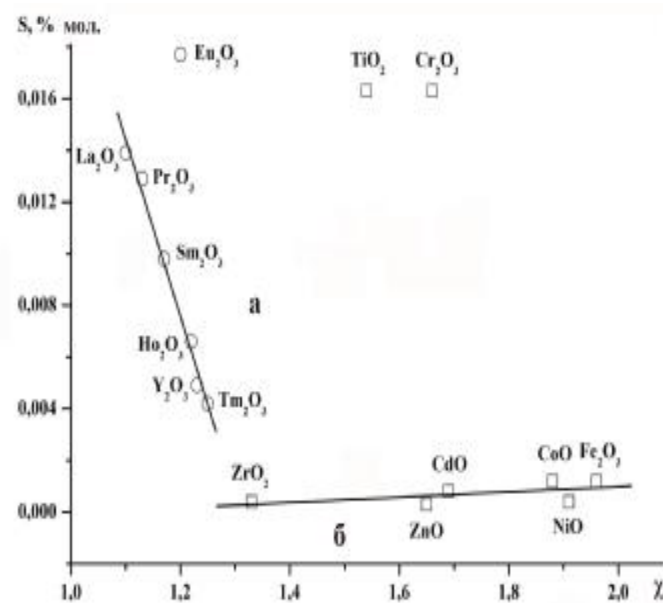


Рис. 2. Кореляційні залежності розчинності оксидів рідкісноземельних (а) та перехідних металів (б) від електронегативності елементів [15].

Т а б л и ц я 1

Розчинність оксидів металів у евтектичній суміші LiF—NaF при 900 °С

Оксид	Розчинність		Оксид	Розчинність	
	% мас.	% мол.		% мас.	% мол.
La ₂ O ₃	0.1404	0.0139	Cr ₂ O ₃	0.0769	0.0163
Pr ₂ O ₃	0.1319	0.0129	Fe ₂ O ₃	0.0060	0.0012
Ho ₂ O ₃	0.0573	0.0049	CoO	0.0029	0.0012
Tm ₂ O ₃	0.0509	0.0042	NiO	0.0010	0.0004
Y ₂ O ₃	0.0583	0.0066	ZnO	0.0007	0.0003
ZrO ₂	0.0016	0.0004	CdO	0.0032	0.0008
TiO ₂	0.0405	0.0163			

маси розчинника і перевищувала очікувану розчинність при заданих умовах. Розплав витримували в печі протягом 1 год при температурі 900 °С, періодично перемішуючи платиновою мішалкою, потім відстоювали протягом 2 год при цій же температурі з метою розділення твердої та рідкої фаз. Температуру в печі вимірювали Pt—PtRh термопарою за допомогою вимірювача температури ТРП 08-тп. Після відстоювання частину розплаву відбирали з тигля платиновою ложкою та аналізували.

Вміст металів у пробах визначали за допомогою ICP-MS-аналізатора Element-2 (Німеччина) шляхом переведення зразків у розчин згідно з розробленою методикою [13].

Наважку 0.1 г досліджуваного зразку, перетертого в агатовій ступці, поміщали в платинову чашку, змочували дистильованою водою, додавали 10 мл HNO₃ (1:1). Вміст чашки перемішували та проводили розклад зразку на піщаній бані. Розчин випарювали до отримання вологих солей, після чого повторювали обробку нітратною кислотою, додавали 5 крапель H₂SO₄ і нагрівали з метою видалення залишків F⁻ до появи густої насиченої пари сірчаної кислоти. Залишок сухих солей розчиняли у 10 мл нітратної кислоти (1:3), переносили до мірної колби на 50 мл і доводили до мітки дистильованою водою.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ. Аналіз отриманих результатів показав, що розчинність оксидів рідкісноземельних елементів знаходиться в межах від 0.0042 до 0.0177 % мол., а перехідних — від 0.0003 до 0.0163 % мол. (табл. 1).

Виявлено, що між стандартними ентальпіями

утворення оксидів РЗЕ та їхньою розчинністю у даному фторидному розплаві виконується обернено пропорційна залежність (рис. 1). Розчинність оксидів *d*-металів практично не залежить від стандартної ентальпії утворення. Відмічено незначне зменшення в міру збільшення абсолютних значень ΔH°_{298} . Виняток складають оксиди хрому та титану. З низки досліджених оксидів значення їхньої розчинності більш ніж на порядок величини вищі. Це можна пояснити хімічною взаємодією даних оксидів із розплавом-розчинником, на користь чого свідчить зміна кольору розплаву. Під час розчинення оксиду хрому розплав набуває світло-оранжевого кольору, а титану — жовтуватого.

Дослідження, виконані методом диференціально-термічного аналізу, не виявили на кривих нагрівання чи охолодження ефектів, пов'язаних із розчиненням як фторидів РЗЕ, так і фторидів перехідних металів.

Встановлено, що між розчинністю оксидів РЗЕ та електронегативністю елементів (за Полінгом) виконується обернено пропорційна залежність (рис. 2). Для оксидів перехідних металів характер такої залежності інший. Відмічено незначне збільшення розчинності в міру зростання електронегативності. Як і в попередньому випадку, з низки досліджених оксидів виключаються оксиди хрому та титану.

Т а б л и ц я 2

Сумісна розчинність оксидів металів у евтектичній суміші LiF—NaF при 900 °С

Оксид металу	Сумісна розчинність	
	% мас.	% мол.
La ₂ O ₃	0.0866	0.00857
Sm ₂ O ₃	0.0291	0.00269
Ho ₂ O ₃	0.0109	0.00093
	A = 0.01219	
	B = 0.00953	
TiO ₂	0.0102	0.00411
Cr ₂ O ₃	0.0289	0.00612
NiO	0.0003	0.00013
	A = 0.01036	
	B = 0.01100	

П р и м і т к а. А — загальна сумісна розчинність, В — середня арифметична розчинність (% мол.).

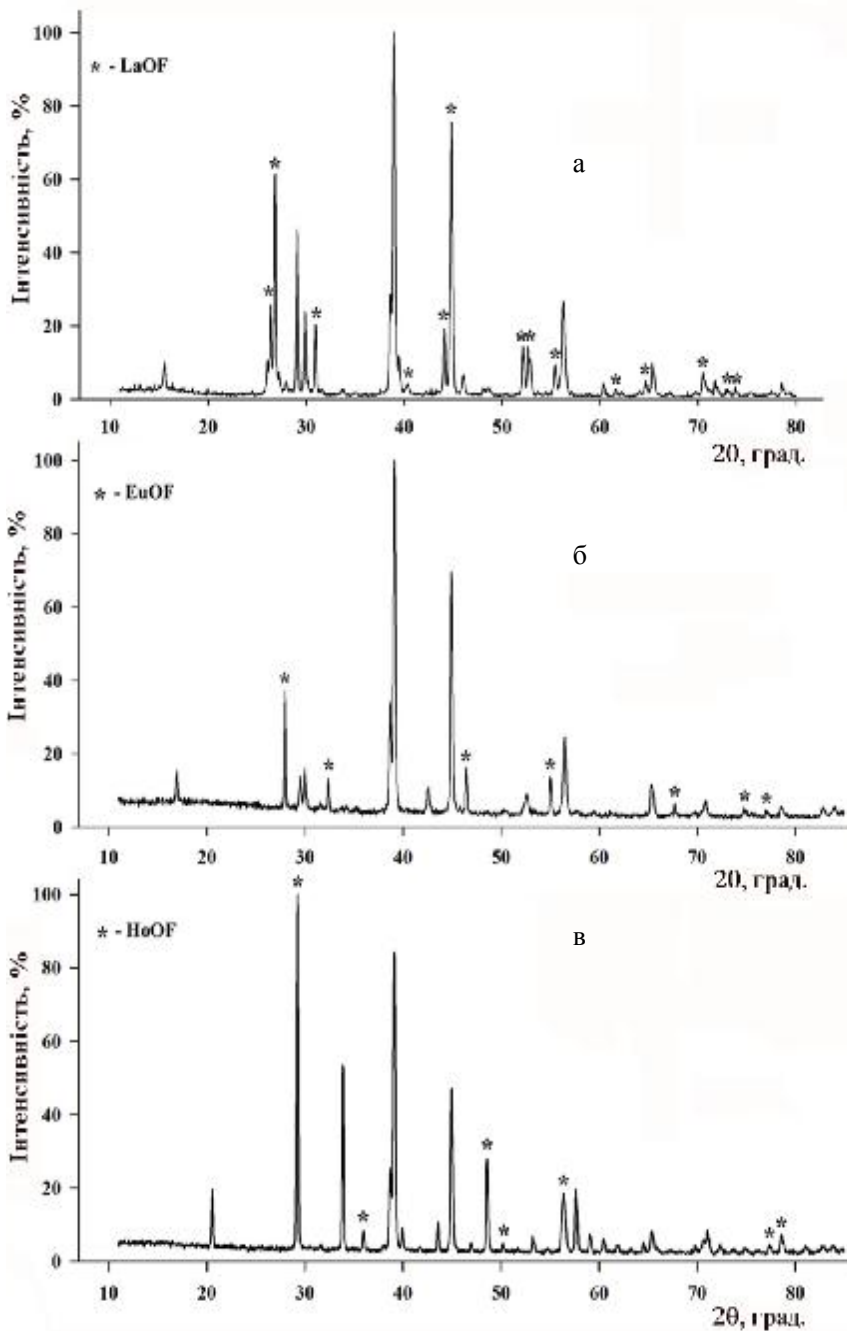
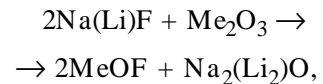


Рис. 3. Рентгенограми систем: *a* – LiF—NaF + La₂O₃; *б* – LiF—NaF + Eu₂O₃; *в* – LiF—NaF + Ho₂O₃.

З метою встановлення продуктів розчинення оксидів було виконано рентгенофазовий аналіз зразків евтектичної суміші фторидів літію та натрію з 5 % мол. оксиду після витримки при 1050 °С протягом двох годин.

З метою встановлення продуктів розчинення оксидів РЗЕ з фторидним розплавом-розчинником. За результатами рентгенофазових досліджень у продуктах взаємодії ідентифіковані оксофториди РЗЕ, у той час як аналогічні сполуки перехідних мета-

Результати РФА показали, що під час взаємодії розплаву з оксидом РЗЕ утворюється оксофторид лантаніду (рис. 3). Схему взаємодії можна представити наступним чином:



де Me — La, Pr, Sm, Eu, Ho, Tm, Y.

У випадку оксидів перехідних металів утворення оксополук, за винятком Ті та Сг, за даними РФА, не виявлено.

Для визначення взаємного впливу оксидів у фторидному розплаві була досліджена сумісна розчинність оксидів РЗЕ (La₂O₃—Sm₂O₃—Ho₂O₃) та оксидів *d*-металів (TiO₂—Cr₂O₃—NiO). Надлишок оксидів вносили в евтектичну суміш у мольному співвідношенні 1:1:1. Результати проведених досліджень показали, що при спільному розчиненні оксидів у розплав переходить більше того оксиду, у якого більша індивідуальна розчинність (табл. 2).

Виявлено, що величина сумісної розчинності для оксидів рідкісноземельних елементів більша за середньоарифметичну розчинність цих оксидів. А у випадку оксидів перехідних металів вона практично однакова.

ВИСНОВКИ. Встановлено, що розчинність оксидів РЗЕ в евтектичному розплаві фторидів літію та натрію значно вища, ніж розчинність перехідних металів. З ряду досліджених перехідних металів високу розчинність, близьку до розчинності оксидів La₂O₃, Pr₂O₃, Eu₂O₃, мають оксиди титану та хрому. Це можна пояснити хімічною взаємодією оксидів РЗЕ з фторидним розплавом-розчинником.

лів, за винятком титану та хрому, в продуктах взаємодії не виявлені.

Встановлено, що між розчинністю досліджених оксидів РЗЕ та теплотами утворення цих оксидів, значеннями електронегативностей РЗЕ існує обернено пропорційна залежність, що певною мірою дозволяє прогнозувати розчинність оксидів інших РЗЕ.

Розчинність оксидів перехідних металів прямо пропорційно зростає зі збільшенням електронегативності перехідного металу. Виняток складають оксиди титану та хрому.

Сумісна розчинність оксидів РЗЕ вища за середньоарифметичну розчинність індивідуальних оксидів, а перехідних металів — майже однакова.

РЕЗЮМЕ. Методами изотермического насыщения, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS), рентгенофазового анализа изучена растворимость La_2O_3 , Pr_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Ho_2O_3 , Tm_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , CoO , NiO , ZnO , CdO в расплавленной эвтектической смеси NaF—LiF . Установлено, что между растворимостью исследованных оксидов и теплотами образования этих оксидов, значениями электроотрицательностей выполняются линейные корреляционные зависимости. В продуктах взаимодействия расплава-растворителя с оксидом РЗЭ идентифицированы оксофториды РЗЭ.

SUMMARY. The solubility of La_2O_3 , Pr_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Ho_2O_3 , Tm_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , CoO , NiO , ZnO , CdO in molten eutectic mixture LiF—NaF was investigated by the methods of isothermal saturation, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), X-ray phase analysis. Linear correlations between the solubility of the investigated oxides and their formation enthalpy and values of the electronegativity were found. In the interactions products of the molten-solvent with the oxides was identified oxyfluorides of REE.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

1. *Matei G., Jitaru I., Andronesco E., Novac A.* In advances in molten salts. From structural aspects to waste processing / Ed. Guane-Escard M. -New York: Begell House, 1999.
2. *Делимарский Ю.К., Барчук Л.П.* Прикладная химия ионных расплавов. -Киев: Наук. думка, 1988.
3. *Metals Handbook.* -2nd ed. / Ed. J.R. Devis. -Materials Park, Ohio: ASM International, 1998.
4. *Делимарский Ю.К., Зарубицкий О.Г.* Электролитическое рафинирование тяжелых металлов в ионных расплавах. -М.: Металлургия, 1975.
5. *Bowman C.D.* // Proc. III Intn. conf. of Accelerator-Driven Transmutation Technologies. -Praha, June 7–11, 1999.
6. *A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems,* Issued by the U.S. DOE Nuclear Energy Research Advisory Committee and the Generation IV Int. Forum, December, 2002.
7. *Lucas J., Slim H., Fonteneau G.J.* // Non-Cryst. Solids. -1981. -**44**, № 1. -P. 31–35.
8. *Яковлев Г.Н., Мясоєдов Б.Ф., Духовенская Л.Д., Силин В.И.* // Радиохимия. -1979. -№ 5. -С. 687–692.
9. *Чергинец В.Л.* Химия оксосоединений в ионных расплавах. -Харьков: Ин-т монокристаллов, 2004.
10. *Блинкин В.Л., Новиков В.М.* Жидкосольевые ядерные реакторы. -М.: Атомиздат, 1978.
11. *Диаграммы плавкости солевых систем* / Под ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеева. -М.: Металлургия, 1977.
12. *Moens L., Jakubowski N.* // Analytical News & Features. -April 1, 1998.
13. *Пономаренко О.М., Самчук А.І., Красюк О.П. та ін.* // Мінералог. журн. -2008. -**30**, № 4. -С. 97–103.
14. *Справочник. Термодинамические свойства неорганических веществ* / Под ред. У.Д. Верятина и др. -М.: Атомиздат, 1965.
15. *Хьюи Д.* Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность / Под ред. Б.Д. Степина, Р.А. Лидина. -М.: Химия, 1987.

Надійшла 26.03.2010