

УДК 541.13.136

С.О. Тарасенко, В.Ф. Зінченко, Є.В.Тімухін, Є.О. Жихарєва, І.П. Ковалєвська

ВЗАЄМОДІЯ ТА РОЗЧИННІСТЬ ФТОРИДІВ МЕТАЛІВ У СОЛЬОВОМУ РОЗТОПІ NaCl—KCl

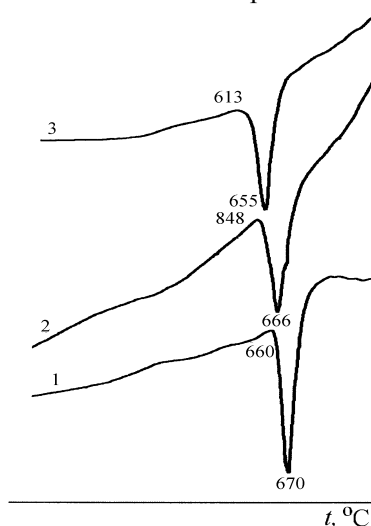
Методами диференціального термічного (ДТА) та рентгенівського фазового аналізів (РФА) досліджено взаємодію фторидів металів складу MF_2 (М — Ca, Sr, Eu, Ba, Pb) з розтопом NaCl—KCl. Спостерігається закономірне зниження температури топлення NaCl—KCl під дією домішок MF_2 . Оцінено розчинність MF_2 у розтопі на основі термодинаміки обмінних реакцій. Показано, що взаємодія та розчинність у ряді CaF_2 — SrF_2 — EuF_2 — BaF_2 — PbF_2 має значно зростати. Встановлено можливість утворення комплексних сполук як у твердій фазі, так і у розтопі.

Останнім часом багато уваги приділяють сольовим розтопам, оскільки в них відбуваються цікаві з практичної точки зору хімічні реакції [1]. Найбільш суттєві переваги сольових розтопів полягають у тому, що реакції у них відбуваються з великою швидкістю і при цьому можна уникнути використання значних кількостей води. Сольові розтопи досить широко використовуються для синтезу функціональних матеріалів [2—6].

Нами розпочато вивчення процесів синтезу фтороапатитів загального складу $M_{10}(PO_4)_6F_2$ (М — Ca, Sr, Ba, Pb), а також частково заміщених на Eu^{2+} сполук у сольових розтопах [7, 8]. Для з'ясування механізму процесу нагальною є задача вивчення поведінки окремих компонентів, які входять до складу шихти, необхідної для синтезу апатитів, у розтопі еквімолярного складу NaCl—KCl. Зокрема, досліджено взаємодію фторидів металів складу MF_2 (М — Ca, Sr, Eu, Ba, Pb) з розтопом NaCl—KCl еквімолярного складу. Для цього речовини CaF_2 , SrF_2 , EuF_2 , BaF_2 , PbF_2 змішували з попередньо виготовленим сольовим стопом NaCl—KCl у масовому співвідношенні 50/50 % мас. (у випадку PbF_2 — 30/70 % мас.), розтирали, вміщували до муфельної печі в алундових тиглях. Термообробку проводили при температурі 700 °C протягом 2 год для CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , PbF_2 на відкритому повітрі, а у випадку EuF_2 — для запобігання окиснення — в атмосфері гелію. Попередньо виконано термічний аналіз систем фторид металу—NaCl—KCl. Криві диференціального термічного аналізу (ДТА) знімали на приладі Derivatograph-1000 (МОМ, Угорщина) у режимі рівномірного нагріву на відкритому повітрі зі швидкістю 10 °C/хв. Маса зразків становила 500—1000

мг. Рентгенівський фазовий аналіз зразків виконували за допомогою апарату ДРОН-3. Дифракційні спектри отримували у мідному фільтрованому випромінюванні.

На кривій ДТА стопу NaCl—KCl (рисунок, крива 1) при температурі 660—670 °C спостерігається ендоефект, що відповідає топленню зразка. При додаванні фториду металу до сольового розтопу відбувається закономірне зниження ($\Delta t_{\text{топл}}$) температури топлення ($t_{\text{топл}}$) NaCl—KCl, що проявляється у зсуві ендоефекту у бік нижчих температур (рисунок). Температуру топлення визначали як середнє значення між температурами початку ендоефекту та температурою його піку. Найменший зсув точки топлення зразка спостерігається



Криві ДТА зразків систем: 1 — NaCl—KCl; 2 — NaCl—KCl— CaF_2 ; 3 — NaCl—KCl— SrF_2 . Трьохзначними числами під кривими позначено температуру в °C.

© С.О. Тарасенко, В.Ф. Зінченко, Є.В.Тімухін, Є.О. Жихарєва, І.П. Ковалєвська, 2008

Результати ДТА, РФА та термодинамічної оцінки розчинності MF₂ у розтопі NaCl—KCl (700 °C)

MF ₂	t _{топл}	Δt _{топл}	ΔS _T ⁰ , Дж/моль·К	ΔH _T ⁰ кДж/моль	ΔG _T ⁰ кДж/моль	-lgK _x	s _{розр}	s _{експ}	s _{експ} /s _{розр}	Фазовий склад стопу
	°C						% мол.			
CaF ₂	656	9	-4.4	100.7	105.0	5.65	0.50	0.77	1.54	NaCl, KCl, CaF ₂
SrF ₂	634	31	-11.1	62.3	73.1	3.93	1.8	2.5	1.39	NaCl, KCl, SrF ₂
EuF ₂	—	—	-17.8	42.7	60.0	3.23	3.0	—	—	NaCl, KCl, EuF ₂
BaF ₂	—	—	-18.4	17.6	35.5	1.91	7.3	9.1	1.25	„NaCl” (деформована структура NaCl), KCl, BaF ₂ , Ba ₂ ClF ₃ , BaFCl
PbF ₂	385	280	-26.0	-9.0	16.3	0.88	12.6	—	—	NaCl, KCl, NaF, PbFCl

Примітка. t_{топл} NaCl—KCl становить 665 °C.

у випадку системи CaF₂—NaCl—KCl, а найбільший — у системі PbF₂—NaCl—KCl (таблиця). Внаслідок високої здатності EuF₂ до окиснення на повітрі при підвищених температурах (починаючи з 230—260 °C) [9] дослідження впливу EuF₂ на температуру топлення NaCl—KCl за методом ДТА не проводилось. Єдиним поясненням зниження температури топлення досліджуваних систем порівняно з NaCl—KCl може бути зміна його складу за рахунок взаємодії з фторидами металів. На нашу думку, процеси взаємодії MF₂ з розтопом NaCl—KCl йдуть за обмінним механізмом [10], який можна представити схемою:



Саме він і є причиною розчинення фторидів металів у хлоридному розтопі.

Ми провели оцінку величини розчинності фторидів металів, виходячи з припущення, що реакції йдуть лише за наведеною схемою (1). При цьому розчинність (s) MF₂ визначається концентрацією MCl₂ або NaF у розтопі, тобто

$$s_{MF_2} = x_{MCl_2} = 1/2x_{NaF},$$

де x — молярна частка. Звідси можна записати вираз для константи рівноваги між осадом MF₂ та сольовим розчином—розтопом:

$$K_x = \frac{x_{MCl_2} \cdot x_{NaF}^2}{x_{MF_2} \cdot x_{NaCl}^2}. \quad (2)$$

Для отримання значення K_x розраховано значення вільної енергії Гіббса (ΔG_T⁰) за відомим рівнянням:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0, \quad (3)$$

де ΔH_T⁰, ΔS_T⁰ — стандартні значення ентальпії та ентропії реакції; T — температура, К.

Значення ΔH_T⁰, ΔS_T⁰ розраховані з використанням термодинамічних параметрів речовин, узятих з довідника [11], а у випадку EuF₂ — за даними [12]. Як впливає з наведених у таблиці даних, спостерігається різке зменшення значень ΔH_T⁰ реакції обміну при переході від CaF₂ до PbF₂, для якого процес має бути екзотермічним. У той же час значення ΔS_T⁰ є негативними (що свідчить про впорядкування системи в результаті реакції) і зростають за абсолютною величиною у зазначеному ряді фторидів. Отже, при температурі дослідження імовірність взаємодії BaF₂ і, особливо, PbF₂ з розтопом NaCl—KCl є значною.

Після підстановки розрахованої величини ΔG_T⁰ отримуємо:

$$-\lg K_x = \frac{\Delta G_T^0}{2.3RT}, \quad (4)$$

де 2,3 — перехідний коефіцієнт; R — універсальна газова стала.

Підставивши значення розчинності s=x_{MCl₂}, x_{NaF}=2x, x_{MF₂}=1, x_{NaCl}=0.5-2s, перетворимо рівняння (2) на наступне:

$$K_x = \frac{4s^3}{0.25 - 2s + 4s^2}; \quad (5)$$

$$4s^3 - 4s^2K_x + 2sK_x - 0.25K_x = 0. \quad (6)$$

Рівняння (6) вирішено із застосуванням комп'ютерної програми MathCAD, що дає значення розчинності у чисельному вигляді (таблиця). Як показує розрахунок, у ряді CaF₂—SrF₂—EuF₂—BaF₂—PbF₂ розчинність має значно зростати. Експериментальні дані в цілому підтверджують розрахунок. Розчинність SrF₂ та BaF₂ визначали шляхом ізотермічної витримки розтопу NaCl—KCl з дворазовим надлишком MF₂ протягом 2 год при 700 °C в інертній атмосфері з подальшим гравіметричним аналізом загартованих стопів. У ви-

падку CaF_2 використовували стандартний об'ємний аналіз на вміст йонів Ca^{2+} з наступним перерахунком.

При порівнянні розрахованих і експериментальних значень є помітним перевищення останніх, причому їх співвідношення падає від CaF_2 до BaF_2 (таблиця). Це пов'язано з впливом вторинних реакцій на розчинність, зокрема, і на взаємодію взагалі фторидів MF_2 з сольовим розтопом. Річ у тому, що крім реакції (1), можливі і реакції утворення комплексних сполук як у розтопі, так і у твердій фазі, наприклад, за схемами:



Як показано авторами [13], кожна з досліджуваних бінарних сполук MCl_2 може утворювати комплексні сполуки різноманітного складу. Так, CaCl_2 утворює сполуку KMCl_3 , що топиться конгруентно. Хлориди стронцію, європію, барію, свинцю можуть утворювати цілу низку комплексних сполук — K_2MCl_4 (Sr, Eu, Ba, Pb), KM_2Cl_5 (Sr, Eu, Pb), K_2SrCl_8 , K_3BaCl_5 , $\text{K}_3\text{Ba}_2\text{Cl}_7$. Утворення комплексних сполук у розтопі сприяє підвищенню розчинності фториду металу, оскільки зсуває рівновагу взаємодії MF_2 з розтопом у правий бік. Оскільки іонний радіус M^{2+} зростає від Ca^{2+} до Ba^{2+} , вплив фактору комплексоутворення на розчинність має зменшуватись, що насправді і спостерігається.

Натомість у твердій фазі можливі реакції з утворенням сполук складу MFCl [13,14] за схемою (8) що, навпаки, приводять до зниження розчинності фториду металу в сольовому розтопі, оскільки зсувають рівновагу в зворотний бік. Сполука CaFCl має інконгруентний характер топлення, у той час як хлоридофториди Sr, Ba, Pb топляться конгруентно (температури топлення становлять 950, 1010, 600 °C відповідно). Дані щодо характеру топлення EuFCl відсутні, але, скоріш за все, він є подібним до SrFCl . Отже, міцність сполук цього типу MFCl , судячи з усього, зростає в ряді $\text{Ca} < \text{Sr} < \text{Eu} < \text{Ba} < (\text{Pb})$. Це також підтверджується наявними експериментальними даними з ентальпій утворення, що становлять -23.2 та -31.8 кДж/моль для SrFCl та BaFCl відповідно при стандартних умовах [15]. Натомість міцність комплексних сполук, що утворюються у розтопі NaCl—KCl , у зазначеному вище ряді фторидів зменшується, про що свідчать діаграми стану систем $\text{MCl}_2—\text{KCl}$ [13]. Отже, розчинність фторидів, яка є результируючим процесом, має проходити через

певний екстремум. В усякому разі, розчинення завдяки вторинним реакціям набуває інконгруентного характеру. Наслідком цього є те, що продукти реакції мають виявлятися в усе більшій мірі з посиленням взаємодії між MF_2 та сольовим розтопом. Факт посилення взаємодії у зазначеному ряді підтверджується даними РФА застиглих стопів (таблиця). Так, у разі CaF_2 та SrF_2 за методом РФА виявлено лише фази вихідних компонентів, а саме, CaF_2 або SrF_2 та складових стопу NaCl—KCl . Це свідчить про те, що при охолодженні та кристалізації розтопу рівновага цілком зсувається у бік зворотної реакції. Серед застиглих продуктів взаємодії EuF_2 з розтопом NaCl—KCl (як і у випадку CaF_2 та SrF_2) виявлені тільки вихідні компоненти. Але, на відміну від механічної суміші EuF_2 зі стопом NaCl—KCl , у випадку продуктів їх спільного топлення спостерігається інтенсивна люмінесценція Eu (II), що, найімовірніше, пов'язано з виникненням тонкого шару EuFCl на поверхні частинок фториду в результаті взаємодії [8]. Серед продуктів взаємодії BaF_2 з розтопом NaCl—KCl методом РФА виявлено фази: „ NaCl ” (NaCl з деформованою структурою, можливо, через вкорінення NaF), KCl , BaFCl , сполуку складу Ba_2ClF_3 , а також BaF_2 . У стопі PbCl_2 з NaCl—KCl виявлено фази NaCl , KCl , PbFCl та NaF .

Таким чином, з'ясовані загальні закономірності взаємодії фторидів металів з сольовим розтопом NaCl—KCl . Шляхом термодинамічних розрахунків та прямим експериментом встановлено, що значення розчинності мають зростати у ряді $\text{CaF}_2—\text{SrF}_2—\text{EuF}_2—\text{BaF}_2—\text{PbF}_2$. Посилення взаємодії фторидів із сольовим розтопом при катіонній заміні на важчий аналог експериментально підтверджено даними ДТА та РФА. У випадках фторидів з більш сильною взаємодією (BaF_2 , PbF_2) виявлено утворення нових фаз — BaFCl , Ba_2ClF_3 , PbFCl , NaF , „ NaCl ”. Одержані дані можуть слугувати для прогнозування взаємодії в інших сольових системах.

РЕЗЮМЕ. Методами дифференціального термічного (ДТА) і рентгеновського фазового аналізу (РФА) досліджено взаємодію фторидів металів состава MF_2 (M — Ca, Sr, Eu, Ba, Pb) с расплавом NaCl—KCl . Наблюдается закономерное снижение температуры плавления NaCl—KCl под действием добавок MF_2 . Оценена растворимость MF_2 в расплаве на основе термодинамики обменных реакций. Показано, что взаимодействие и растворимость в ряде $\text{CaF}_2—\text{SrF}_2—\text{EuF}_2—\text{BaF}_2—\text{PbF}_2$ должны значительно возрастать. Установлена воз-

можность образования комплексных соединений как в твердой фазе, так и в расплаве.

SUMMARY. The interaction between fluorides of metals of composition MF_2 (M — Ca, Sr, Eu, Ba, Pb) and molten NaCl—KCl was studied by the methods of differential thermal analysis (DTA) and X-ray phase analysis (ХРА). Regular effect of melting point decreasing of NaCl—KCl under the influence of MF_2 additives was observed. Solubility of MF_2 in the melt has been evaluated on the basis of thermodynamics of the exchange reactions. It has been shown that interaction and solubility of fluorides of metals in a series of CaF_2 — SrF_2 — EuF_2 — BaF_2 — PbF_2 should increase considerably. The possibility of formation of complexes, both in a solid phase, and in a melt has been established.

1. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. -Киев: Наук. думка, 1988.
2. Беляев И.Н., Евстифеев Е.Н. // Ионные расплавы. -Киев: Наук. думка, 1975. -Вып. 3. -С. 153—166.
3. Беляев И.Н., Лулейко Г.Г., Налбандян В.И., Налбандян В.Б.. // Ионные расплавы и твердые электролиты. -Киев: Наук. думка, 1987. -Вып. 2. -С. 2—12.
4. Волков С.В. Малеваный С.М., Панов Э.В. // Журн.

- неорган. химии. -2002. -47, № 11. -С. 1749—1754.
5. Зинченко В.Ф., Еремин О.Г., Тетерин Г.А. и др. // Расплавы. -1995. -№ 5. -С. 44—47.
6. Пат. № 36744А України, МКІ⁷С03С3/32. -Опубл. 16.04.2001.
7. Пат. № 72729А України МПК⁷С04В35/22. -Опубл. 15.03.2005.
8. Зинченко В.Ф., Стамікосто О.В., Тарасенко С.О. та ін. // Фізика і хімія тв. тіла. -2006. -7, № 3. -С. 495—500.
9. Зинченко В.Ф., Еремин О.Г., Ефрюшина Н.П. и др. // Журн. неорган. химии. -2005. -50, № 5. -С. 748—753.
10. Душейко В.А., Зинченко В.Ф., Мустяца О.Н. // Расплавы. -1988. -№ 1. -С. 120, 121.
11. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник. -Л.: Химия, 1983.
12. Ионова Г.В. Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов. -М.: Наука, 1990.
13. Кориунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В. Фазовые равновесия в галогенидных системах. Справочник. -М.: Metallurgia, 1984.
14. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. -М.: ГНТИХЛ, 1956.
15. Бухалова Г.А., Бергман А.Г. // Журн. общ. химии. -1952. -22. -Вып. 1. -С. 23—31.

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського
НАН України, Одеса

Надійшла 16.04.2007

УДК 546.41'42'654'824'72

Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Чумак

ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ П'ЯТИШАРОВИХ ПЕРОВСКІТОПОДІБНИХ СПОЛУК $A_5B_5O_{17}$ ($A = La, Ca, Sr, B = Ti, Fe$) В СИСТЕМ СУМІСНООСАДЖЕНИХ ГІДРОКСИОКСАЛАТІВ

Визначено особливості механізмів утворення п'ятишарових перовскітоподібних сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ ($A = La, Ca, Sr, B = Ti, Fe, n = 5$) із систем сумісноосаджених гідроксиоксалатів. Проведено їх порівняльний аналіз із відомими механізмами утворення цих сполук із систем сумісноосаджених гідроксикарбонатів та гідроксидів.

Серед гомологічних рядів оксидних сполук з шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС) виділяється сімейство сполук загального складу $A_nB_nO_{3n+2}$ ($A = Ca, Sr, La—Sm, Na, Cd, Pb, B = Ti, Nb, Ta, Al, Cr, Ga, Fe, Sc, n$ — число шарів октаєдрів BO_6 у блоці — дорівнює 2—6), переважна більшість досліджених представників якого володіють цінним комплексом електрофізичних, каталітичних і нелінійно-оптичних властивостей [1, 2].

Відомо, що механізм утворення неорганічних

сполук і деякі властивості матеріалів на їх основі залежать від способу одержання. Серед різноманітних технологій і методик отримання сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ слід виділити хімічний синтез як найбільш перспективний та енергозберігаючий [3—9]. У порівнянні із традиційною керамічною технологією він має ряд переваг, а саме: низькі температури синтезу, високу гомогенність, дисперсність і стехіометричність кінцевого продукту, можливість абсолютно рівномірного розподілу легуючих домішок, а також високу відтворюваність

© Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Чумак, 2008