

Н.В. Файдюк, О.П. Іваненко, Н.М. Компаніченко, Р.М. Савчук, А.О. Омельчук

### ПОВЕДІНКА ТРИФТОРИДІВ ЛАНТАНУ, САМАРІЮ, ГАДОЛІНІЮ В ЕВТЕКТИЧНОМУ РОЗПЛАВІ ФТОРИДІВ ЛІТІЮ ТА НАТРІЮ

Методами візуально-політермічного та рентгенофазового аналізу, а також ІЧ-спектроскопії досліджено фазові перетворення в системі NaF—LiF—LnF<sub>3</sub> (Ln — La, Sm, Gd). Показано, що на відміну від потрійних систем за участю фторидів La, Sm, в системі з трифторидом гадолінію утворюється сполука складу LiGdF<sub>4</sub>. Встановлено, що закономірності фазових перетворень характерні для бінарних систем складу MF—LnF<sub>3</sub> (M — Na, Li; Ln — La, Sm, Gd), зберігаються і в потрійних системах.

Розвиток науки та техніки вимагає створення нових і вдосконалення вже існуючих технологій у галузі енергозабезпечення. Сполуки рідкісноземельних елементів (РЗЕ) неодноразово привертала увагу науковців, оскільки мають властивості, які можуть використовуватися при виготовленні оптичної електроніки, квантових генераторів, калібраторів для утилізації вихлопних газів тощо [1]. Результати досліджень хімічних перетворень у сумішах за участю сполук РЗЕ можуть бути використані для моделювання поведінки трансуранових елементів при переробці відпрацьованого ядерного палива за фторидною технологією.

Нині найбільш дослідженими є діаграми стану хлоридних, бромідних та йодидних бінарних систем, тоді як експериментальні дані про хімічні перетворення у фторидних системах вкрай обмежені — відсутня інформація про взаємодію в багатокомпонентних системах складу NaF—LiF—LnF<sub>3</sub>, NaF—LiF—LnF<sub>3</sub>—M (Ln — РЗЕ; M — Zr, РЗЕ), не виявлені температури фазових переходів тощо. Тому дослідження поведінки фторидів РЗЕ у розплавлених сумішах є актуальними і представляють собою не тільки науковий, але й практичний інтерес, оскільки дані перетворення є невід'ємною складовою частиною фізико-хімічних процесів, що відбуваються при виготовленні паливних композицій ядерних енергетичних установок нового покоління, а також матеріалів оптичної електроніки.

Аналіз фазових діаграм бінарних систем NaF—LnF<sub>3</sub> і LiF—LnF<sub>3</sub> показав, що для них характерне утворення сполуки складу MLnF<sub>4</sub> (де M — Na, Li). На відміну від фториду натрію фторид літію утворює сполуки такого складу, починаючи з фториду гадолінію [2].

Раніше [3] було показано, що закономірності фазових перетворень, характерні для бінарних систем MF—LaF<sub>3</sub> (де M — Na, Li), зберігаються і в потрійній системі NaF—LiF—LaF<sub>3</sub>. У досліджених розрізах виявлено фазу складу NaLaF<sub>4</sub>, а

Т а б л и ц я 1

Результати РФА досліджуваних сумішей NaF—LiF—LnF<sub>3</sub> (Ln — Sm, Gd) (концентрація LnF<sub>3</sub> 15 % мол.)

Зразок, <i>d</i> , Å — <i>I</i> , %	Літературні дані [6]			
	NaSmF <sub>4</sub>	LiF	NaF	SmF <sub>3</sub>
5.25 – 79	5.2–90	—	—	—
3.21 – 13	—	—	—	3.2–100
3.02 – 87	3.0–100	—	—	—
2.99 – 100	2.9–90	—	—	3.1–100
2.62 – 21	2.6–15	—	—	—
2.31 – 36	2.3–5	2.3–95	2.3–100	—
2.13 – 77	2.1–40	—	—	2.1–50
2.01 – 29	—	2.0–100	—	2.0–50
1.98 – 21	1.9–5	—	—	—
1.85 – 11	—	—	—	1.8–20
1.74 – 60	1.7–40	—	—	—
1.72 – 18	—	—	—	1.7–50
1.63 – 16	—	—	1.6–60	—
1.56 – 18	1.5–5	—	—	1.5–20
1.51 – 18	1.5–5	—	—	1.5–5
1.42 – 14	—	1.4–48	—	—
1.35 – 19	1.3–5	—	—	—
1.26 – 14	—	—	—	1.2–50
1.17 – 10	—	1.1–11	—	1.1–20
	NaGdF <sub>4</sub>	LiGdF <sub>4</sub>	LiF	NaF
5.22 – 95	5.20–95	—	—	—
4.73 – 82	—	4.7–100	—	—
3.01 – 94	3.01–95	3.0–20	—	—
2.97 – 98	2.9–100	—	—	—
2.31 – 90	2.31–35	—	2.32–95	2.3–100
2.11 – 84	2.1–100	—	—	—
2.01 – 100	—	2.02–5	2.0–100	—
1.73 – 65	1.73–15	—	—	—
1.63 – 44	—	1.63–10	—	1.63–60
1.42–48	—	—	1.42–48	—

з катіонами літію така сполука не ідентифікована. Подібна поведінка LiF також була виявлена при вивченні фазових перетворень у системі CsF—LiF—LaF<sub>3</sub> [4].

У даному повідомленні приведені результати досліджень взаємодії трифториду лантану, самарію і гадолінію в розплавленій суміші фторидів натрію та літію.

Хімічні перетворення в системі NaF—LiF—LnF<sub>3</sub> (де Ln — La, Sm, Gd) вивчали методами аналізу: візуально-політермічним — проводили при використанні Pt-Pt/Rh-термопари та мілівольметра із дзеркальною шкалою; рентгенофазовим (РФА) — виконували на дифрактометрі ДРОН-3М з CuK $\alpha$ -випромінюванням методом порошку, а також ІЧ-спектроскопії (прилад Specord-80М на таблетованих зразках з KBr, частотний діапазон 3800—200 см<sup>-1</sup>). У дослідженнях використовували відповідні реактиви кваліфікації ч.д.а., х.ч.

Зразки синтезували в корундових чи скловуглецевих тиглях в атмосфері аргону, температура експерименту не перевищувала 700—980 °С. Відпал зразків масою 0.5—0.6 г проводили в інтервалі температур 625—700 °С протягом 5—10 год.

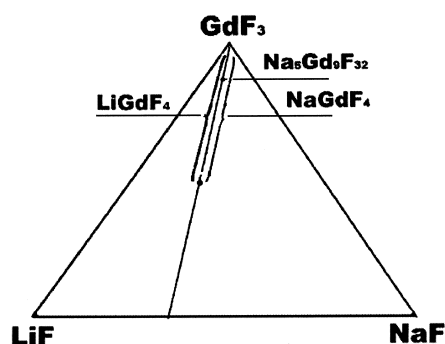
Хімічну поведінку трифторидів лантану, самарію та гадолінію в розплаві фторидів лужних металів вивчали на фоні попередньо приготованої суміші (% мол.) NaF(39)—LiF(61), температура топлення якої складала 650 ± 5 °С [5].

Методом рентгенофазового аналізу в системах NaF—LiF—LnF<sub>3</sub> при концентрації LnF<sub>3</sub> 5—15 % мол., де Ln — La, Sm, ідентифіковано фази NaF, LiF, LnF<sub>3</sub> та NaLnF<sub>4</sub>, Na<sub>5</sub>Sm<sub>9</sub>F<sub>32</sub> (табл. 1). Параметри кристалічної ґратки NaLaF<sub>4</sub> (*a* = 6.139 Å,

*c* = 9.601 Å), NaSmF<sub>4</sub> (*a* = 6.060 Å, *c* = 3.663 Å) добре узгоджуються з літературними даними [6].

У системі NaF—LiF—GdF<sub>3</sub> при концентрації трифториду РЗЕ 5—30 % мол. ідентифіковано фази вихідних компонентів — NaF, LiF, GdF<sub>3</sub> та продуктів взаємодії — LiGdF<sub>4</sub>, NaGdF<sub>4</sub> (*a* = 6.023 Å, *c* = 3.582 Å) і Na<sub>5</sub>Gd<sub>9</sub>F<sub>32</sub>. Виявлено, що при збільшенні концентрації GdF<sub>3</sub> у досліджуваній суміші спостерігається утворення сполук з фторидом натрію, що можна пояснити більшою спорідненістю трифториду гадолінію до фториду натрію, ніж до LiF. Помічено, що на всьому концентраційному проміжку, який вивчався методом РФА, чітко реєструються рефлекси фази складу MGdF<sub>4</sub> (M — Na, Li). При концентрації трифториду гадолінію 9—10 % мол. серед продуктів ідентифіковано фазу Na<sub>5</sub>Gd<sub>9</sub>F<sub>32</sub>, але при збільшенні вмісту GdF<sub>3</sub> (до 30 % мол.) у досліджуваній суміші рефлекси даної фази є менш чіткими (рисунок).

Результати рентгенофазових досліджень під-



Потрійна схема-діаграма стану системи NaF—LiF—GdF<sub>3</sub>.

Т а б л и ц я 2

Результати дослідження системи NaF—LiF—LnF<sub>3</sub> (Ln — La, Sm, Gd)

Параметри	NaF—LiF—LnF <sub>3</sub>		
	...—LaF <sub>3</sub>	...—SmF <sub>3</sub>	...—GdF <sub>3</sub>
Досліджувані розрізи	NaF—LiF + ... NaF—LaF <sub>3</sub> + ...	NaF—LiF + ...	NaF—LiF + ...
Концентрація LnF <sub>3</sub> , % мол.	5—15	5—15	5—30
Основні фази сумішей	NaLaF <sub>4</sub> , LiF	NaSmF <sub>4</sub> , LiF, Na <sub>5</sub> Sm <sub>9</sub> F <sub>32</sub>	NaGdF <sub>4</sub> , LiGdF <sub>4</sub> , Na <sub>5</sub> Gd <sub>9</sub> F <sub>32</sub>
Температурна залежність	Температура плавлення суміші збільшується із зростанням концентрації LnF <sub>3</sub>	Те ж саме	Те ж саме
Особливості взаємодії	Фторид літію перебуває у вільному стані	Фази складу LiSmF <sub>4</sub> не виявлено	Спостерігаємо утворення фаз складу MGdF <sub>4</sub> (M — Li, Na)

тверджено даними ІЧ-спектрометрії. На спектрах поглинання в області  $270\text{--}450\text{ см}^{-1}$  спостерігаються смуги, характерні для коливань  $\text{Ln—F}$  [7].

Відмічено, що температура плавлення зразків зростає із збільшенням концентрації трифториду РЗЕ. Це явище можна пояснити утворенням фази складу  $\text{NaLnF}_4$ , яка порушує концентраційне співвідношення вихідних компонентів і новоутворена суміш має вищу температуру плавлення, ніж евтектика  $\text{NaF—LiF}$ .

Таким чином, результати досліджень хімічних перетворень у системах складу  $\text{NaF—LiF—LnF}_3$ , де  $\text{Ln}$  —  $\text{La, Sm, Gd}$ , та їх розрізах показали (табл. 2), що основним компонентом зразків є фаза, яка відповідає складу  $\text{NaLnF}_4$  ( $\text{Ln}$  —  $\text{La, Sm, Gd}$ ) та  $\text{LiGdF}_4$ . Для трійних систем  $\text{NaF—LiF—LnF}_3$  характерна фаза складу  $\text{NaLnF}_4$ , причому з катіоном літію утворюються сполуки лантанодів, що мають порядковий номер більший, ніж у Європію.

**РЕЗЮМЕ.** Методами візуально-политермического и рентгенофазового анализа, а также ИК-спектроскопии исследованы фазовые превращения в системе  $\text{NaF—LiF—LnF}_3$  ( $\text{Ln}$  —  $\text{La, Sm, Gd}$ ). Показано, что в отличие от тройных систем с участием фторидов  $\text{La, Sm}$  в системе с трифторидом гадолиния образуется соединение  $\text{LiGdF}_4$ . Установлено, что закономерности фазовых превращений, характерные для бинарных

систем состава  $\text{MF—LnF}_3$  ( $\text{M}$  —  $\text{Na, Li}$ ;  $\text{Ln}$  —  $\text{La, Sm, Gd}$ ), сохраняются и в тройных системах.

**SUMMARY.** Phase changes in the system  $\text{NaF—LiF—LnF}_3$  ( $\text{Ln}$  —  $\text{La, Sm, Gd}$ ) have been investigated by visual-polythermal, X-ray phase analyses and IR spectroscopy. It has been shown that unlike ternary systems with participation of lanthanum and samarium fluorides, in system with gadolinium trifluoride the compound  $\text{LiGdF}_4$  is formed. It has been found that laws of phase changes that are characteristic of binary mixtures of the composition  $\text{MF—LnF}_3$  ( $\text{M}$  —  $\text{Na, Li}$ ;  $\text{Ln}$  —  $\text{La, Sm, Gd}$ ) remain valid in ternary systems.

1. Кузнецов С.В., Осико В.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П. // Успехи химии. -2006. -75, № 12. -С. 1193—1211.
2. Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. -1999. -44, № 11. -С. 1792—1818.
3. Файдюк Н.В., Савчук Р.М., Омельчук А.О. // Укр. хим. журн. -2007. -73, № 5. -С. 16—19.
4. Бухалова Г.А., Бабаева Е.П. // Журн. неорган. химии. -1965. -10, № 8. -С. 1883—1885.
5. Бергман А.Г., Дергунов Е.П. // Докл. АН СССР. -1941. -30. -С. 752, 753.
6. Powder Diffraction File Completed by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards. -Amer. Soc. for Testing Materials (ASTM). -Philadelphia, 1989.
7. Юрченко Э.Н., Кустова Г.Н., Бацанов С.С. Колебательные спектры неорганических соединений. -Новосибирск: Наука, 1981.

Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 28.11.2007

УДК 544.726+544.622+546.766

Л.М. Рождественская, Ю.С. Дзязько, В.Н. Беляков

## ПЕРЕНОС ИОНОВ Cr(VI) ЧЕРЕЗ СИСТЕМУ НЕОРГАНИЧЕСКИЙ ИОНИТ—ПОЛИМЕРНАЯ МЕМБРАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГРАДИЕНТА ПОТЕНЦИАЛА

Методом электромиграции с применением полимерных мембран определены коэффициенты диффузии ионов  $\text{Cr(VI)}$  в фазе высокогидратированного неорганического ионита на основе диоксида циркония, которые составляют менее  $1.73 \cdot 10^{-14}$ — $4.71 \cdot 10^{-14}$   $\text{м}^2/\text{с}$  в зависимости от кислотности среды. Рассмотрена возможность использования данного ионита для извлечения  $\text{Cr(VI)}$  из разбавленных растворов методом электродеионизации.

Электрохимическое извлечение ионных примесей из разбавленных растворов (например, промышленных вод гальванических производств) в последнее десятилетие вызывает значительный научный интерес [1, 2]. Весьма перспективным для этой цели является метод электродеионизации, сочета-

ющий ионообменное поглощение компонентов раствора с регенерацией ионита под действием градиента потенциала в непрерывном режиме [1]. Эффективность использования ионообменного материала (ИОМ) в процессах электродеионизации определяется подвижностью поглощенных ионов в

© Л.М. Рождественская, Ю.С. Дзязько, В.Н. Беляков, 2008