

Д.В. Былина, Т.А. Мирная

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
И МЕЗОМОРФИЗМ ЛАУРАТА ЛАНТАНА (III) И СИСТЕМ НА ЕГО ОСНОВЕ**

Методами дифференциального термического анализа, поляризационной политермической микроскопии, малоуглового рентгеновского рассеяния и ИК-спектроскопии изучены мезоморфные свойства и термические превращения лаурата лантана и систем на его основе.

Алканоаты металлов являются типичными представителями ионных металломезогенов, образующих термотропные и лиотропные жидкие кристаллы (ЖК), изотропные и мезоморфные стекла. Способность образовывать ионные жидкие кристаллы, как показано в работе [1], определяется так называемым правилом ионной мезогенности, то есть соотношением размера и заряда катиона металла и длиной алифатической цепи алканоат-аниона [1]. Это правило было выведено на основании анализа мезоморфного поведения алканоатов одно- и двухвалентных металлов. Применение его к алканоатам трехвалентных редкоземельных металлов также указывает на возможность формирования ими термотропных мезофаз. Подтверждение данного прогноза было получено Биннемансом с сотрудниками в работах [2—5], где исследовались термические свойства гомологических рядов алканоатов лантана, неодима, празеодима и церия, а также ряда додеканоатов РЗ-металлов.

Цель настоящей работы — изучить мезоморфные свойства лаурата лантана и его бинарных смесей с лауратами одно- (Li, Na, K, Tl), двух- (Co, Cd, Zn) и трехвалентных металлов (Nd).

Лаураты лантана (III) и неодима (III), лития, натрия и таллия (I), а также кадмия (II), свинца (II), цинка (II) и кобальта (II) синтезировали по ранее описанным методикам [3—8]. ИК-спектры всех синтезированных солей свидетельствуют об отсутствии в их структурах воды и кислоты.

Температуры фазовых равновесий изучали методами политермической поляризационной микроскопии и ДТА, аналогично [9]. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния получены на установке АМУР ( $\text{CuK}\alpha$ , Ni-фильтр). ИК-спектры снимали на приборе Specord, используя стандартную методику запрессовывания в таблетку с KBr.

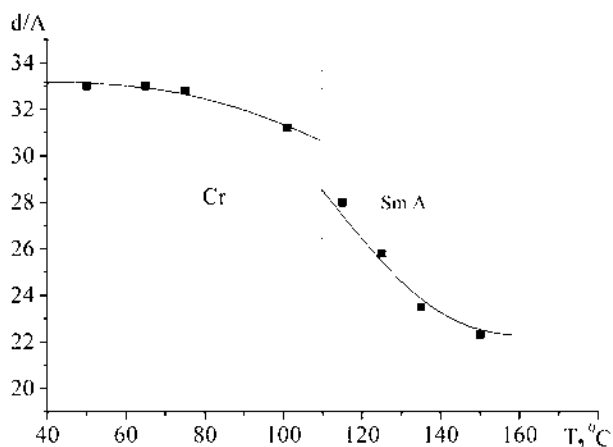
Температуры фазовых переходов синтезированных лауратов лантана, неодима, лития, натрия, таллия, свинца, кадмия и цинка находятся

в хорошем соответствии с литературными данными [2—8]. Термические данные для лаурата кобальта в литературе отсутствуют. По нашим данным, он плавится с образованием мезофазы при  $67^\circ\text{C}$ . Все синтезированные соли образуют смектическую А мезофазу, за исключением немезогенных лауратов лития и цинка. Лаураты РЗ-металлов, а также кадмия, цинка и кобальта обладают склонностью к переохлаждению и стеклованию.

Дифрактограммы лаурата лантана, полученные в неупорядоченной смектической мезофазе, свидетельствуют о сохранении слоистой структуры, имеющейся в исходной кристаллической фазе. Ликвидация дальнего порядка при плавлении приводит к исчезновению пиков на больших углах ( $2\theta \approx 21^\circ$ ,  $d = 4.2 \text{ \AA}$ ). Таким образом, бислоистая структура является наиболее энергетически выгодной упаковкой для лаурата лантана. Кроме того, присутствие пиков в малоугловой области  $2\theta \approx 1.5^\circ$  свидетельствует об одномерном упорядочении внутри слоев. Кривая зависимости толщины бислоев ( $d$ ) от температуры указывает на резкое уменьшение параметра  $d$  при фазовом переходе из кристалла в мезофазу (рисунок). При температурах выше температуры просветления на дифрактограмме остается единичный слабый широкий пик, характерный для изотропной жидкости.

Таким образом, высокотемпературной дифрактографией в малоугловой области установлена преемственность структур кристаллической решетки и ЖК-фазы лаурата лантана, причем с ростом температуры происходит уменьшение толщины бислоев, образованных алканоат-анионами, как в кристалле, так и в мезофазе, за счет потери алкильными цепями анионов их *транс*-конформации (рисунок).

ИК-спектры кристаллического лаурата лантана были записаны в диапазоне частот  $400\text{—}4000 \text{ см}^{-1}$ . Симметричные и асимметричные валентные колебания метильной и метиленовой групп соответствуют полосам поглощения в



Зависимость толщины бислоя  $d$  от температуры в  $\text{La}(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_3$ .

области  $3000\text{—}2800\text{ см}^{-1}$ . Полоса валентных колебаний связи  $\text{C}=\text{O}$  расщеплена на две компоненты, соответствующие симметричным ( $1410\text{—}1420\text{ см}^{-1}$ ) и асимметричным ( $1520\text{—}1540\text{ см}^{-1}$ ) колебаниям. Величина расщепления полос  $\Delta\nu = \nu_{\text{асимм}} - \nu_{\text{симм}}$  как известно [1], отражает характер взаимодействия катиона металла с карбоксильной группой. Для лаурата лантана  $\Delta\nu$  составляет  $\approx 137\text{ см}^{-1}$ . Такое значение соответствует преимущественно ионному типу связи лантан—кислород.

Были изучены фазовые равновесия бинарных смесей лаурата лантана с лауратами неко-

торых одно-, двух- и трехвалентных металлов с целью получения низкоплавких стеклюющихся жидкокристаллических композиций. В таблице приведены характеристики фазовых диаграмм изученных бинарных систем. Во всех случаях наблюдается образование ЖК-раствора (непрерывного или граничного), имеющего конфокально-коническую текстуру, характерную для смектика А.

Изучение фазового поведения бинарных систем позволяет сделать следующие выводы. Жидкокристаллические фазы мезогенных лауратов двухвалентных металлов имеют неограниченную растворимость в жидкокристаллической фазе лаурата лантана. Немезогенный лаурат цинка растворяется в мезофазе лаурата лантана ограниченно. Кроме того, имеет место образование граничных или непрерывных твердых растворов в системах лаурата лантана с лауратами тех двухвалентных металлов, которые имеют полностью заполненную  $d$ -электронную оболочку (Pb, Cd, Zn). Установлено сходство топологии фазовых диаграмм лаурата лантана с лауратами свинца и неодима, что, видимо, вызвано близкими значениями ионных радиусов лантана ( $r_{\text{La}^{3+}} = 1.04\text{ Å}$ ), свинца ( $r_{\text{Pb}^{2+}} = 1.29\text{ Å}$ ) и неодима ( $r_{\text{Nd}^{3+}} = 1.163\text{ Å}$ ). Бинарные смеси в системах лаурата лантана с лауратами двухвалентных металлов образуют мезоморфные стекла в широком интервале концентраций.

**Характеристики фазовых диаграмм бинарных систем  $x\text{La}+(100-x)\text{M} | \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}$ , где  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Tl(I)}, \text{Pb(II)}, \text{Cd(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Co(II)}$  и  $\text{Nd(III)}$**

Система	Область существования мезофазы $x$ , % мол.	Область стеклообразования $x$ , % мол.	Инвариантные точки, $T$ °C при $x$ , % мол.
La+Li   $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}$	$25 < x \leq 100$	$20 < x \leq 100$	Эвтектики: 104, $x=52$ ; 102, $x=80$ Дистектика: 118, $x=66$ Перитектика: 110, $x=45$
La+Na   $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}$	$0 \leq x \leq 100$	$10 < x \leq 100$	Эвтектики: 116, $x=26$ ; 96, $x=60$ Дистектика: 128, $x=40$
La+Tl   $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}$	$0 \leq x \leq 100$	$10 < x \leq 100$	Эвтектика: 88, $x=73$ ; 95, $x=65$ Дистектика: 118, $x=50$
La+Pb   $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}$	$0 \leq x \leq 100$	$20 < x \leq 100$	Непрерывные твердые растворы с минимумом при 75, $x=40$
La+Cd   $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}$	$0 \leq x \leq 100$	$10 < x \leq 100$	Эвтектика: 85, $x=45$
La+Zn   $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}$	$35 < x \leq 100$	$50 < x \leq 100$	Эвтектика: 75, $x=70$
La+Co   $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}$	$0 \leq x \leq 100$	$0 \leq x \leq 100$	Эвтектика: 61, $x=6$ Перитектика: 67, $x=16$
La+Nd   $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}$	$0 \leq x \leq 100$	$0 \leq x \leq 100$	Непрерывные твердые рвстворы

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—ZrF<sub>4</sub>—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)—ZrF<sub>4</sub>(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—MF<sub>4</sub> (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—ZrF<sub>4</sub> 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 : ZrF<sub>4</sub> = 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