

Р. М. Пшеничний, член-кореспондент НАН України А. О. Омельчук

## Розчинність оксидів лантану, самарію та гольмію в евтектичному розплаві LiF–NaF–KF

*Методом ізотермічного насичення досліджено розчинність оксидів  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  й  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  в евтектичному розплаві LiF–NaF–KF. Виявлено, що при однаковій температурі розчинність оксидів РЗЕ збільшується в такій послідовності:  $\text{Ho}_2\text{O}_3 < \text{Sm}_2\text{O}_3 < \text{La}_2\text{O}_3$ , а залежність від температури в інтервалі від 873 до 1073 К задовільно апроксимується рівнянням прямої в координатах:  $\ln S - 1/T$ . Розчинення отриманих оксидів є результатом змішаного фізико-хімічного механізму. Внесок хімічного механізму у розчинність збільшується в зазначеній послідовності.*

Розплавлені суміші фторидів металів з невеликим перетином захвату теплових нейтронів рекомендовані як носії ядерного палива (сполуки урану, торію тощо) для атомних реакторів наступного покоління [1, 2]. Однією з необхідних умов забезпечення надійного режиму експлуатації таких реакторів є контроль за вмістом кисневих домішок у паливній композиції. Домішки кисню зменшують розчинність фторидних сполук, що підлягають ядерним перетворенням. Внаслідок утворення нерозчинних оксосполук порушується нейтронно-енергетичний баланс паливної композиції, створюються умови для перебігу небажаних хімічних взаємодій з конструкційними матеріалами ядерних реакторів [3]. У зв'язку з цим дослідження розчинності оксидів *f*- й *d*-елементів у розплавлених фторидних сумішах різного катіонного складу, виявлення механізму та закономірностей взаємодії між ними є актуальною задачею, що представляє не лише науковий, а й практичний інтерес.

**Експериментальна частина.** У даному повідомленні розглядаються результати дослідження розчинності  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  та  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  в евтектичній суміші, % (мол.): LiF (46,5) — NaF (11,5) — KF (42,0) з температурною плавлення 727 К [4]. Чистота використаних для досліджень реактивів, які попередньо зневоджували при температурі 823 К впродовж 2–2,5 год, відповідала кваліфікації “ч. д. а.” та “х. ч.”. Оскільки досліджувані фторидні розплави взаємодіють з киснем та вологою повітря, досліди виконували в атмосфері осушеного аргону.

Розчинність досліджували методом ізотермічного насичення в температурному інтервалі від 873 до 1073 К. Вміст рідкісноземельного елемента (РЗЕ) в пробі визначали методом мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS) [5] шляхом переведення зразків у розчин, згідно з розробленою методикою [6].

Платиновий тигель з наважкою евтектичної суміші масою 10 г та відповідного оксиду поміщали в циліндричну піч електроопору шахтного типу. Наважка оксиду становила 0,2% (мол.) маси розчинника й перевищувала очікувану розчинність за заданих умов. Розплав витримували в печі 1 год при відповідній температурі, періодично перемішуючи платиновою мішалкою, потім відстоювали впродовж 2 год при цій самій температурі

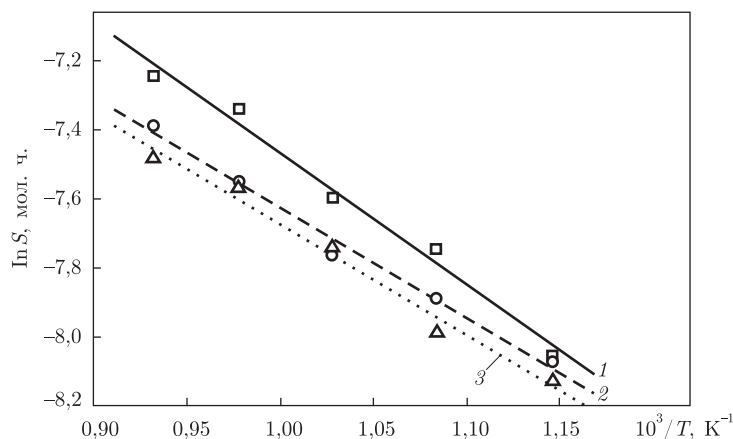


Рис. 1. Політерми розчинності оксидів РЗЕ у розплаві LiF–NaF–KF: 1 – La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 – Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 – Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

з метою розділення твердої та рідкої фаз. Інтервал насичення та відстоювання був підібраний з попередньо проведених дослідів. Температуру в печі підтримували з точністю  $\pm 3$  К. Після відстоювання частину розплаву відбирали з тигля платиновим відбірником проб та аналізували.

**Обговорення результатів.** Аналіз отриманих результатів показав, що розчинність ( $S$ , мол. ч.) досліджених оксидів РЗЕ зростає із підвищенням температури та задовільно апроксимується рівнянням прямої в напівлогарифмічних координатах:  $\ln S - 1/T$  (рис. 1). Методом найменших квадратів було визначено коефіцієнти цих прямих та отримано такі рівняння політерм розчинностей:

$$\ln S = -(3,636 \pm 0,287) - (3,832 \pm 0,277) \cdot 10^{-3}/T \quad \text{для La}_2\text{O}_3,$$

$$\ln S = -(4,429 \pm 0,197) - (3,197 \pm 0,190) \cdot 10^{-3}/T \quad \text{для Sm}_2\text{O}_3,$$

$$\ln S = -(4,447 \pm 0,240) - (3,227 \pm 0,232) \cdot 10^{-3}/T \quad \text{для Ho}_2\text{O}_3.$$

Виявлена залежність розчинності досліджених оксидів РЗЕ від температури в першому наближенні описується рівнянням Шредера та є типовою для температурної залежності розчинності переважної більшості оксидів металів, зокрема оксидів лужноземельних металів у розплавах хлоридів лужних металів [7, 8] та деяких перехідних металів у гідроксидних та гідроксидно-сольових розплавах [9, 10].

На сьогодні не існує загальноприйнятої теорії розчинення оксидів в іонних розплавах. Вважають [7–10], що розчинення є результатом як фізичної, так і хімічної взаємодії оксиду та розплаву-розчинника. У найпростішому випадку розчинення оксиду можна представити як результат послідовних процесів плавлення розчинника й оксиду та змішування отриманих рідин. Якщо за стандартний стан досліджуваної системи прийняти оксид у розплавленому стані, то у випадку утворення ідеальних розчинів теплота змішування рідин дорівнює нулю, а теплота розчинення оксиду ( $\Delta Q_p$ ) відповідає теплоті його плавлення ( $\Delta H_{\text{пл}}$ ) і не залежить від природи розчинника [11]. При утворенні ідеального розчину, коли активність розчиненого оксиду в розплаві ( $a_{\text{Ln}_2\text{O}_3}$ ) дорівнює його мольночастковій концентрації ( $S_{\text{Ln}_2\text{O}_3}$ ), рівняння Шредера набуває вигляду:

$$\ln S = -\frac{\Delta H_{\text{пл Ln}_2\text{O}_3}}{RT} + \frac{\Delta H_{\text{пл Ln}_2\text{O}_3}}{RT_{\text{пл Ln}_2\text{O}_3}} = -\frac{A}{T} + B. \quad (1)$$

Якщо прийняти, що в дослідженому інтервалі температур  $[T_2 = 1073 \dots T_1 = 873]$ , теплота розчинення  $\Delta Q_p = \Delta H_{пл} = \Delta H_p = \text{const}$ , то рівняння Гіббса-Гельмгольца після інтегрування набуває вигляду:

$$\frac{\Delta G_{T_2}^0}{T_2} - \frac{\Delta G_{T_1}^0}{T_1} = \Delta H_p \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (2)$$

Розділивши праву та ліву частини рівняння (2) на  $R$ , отримаємо

$$\frac{\Delta G_{T_2}^0}{RT_2} - \frac{\Delta G_{T_1}^0}{RT_1} = \frac{\Delta H_p}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \ln K_{T_1} - \ln K_{T_2}. \quad (3)$$

Середні частини рівнянь (2) й (3) в температурному інтервалі  $[T_1 \dots T_2]$  за вказаних вище умов рівні й можуть бути використані для оцінки формальних значень констант гетерогенної рівноваги



або зміни енергії Гіббса  $\Delta G_{T_i}^0$  при різних температурах. З огляду на вибраний стандартний стан досліджуваної системи та зроблені припущення  $\Delta G_{T_i}^0$  відповідають зміні енергії Гіббса фазового переходу оксиду із твердого в розплавлений стан при температурах, нижчих за температуру плавлення відповідного оксиду  $T_i < T_{\text{пл Ln}_2\text{O}_3}$ .

Результатами рентгенофазового аналізу доведено, що при розчиненні досліджуваних оксидів РЗЕ утворюються оксофториди складу  $\text{LnOF}$  (рис. 2). Трифториди РЗЕ у продуктах взаємодії не виявлені. Аналіз отриманих даних показав, що із збільшенням порядкового номера РЗЕ кількість утвореного оксифториду зменшується та проявляються більш чітко лінії оксидної фази.

Отримані результати свідчать на користь того, що разом з фізичним механізмом розчинення відбувається хімічна взаємодія оксиду з фторидним розплавом, яку можна відобразити у вигляді



З огляду на виявлений склад продуктів взаємодії (див. рис. 2), а також на те, що більш енергетично вигідним буде процес утворення  $\text{Li}_2\text{O}$ , ніж інших оксидів лужних металів. Оскільки катіон літію має найбільший іонний потенціал (тобто зв'язок  $\text{Li}-\text{O}$  є найміцнішим), то процес взаємодії можна представити таким чином:



Оцінка термодинамічних параметрів взаємодії (6) виконана за даними довідників [12, 13]. Розчинність оксидів РЗЕ в евтектичному розплаві  $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF}$  та результати оцінки термодинамічних параметрів рівнянь (4) й (6) при різних температурах наведено у табл. 1.

Розрахунки показують, що в обох випадках  $\Delta G_T^0$  мають позитивні значення. Це свідчить на користь того, що рівноваги (4) й (6) зміщені вліво, а розчинність оксидів досить низька. Їхнє розчинення повинно супроводжуватись поглинанням тепла. Найменші значення  $\Delta G_T^0$  характерні для оксиду лантану, що може свідчити про істотний внесок хімічної взаємодії (6)

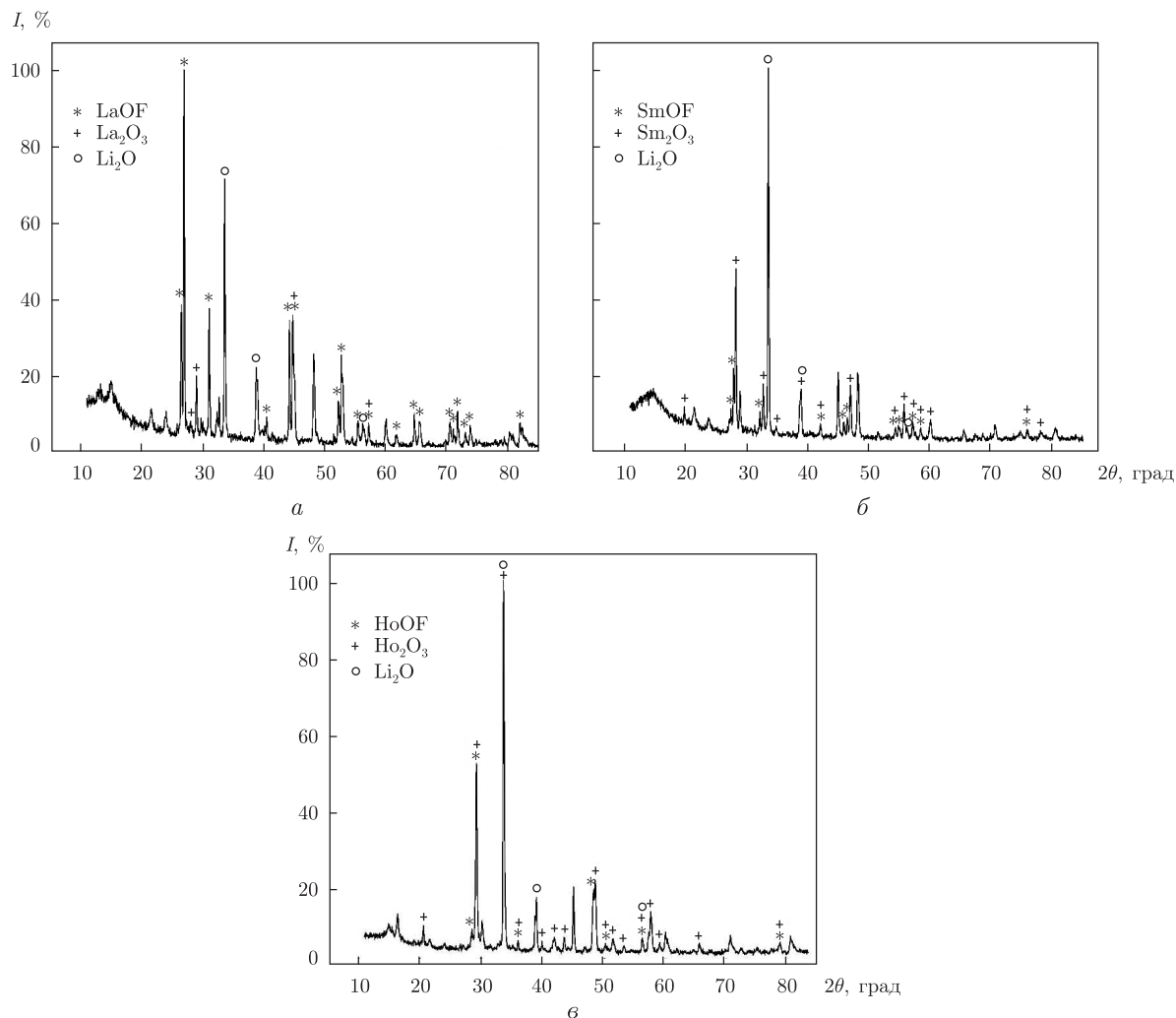


Рис. 2. Рентгенограми систем: Evt + La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а); Evt + Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б); Evt + Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (в)

у розчинення даного оксиду. Внесок хімічної взаємодії в розчинення досліджених оксидів зменшується в такій послідовності: La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Аналіз отриманих результатів показав, що між розчинністю оксидів РЗЕ та їхніми ефективними іонними радіусами [14] виконується пряmlinійна залежність. Виявлено, що чим більший іонний радіус, тим більше оксиду переходить у рідку фазу. Ця залежність описується рівнянням

$$\bar{S} = -(3,36 \pm 1,99) + (7,28 \pm 1,80) \cdot r,$$

що можна пояснити ослабленням сили зв'язку в кристалі між іонами Me<sup>3+</sup> й O<sup>2-</sup>, про що свідчить зменшення електронегативності за Полінгом [14] (1,23 для Ho, 1,17 для Sm, 1,1 для La).

Для визначення взаємного впливу оксидів у фторидному розплаві була досліджена сумісна розчинність оксидів (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) при 973 К. Надлишок оксидів вносили в евтектичну суміш у мольному співвідношенні 1 : 1 : 1. Результати проведених досліджень

Таблиця 1. Характеристика розчинності оксидів  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  та  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  в евтектичному розплаві  $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF}$ 

Темпера- тура, К	$\text{La}_2\text{O}_3$ , еф. іонний радіус 0,1172 нм [14]			$\text{Sm}_2\text{O}_3$ , еф. іонний радіус 0,1098 нм [14]			$\text{Ho}_2\text{O}_3$ , еф. іонний радіус 0,1041 нм [14]		
	Розчинність $S \cdot 10^{-4}$ , мол. ч.	$\Delta G_T^0$ , кДж/моль		Розчинність $S \cdot 10^{-4}$ , мол. ч.	$\Delta G_T^0$ , кДж/моль		Розчинність $S \cdot 10^{-4}$ , мол. ч.	$\Delta G_T^0$ , кДж/моль	
		згідно з рівнянням (4)	згідно з рівнянням (6)		згідно з рівнянням (4)	згідно з рівнянням (6)		згідно з рівнянням (4)	згідно з рівнянням (6)
873	3,17	58,4	4,05	3,34	58,1	121,75	2,95	59,0	334,07
923	4,33	59,4	3,97	3,75	60,5	121,67	3,40	61,3	334,97
973	5,02	61,4	3,88	4,25	62,8	121,58	4,34	62,6	335,87
1023	6,51	62,4	3,79	5,02	64,6	121,49	5,18	64,3	336,76
1073	7,15	64,6	3,70	6,15	65,9	121,40	5,63	66,7	337,68

Таблиця 2. Сумісна розчинність оксидів РЗЕ у евтектичній суміші LiF–NaF–KF при 973 К

Оксид	Кількість розчиненого оксиду, %		Розчинність, % (мол.)	
	за масою	за мол. м.	загальна сумісна	середня арифметична
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4224	0,0538	0,0682	0,0455
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0930	0,0111	Те саме	Те саме
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0300	0,0033	”	”

показали, що при спільному розчиненні оксидів у розплав переходить більше того оксиду, в якого більша індивідуальна розчинність (табл. 2).

Виявлено, що величина сумісної розчинності для оксидів РЗЕ більша за середньоарифметичну розчинність цих оксидів при даній температурі. Таке явище може бути наслідком того, що розчинення оксидів La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> відбувається дещо за різними механізмами.

Таким чином, за результатами виконаних досліджень можна стверджувати, що при однаковій температурі розчинність оксидів РЗЕ збільшується в такій послідовності: Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Цьому сприяє зменшення сили зв'язку Me–O у кристалі оксиду за рахунок збільшення іонного радіуса РЗЕ. Температурна залежність розчинності задовільно апроксимується лінійною залежністю  $\ln S = -A/T + B$ .

Розчинення оксидів РЗЕ у фторидній евтектиці LiF–NaF–KF є результатом змішаної фізико-хімічної взаємодії, однозначно не описується ні фізичним, ні хімічним механізмом. Внесок хімічного механізму у розчинність збільшується в указаній вище послідовності.

1. *A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems*. – Issued by the U.S. DOE Nuclear Energy Research Advisory Committee and the Generation IV International Forum, December 2002.
2. *Gudowski W.* Transmutation of isotopes – ecological and energy production aspects // *Acta Phys. Pol. B*. – 2000. – **31**, No 1. – P. 107–122.
3. *Яковлев Г. Н., Мясоєдов Б. Ф., Духовенская Л. Д., Силин В. И.* Некоторые вопросы химии жидкофазных реакторов // *Радиохимия*. – 1979. – № 5. – С. 687–692.
4. *Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Системы тройные, тройные взаимные и более сложные. Т. 2 / Под ред. Н. К. Воскресенской*. – Москва; Ленинград: АН СССР, 1961. – 589 с.
5. *Moens L., Jakubowski N.* Double-Focusing Mass Spectrometers in ICP-MS // *Anal. Chem.* – 1998. – **70**, No 7. – P. 251–256.
6. *Пономаренко О. М., Самчук А. І., Красюк О. П. та ін.* Аналітичні схеми пробопідготовки гірських порід та мінералів і визначення в них мікроелементів методом мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS) // *Мінерал. журн.* – 2008. – **30**, № 4. – С. 97–103.
7. *Барбин Н. М., Пекарь А. П., Некрасов В. Н., Ивановский Л. Е.* Растворимость оксидов щелочноземельных металлов в расплавленной эквимольной смеси NaCl–KCl // *Расплавы*. – 1992. – № 2. – С. 41–48.
8. *Журавлев В. И., Волкович А. В., Солодкова М. В., Єрмаков Д. С.* Взаимодействие в расплавах оксид стронция – хлориды щелочных металлов // *Там же*. – 2002. – № 2. – С. 35–42.
9. *Скриптух И. Н., Зарубицкий О. Г.* Растворимость осидов CrO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub> и WO<sub>3</sub> в расплавах щелочей // *Укр. хим. журн.* – 2007. – **73**, № 9. – С. 37–39.
10. *Скриптух И. Н., Бильченко М. Н., Зарубицкий О. Г.* Растворение оксида алюминия в гидроксидно-солевых расплавах // *Расплавы*. – 2001. – № 3. – С. 68–74.
11. *Курс физической химии / Под ред. И. Я. Герасимова*. – Т. 1. Изд. второе. – Москва: Химия, 1969. – 592 с.
12. *Справочник. Основные свойства неорганических фторидов / Под ред. Н. П. Галкина*. – Москва: Атомиздат, 1970. – 400 с.

13. *Справочник. Термодинамические свойства неорганических веществ* / Под ред. А. П. Зефирова. – Москва: Атомиздат, 1965. – 450 с.
14. *Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность.* – Москва: Химия, 1987. – 696 с.

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

*Надійшло до редакції 11.08.2010*

**R. M. Pshenychnyi**, Corresponding Member of the NAS of Ukraine **A. O. Omelchuk**

### **The solubility of lanthanum, samarium, and holmium oxides in eutectic melt LiF–NaF–KF**

*With the method of isothermal saturation, the solubilities of  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  in the eutectic melt LiF–NaF–KF are investigated. It is shown that the solubility of oxides of REE at the same temperature increases in the following sequence:  $\text{Ho}_2\text{O}_3 < \text{Sm}_2\text{O}_3 < \text{La}_2\text{O}_3$ . The temperature dependence in the temperature range 873–1073 K is satisfactorily approximated by the equation of line in coordinates:  $\ln S - 1/T$ . Dissolution of the studied oxides obeys a mixed physical-chemical mechanism. The contribution of the chemical mechanism to the solubility increases in the sequence:  $\text{Ho}_2\text{O}_3 < \text{Sm}_2\text{O}_3 < \text{La}_2\text{O}_3$ .*