

ДОНЕЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

БУНЖКІНА НАТАЛІЯ ВОЛОДИМИРІВНА

ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІВІЙНИХ СУЛЬФАТІВ ТА ХЛОРИДІВ ЛУЖНИХ  
МЕТАЛІВ /АМОНІЮ/ І НЕОДИМУ, СИНТЕЗОВАНИХ З ВОДНИХ  
РОЗЧИНІВ ПРИ 25-100°C

02.00.01 - неорганічна хімія

А в т о р е ф е р а т  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Донецьк - 1994



00755963 (Z)

AB 31.260

Робота виконана в Полтавському інженерно-будівельному інституті

Наукові керівники:

доктор хімічних наук, професор, академік ІАН

Шевчук Василь Григорович;

кандидат хімічних наук, доцент Стороженко Дмитро Олексійович

Офіційні опоненти:

1. Доктор хімічних наук, професор Паладе Дмитро Михайлович

2. Кандидат хімічних наук Заславська Людмила Володимирівна

Провідна організація – Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України

Захист відбудеться "30" листопада 1994 р. о 16<sup>30</sup> год. на засіданні спеціалізованої вченої ради К 068.06.02 в Донецькому державному університеті за адресою: 340055, м. Донецьк, вул. Щорса, 17 а, 9 корпус ДонДУ, хімічний факультет

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Донецького державного університету, м. Донецьк, вул. Університетська, 24

Автореферат розісланий "25" жовтня 1994 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої ради, доцент

Т.Т. ГОТЪМАНОВА

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. В останній час зросла зацікавленість дослідників до вивчення фізико-хімічних властивостей рідкісноземельних елементів і їх сполук, які знаходять все більше широке використання в сучасній техніці, хімічній і оптичній промисловості, металургії, енергетиці, медицині, сільському господарстві. Серед сполук рідкісноземельних елементів велике значення мають сульфат і хлорид неодиму, а також їх подвійні солі із лужними металами та амонієм. Так хлорид неодиму входить до складу спеціального скла і розчинів, які використовуються як світлофільтри; сульфат неодиму виявляє захисну дію на еритроцити крові при прийманні сильнодіючих лікарських препаратів. Вивчення властивостей безводних подвійних сульфатів неодиму та лужних металів, одержаних методом твердофазних реакцій, внаслідок на можливість їх використання в квантовій електроніці. Кристалізація подвійних сульфатів неодиму і лужних металів /амонію/ входить до технологічних схем розділення рідкісноземельних елементів. Окрім того, зацікавленість до хлориду неодиму і його подвійних сполук пов'язана з тим, що переробка рідкісноземельної сировини ведеться в основному хлорним методом, в результаті чого утворюється шлам хлоридів.

Розширення сфери практичного використання сульфатів та хлоридів лужних металів, амонію, неодиму і їх складних солей потребує подальшого дослідження фазових рівноваг у водно-солевих системах і фізико-хімічних властивостей відомих і нових подвійних сполук, які кристалізуються в цих системах. Літературні дані по розчинності в системах сульфат натрію /калію, амонію, рубідію, цезію/ - сульфат неодиму - вода і

хлорид натрію /калію, амонію/ - хлорид неодиму - вода наведені тільки при 25°C. Гетерогенні рівноваги в аналогічних безводних біварних системах вивчені для всіх лужних металів. Існує чималий матеріал по властивостях і синтезу подвійних сульфатів лужних металів, амонію і неодиму. Відомості про подвійні хлориди лужних металів, амонію і неодиму нечисленні.

Мета роботи полягала у вивченні методом ізотермічної розчинності фазових рівноваг у системах  $M_2SO_4-Nd_2(SO_4)_3-H_2O$  і  $MCl-NdCl_3-H_2O$  при 25, 50, 75 та 100°C, де M - Li, Na, K,  $NH_4$ , Rb, Cs; одержанні та досліджені фізико-хімічні властивості подвійних сульфатів і хлоридів, виявлених в цих системах.

При виконанні даної роботи необхідно вирішити наступні основні завдання:

а/ вивчити розчинність в системах  $M_2SO_4-Nd_2(SO_4)_3-H_2O$  і  $MCl-NdCl_3-H_2O$  при 25, 50, 75 і 100°C (M - Li, Na, K,  $NH_4$ , Rb, Cs), побудувати політерми розчинності потрібних систем;

б/ визначити умови кристалізації із водних розчинів подвійних хлоридів і сульфатів лужних металів /амонію/ та неодиму, здійснити їх синтез та ідентифікацію хімічним, кристалооптичним, мікрофотографічним, комплексним термічним, рентгенографічним та ІЧ спектроскопічним методами аналізу;

в/ з'ясувати вплив температури дослідження, природи катіону лужного металу та аніону солі на утворення подвійних сполук у водних розчинах сульфатів /хлоридів/ лужних металів, амонію і неодиму;

г/ встановити взаємний вплив катіонів лужних металів, амонію та неодиму на процесі всолювання і висолівання;

д/ визначити області використання даних по розчинності у водно-сольових системах і можливість практичного застосування

нових подвійних сполук.

Наукова новизна. Вперше методом ізотермічної розчинності вивчені фазові рівноваги в водно-солевих системах, які містять сульфати і хлориди лужних металів, амонію та неодиму. По експериментальних даних побудовано 40 ізотерм потрійних систем. Визначені температурні і концентраційні межі кристалізації вихідних солей та подвійних сполук. Розраховані показники ступеню висолівання солей  $\alpha$  для евтонічних систем і встановлена залежність  $\alpha$  від температури та природи катіону лужного металу. Показано, що кількість і склад подвійних сполук, що утворюються в системах  $M_2SO_4 \cdot Nd_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$  і  $MCl \cdot NdCl_3 \cdot nH_2O$  ( $M$  - Li, Na, K,  $NH_4$ , Rb, Cs) залежить від температури дослідження, природи одновалентного катіону та аніону солі.

Вивчені фізико-хімічні властивості подвійних сульфатів  $M_2SO_4 \cdot Nd_2(SO_4)_3$  ( $M$  -  $NH_4$ , Rb, Cs), які кристалізуються із водних розчинів, при цьому з'ясовано, що вони не ізоструктурні сполукам такого ж складу, синтезованим твердофазним методом.  $(NH_4)_2SO_4 \cdot Nd_2(SO_4)_3$  і  $Cs_2SO_4 \cdot Nd_2(SO_4)_3$  виділені із водних розчинів вперше.

Одержані кристали 7 нових подвійних хлоридів лужних металів, амонію та неодиму, для яких визначені основні фізико-хімічні характеристики.

Практична цінність роботи полягає в тому, що одержані відомості можуть бути використані при розробці і удосконаленні технологій переробки складної мінеральної сировини, концентрування та очищення сполук неодиму, одержанні кристалів подвійних сульфатів і хлоридів лужних металів /амонію/ з неодимом та іншими рідкісноземельними елементами; в довідниках і монографіях по розчинності солей і властивостях подвійних сполук; при вивченні спелкурсів і проведенні спецпрактикумів по хімії

рідкісноземельних та лужних металів; у виробництві газорозрядних джерел світла.

Впровадження дисертаційної роботи. Результати роботи використовуються при проведенні науково-дослідних та експериментально-технологічних робіт по створенню нових та вдосконаленню існуючих джерел оптичного випромінювання в Українському науково-дослідному конструкторсько-технологічному інституті джерел світла.

Публікації. Основний зміст дисертації опубліковано у 20 роботах: статей - 9, тез доповідей - 10, авторських свідоцтв - 1.

Апробація роботи. Матеріали роботи доповідались і обговорювались на підсумкових наукових конференціях Полтавського інженерно-будівельного інституту /1982-84, 1987-88 р.р./, VI Всесоюзній нараді з фізико-хімічного аналізу /Київ, 1983 р./, II Всесоюзній конференції з фізико-хімічних основ технології сегнетоелектричних і споріднених матеріалів /Звенигород, 1983 р./, II Всесоюзній конференції "Актуальні проблеми одержання і використання сегнето- і п'єзоелектричних матеріалів" /Москва, 1984 р./, УІ конференції молодих вчених Університету дружини народів /Москва, 1984 р./, УІ Всесоюзній конференції з хімії і технології рідкісних лужних елементів /Апатити, 1988 р./, УІІ Всесоюзній нараді з фізико-хімічного аналізу /Трунзе, 1988 р./, XII Українській республіканській конференції з неорганічної хімії /Сімферополь, 1989 р./, УІІІ Всесоюзній нараді з фізико-хімічного аналізу /Саратов, 1991 р./, XIII Українській конференції з неорганічної хімії /Ужгород, 1992 р./.

Об'єм роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, огляду літератури, експериментальної частини, обговорення

ня результатів, висновків, бібліографії та додатка. Вона викладена на 144 сторінках машинописного тексту, включає 47 таблиць, 30 рисунків і 1 сторінку додатку. Список літератури містить 127 найменувань вітчизняних та зарубіжних авторів.

Особистий внесок дисертанта у розробку наукових результатів, що виносяться на захист – постановка, підготовка та проведення значної частини експерименту, обробка та опис результатів дослідження. Сингонія, просторова група симетрії, параметри елементарної комірки для подвійного сульфату  $\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$  визначені в ІЗНХ РАН за участю К.К. Палкіної.

### ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність теми і сформульована мета, наукова новизна і практична цінність цієї роботи.

В огляді літератури проведений аналіз існуючих даних по властивостях сульфатів /хлоридів/ лужних металів, амонію, неодиму і по взаємодії цих солей у водних розчинах та розплавах, обговорені методи синтезу і фізико-хімічні властивості подвійних сульфатів та хлоридів лужних металів /амонію/ і неодиму, одержаних раніше.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Вихідні речовини. В роботі використовувались сульфати і хлориди лужних металів, амонію, неодиму кваліфікації "ч.д.а." та "х.ч.", додатково очищені перекристалізацією в водних розчинах.

Методи дослідження. Дослідження фазових рівноваг в потрійних системах проводилось методом ізотермічної розчинності при 25, 50, 75 і 100°C. При безперервному перемішуванні рівновага фаз в сульфатних системах устатковувалась протягом 10-25 діб, в хлоридних – 20-28 г.

Хімічний аналіз рідких і твердих фаз проводили на вміст катіонів  $\text{Nd}^{3+}$  і  $\text{NH}_4^+$ , а також аніонів  $\text{SO}_4^{2-}$  і  $\text{Cl}^-$ . Кількість неодиму визначали трилонометрично в присутності ксиленолового оранжевого, амонію - формаліновим методом, сульфат-іон - гравіметричним аналізом, хлорид-іон - по методу Мора з устанавленням титру  $\text{AgNO}_3$  по хлориду неодиму. Лужний метал розраховували по різниці, виходячи із загального вмісту сульфатів чи хлоридів.

Склад твердих фаз, що кристалізувались, визначали хімічним та кристалооптичним аналізом, а також за методом Скрейнемакерсу.

Синтезовані подвійні сульфати та хлориди досліджували хімічним, кристалооптичним, мікрофотографічним, комплексним термічним, рентгенографічним і ІЧ спектроскопічним методами аналізу.

Кристалооптичні дослідження проводили іммерсійним методом на поляризаційному мікроскопі МІН-8, мікрофотографічні - з допомогою фотоапарату "Зеніт-6" зі спеціальною системою насадок. Комплексний термічний аналіз виконували на деріватографі типу OD-102 системи Паулік-Паулік-Ерлей, диференціальний термічний аналіз безводних подвійних сульфатів в області температур 20-350°C - на устанавці синхронного термічного аналізу STA-409 фірми Netzsch. Дифрактограми подвійних солей знімали на устанавці ДРОН-2,0 / $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання/ з графітовим монохроматором на відбитому пучку. Рентгеноструктурний аналіз проводили на автоматичному дифрактометрі "Nonius" / $\text{MoK}_\alpha$ -випромінювання/ методом сканування  $\theta/2\theta$ . Інфрачервоні спектри в області частот 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  знімали на спектрофотометрах SPECORD 75 IR /вихідні і подвійні сульфати/ та SPECORD M-80 /подвійні хлориди/. Зразки готували за стан-

дартними методиками: сульфати – у вигляді таблеток з квг, хлориди – суспензуванням у вазеліновому маслі в середовищі азоту.

Водно-сольові системи з сульфатів лужних металів /амонію/ та неодиму

Розчинність у системі сульфат літію – сульфат неодиму – вода досліджена вперше. Політерма розчинності системи /рис. I/ має два поля кристалізації твердих фаз: моногідрату сульфату літію і  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . При підвищенні температури розчинність вихідних солей і концентрація  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  в точках евтонічного складу незначно зменшується, в той час коли вміст сульфату неодиму в перехідних точках  $B_1, B_2, B_3, B_4$  збільшується в кілька разів в порівнянні з розчинністю чистої солі. Наприклад, концентрація  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$  при  $100^\circ\text{C}$  у його насиченому розчині – 0,70 мас. %, а в точці  $B_4$  – 5,38 мас. %, що більше вихідної розчинності в 7,7 рази. Із цього виходить, що  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  володіє всолуючою дією по відношенню до сульфату неодиму, яка посилюється в інтервалі температур 25- $100^\circ\text{C}$ .

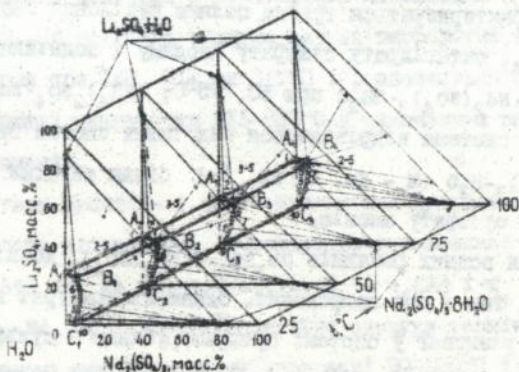


Рис. I. Політерма розчинності системи  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ - $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ - $\text{H}_2\text{O}$

В системах  $M_2SO_4-Nd_2(SO_4)_3-H_2O$ , де  $M$  -  $Na$ ,  $K$ ,  $NH_4$ ,  $Rb$ ,  $Ca$ , визначені температурні і концентраційні межі виділення в тверду фазу вихідних солей і подвійних сполук. В усіх системах поля кристалізації вихідних сульфатів настільки малі, що на гілках їх кристалізації не вдалося одержати експериментальні точки. Найбільшу площу на політермах розчинності систем займають поля виділення подвійних сульфатів.

При дослідженні системи  $Na_2SO_4-Nd_2(SO_4)_3-H_2O$  установлено, що в температурному інтервалі  $50-100^\circ C$  кристалізується одна подвійна сполука складу  $Na_2SO_4 \cdot Nd_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ , яка одержана раніше змішуванням водних розчинів  $Na_2SO_4$  і сульфату неодиму.

Ізотерма розчинності системи  $K_2SO_4-Nd_2(SO_4)_3-H_2O$  при  $50^\circ C$  має гілки кристалізації подвійних сульфатів  $5K_2SO_4 \cdot Nd_2(SO_4)_3$ ;  $3K_2SO_4 \cdot 2Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ ;  $K_2SO_4 \cdot Nd_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ . При  $75$  і  $100^\circ C$  в твердій фазі не виявлена подвійна сіль  $3K_2SO_4 \cdot 2Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ , що свідчить про її нестійкість у водному розчині вище  $50^\circ C$ .

Політерма розчинності системи  $(NH_4)_2SO_4-Nd_2(SO_4)_3-H_2O$  / $50-100^\circ C$ / характеризується трьома полями виділення твердих фаз:  $(NH_4)_2SO_4$ , октагідрату сульфату неодиму і подвійних сполук  $(NH_4)_2SO_4 \cdot Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  при  $50$ ,  $75^\circ C$ ;  $(NH_4)_2SO_4 \cdot Nd_2(SO_4)_3$  при  $100^\circ C$ . Ця система відрізняється від інших систем типу  $M_2SO_4-Nd_2(SO_4)_3-H_2O$  ( $M$  -  $Na$ ,  $K$ ,  $Rb$ ,  $Ca$ ) більш широким полем кристалізації сульфату амонію.

Взаємодія водних розчинів  $Rb_2SO_4$  і  $Nd_2(SO_4)_3$  досліджена як на холоді, так і при нагріванні. Однак літературні дані з гетерогенних рівноваг у системі сульфат рубідію - сульфат неодиму - вода відсутні. При вивченні розчинності водних розчинів сульфатів рубідію та неодиму встановлено, що в інтерва-

лі температур від 50 до 100°C кристалізуються вихідні сульфати і безводна подвійна сіль  $Rb_2SO_4 \cdot Nd_2(SO_4)_3$ , одержана раніш із водних розчинів другими авторами.

Політерма розчинності системи  $Cs_2SO_4 - Nd_2(SO_4)_3 - H_2O$  /50-100°C/ має три поля кристалізації твердих фаз: сульфату цезію,  $Nd_2(SO_4)_3$  і подвійних сполук  $Cs_2SO_4 \cdot Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  при 50, 75°C;  $Cs_2SO_4 \cdot Nd_2(SO_4)_3$  при 100°C.

Синтез і фізико-хімічні властивості подвійних сульфатів лужних металів, амонію та неодиму

Всі подвійні сполуки, виявлені в системах  $M_2SO_4 - Nd_2(SO_4)_3 - H_2O$  (M - Na, K,  $NH_4$ , Rb, Cs) при 50-100°C, синтезовані. Їх індивідуальність підтверджена хімічним, комплексним термічним та мікрофотографічним методами аналізу.

Оскільки подвійні сульфати натрію, калію та неодиму, а також октагідрати  $M_2SO_4 \cdot Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  (M -  $NH_4$ , Cs) описані раніше, вивчалися фізико-хімічні властивості тільки безводних подвійних солей  $M_2SO_4 \cdot Nd_2(SO_4)_3$  (M -  $NH_4$ , Rb, Cs).

Амоній-неодимовий сульфат  $(NH_4)_2SO_4 \cdot Nd_2(SO_4)_3$  - ізометричні анізотропні кристали з показниками заломлення  $n_g = 1,655$ ;  $n_p = 1,612$ . Ця подвійна сполука зазнає несоротне поліморфне перетворення при 140, 212 та 310°C і розпадається на компоненти в інтервалі температур 515-630°C з одночасним розкладанням сульфату амонію.

Кристали рубідій- і цезій-неодимових сульфатів - зрізані гексагональні дівіраміди. Їх показники заломлення:  $n_g = 1,664$  і  $n_p = 1,655$  для  $Rb_2SO_4 \cdot Nd_2(SO_4)_3$ ;  $n_g = 1,660$  і  $n_p = 1,645$  для  $Cs_2SO_4 \cdot Nd_2(SO_4)_3$ . Обидві подвійні сполуки термічно стійкі у досліджену температурну інтервалі 20-900°C і мають оборотні поліморфні переходи при 267°C у  $Rb_2SO_4 \cdot Nd_2(SO_4)_3$  та при 248°C у  $Cs_2SO_4 \cdot Nd_2(SO_4)_3$ .

Подвійні сульфати  $\text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$  і  $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$  досліджені методом рентгеноструктурного аналізу. Установлено, що кристали  $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$  ізоструктурні  $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$  і кристалізуються в орторомбічній сингонії, пр. гр.  $\text{Pnna}$ , параметри елементарної комірки:  $a = 9,501(2) \text{ \AA}$ ;  $b = 14,028(3) \text{ \AA}$ ;  $c = 5,425(1) \text{ \AA}$ ;  $V = 723,06 \text{ \AA}^3$ . За даними рентгеноструктурного аналізу вперше проведено індицирування подвійного сульфату  $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ . У випадку рубідій-неодимового сульфату  $\text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$  спостерігається двійникування.

ІЧ спектроскопічні дослідження показали, що в області коливань сульфат-іону спектральна картина подвійних сульфатів  $\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$  стає простішою, ніж у  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ . Це пов'язано з підвищенням симетрії іона  $\text{SO}_4^{2-}$  в кристалічній ґратці подвійного сульфату. На спектрі подвійної солі  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$  в області коливань іона амонію з'являється нова смуга при  $3250 \text{ см}^{-1} / \sqrt{3}$  і зміщуються коливальні частоти  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  на  $20 \text{ см}^{-1}$ , що свідчить про утворення в кристалічній ґратці подвійного сульфату іншого типу водневого зв'язку, ніж у сульфаті амонію.

Порівняння літературних і експериментальних даних свідчать про те, що:

подвійна сполука  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ , виділена із водного розчину, більш термічно стійка, ніж продукт дегідратації октагідрату  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  і за властивостями аналогічна сульфату такого ж складу, одержаному у розплаві нітрату амонію;

подвійні сульфати  $\text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$  і  $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ , які кристалізуються при ізотермічному випаровуванні насичених водних розчинів, не ізоструктурні подвійним солям такого ж складу, синтезованим за твердофазною методикою.

Водно-сольові системи хлоридів лужних металів /амонію/ та неодиму

Політерма розчинності системи  $\text{LiCl}-\text{NaCl}_3-\text{H}_2\text{O}$  характеризується двома полями виділення твердих фаз. Одне поле відповідає кристалізації  $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  при  $25-75^\circ\text{C}$  та  $\text{LiCl}$  при  $100^\circ\text{C}$ , друге - шестиводного хлориду неодиму. В точках евтонічного складу із зростанням температури від  $25$  до  $100^\circ\text{C}$  збільшується концентрація  $\text{NaCl}_3$  і зменшується вміст  $\text{LiCl}$ . Отже, висолююча дія хлориду неодиму при підвищенні температури зростає, а хлориду літію - зменшується.

Система  $\text{NaCl}-\text{NaCl}_3-\text{H}_2\text{O}$  - евтонічного типу, але дуже відрізняється від попередньої системи. Майже всю площу на політермічній діаграмі займає поле кристалізації хлориду натрію.

В системах  $\text{KCl}-\text{NaCl}_3-\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NaCl}_3-\text{H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$  хлорид неодиму також виявляє висолюючу дію на хлориди калію та амонію, при  $75$  і  $100^\circ\text{C}$  - в тверду фазу, окрім вихідних солей, виділяються подвійні хлориди  $\text{KCl}\cdot\text{NaCl}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{NH}_4\text{Cl}\cdot\text{NaCl}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

На політермі розчинності системи  $\text{RbCl}-\text{NaCl}_3-\text{H}_2\text{O}$  в температурному інтервалі  $25-100^\circ\text{C}$  визначені концентраційні межі кристалізації хлориду рубідію, гексагідрату хлориду неодиму і подвійної сполуки  $\text{RbCl}\cdot\text{NaCl}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Крім того, при  $100^\circ\text{C}$  в тверду фазу виділяється подвійний хлорид  $3\text{RbCl}\cdot\text{NaCl}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Система  $\text{CsCl}-\text{NaCl}_3-\text{H}_2\text{O}$  характеризується складною взаємодією компонентів /рис. 2/, в результаті якої в твердій фазі кристалізуються вихідні солі, тверді розчини складу

$n\text{CsCl}\cdot m\text{NaCl}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$  /гілка  $\text{B}_2\text{E}_1$ / і подвійні сполуки:  $2\text{CsCl}\cdot\text{NaCl}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  /гілка  $\text{B}_1\text{C}_1$ /;  $\text{CsCl}\cdot\text{NaCl}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  при  $50-100^\circ\text{C}$  /поле  $\text{E}_1\text{C}_2-\text{E}_2\text{C}_3-\text{E}_3\text{C}_4$ /;  $3\text{CsCl}\cdot\text{NaCl}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$  при  $75$ ,  $100^\circ\text{C}$  /поле  $\text{B}_3\text{E}_2-\text{B}_4\text{E}_3$ /. Промені Скрейнемакерсу, побудовані для рідких і твердих фаз гілки  $\text{B}_2\text{E}_1$ , не перетинаються. Це

овідчить про іонування в цій області обмеженого ряду твердих розчинів  $n\text{CsCl} \cdot m\text{NaCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

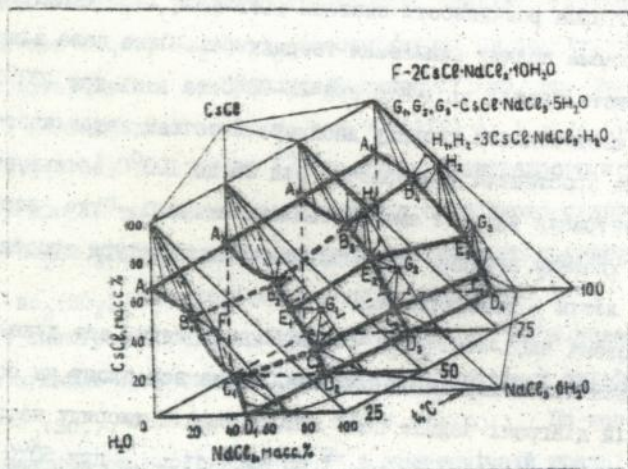


Рис. 2. Політерма розчинності системи  $\text{CsCl}-\text{NaCl}_3-\text{H}_2\text{O}$

Синтез і фізико-хімічні властивості подвійних хлоридів лужних металів, амонію і неодиму

Подвійні хлориди калію, амонію, рубідію, цезію та неодиму синтезовані при ізотермічному випаровуванні насичених водних розчинів в межах їх гілок кристалізації і ідентифіковані хімічним, мікрофотографічним та кристалооптичним /табл. I/ методами. Вміст води у кристалогідратах додатково перевірявся за даними термічного аналізу.

Індивідуальність подвійних хлоридів підтверджена також рентгенофазовими дослідженнями, які показали, що структурний тип подвійних солей, що кристалізуються в широкому температурному інтервалі, не залежить від температури синтезу.

За характером термічного розкладання подвійні хлориди лужних металів, амонію і неодиму можна розділити на дві гру-

Таблиця I

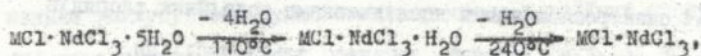
Кристаллооптичні характеристики подвійних  
хлоридів калію, амонію, рубідію, цезію і неодиму

| Сполука                           | Кристалічна форма   | Показник заломлення |       |
|-----------------------------------|---|---------------------|-------|
|                                   |   | $N_g$               | $N_D$ |
| $KCl \cdot NdCl_3 \cdot 5H_2O$    | кутасті кристали без чітко виражених граней                 | 1,642               | 1,600 |
| $NH_4Cl \cdot NdCl_3 \cdot 5H_2O$ | кутасті кристали без чітко виражених граней                 | 1,640               | 1,615 |
| $RbCl \cdot NdCl_3 \cdot 5H_2O$   | тетрагональні призми  | 1,640               | 1,605 |
| $3RbCl \cdot NdCl_3 \cdot 2H_2O$  | гексагональні призми  | 1,605               | 1,595 |
| $2CsCl \cdot NdCl_3 \cdot 10H_2O$ | видовжено-пластинчасті та пластинчасто-ізометричні кристали | 1,555               | 1,540 |
| $CsCl \cdot NdCl_3 \cdot 5H_2O$   | тетрагональні призми  | 1,646               | 1,610 |
| $3CsCl \cdot NdCl_3 \cdot H_2O$   | ромбічні призми   | 1,615               | 1,605 |

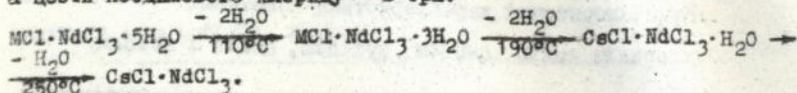
ни. До першої групи відносяться пентагідрати подвійних хлоридів складу  $MCl \cdot NdCl_3 \cdot 5H_2O$  (M - K,  $NH_4$ , Rb, Cs), до другої - подвійні сполуки рубідію, цезію і неодиму з високим вмістом лужного металу:  $3RbCl \cdot NdCl_3 \cdot 2H_2O$ ;  $3CsCl \cdot NdCl_3 \cdot H_2O$  і  $2CsCl \cdot NdCl_3 \cdot 10H_2O$ .

Термічний розклад подвійних хлоридів, що належать до першої групи, складається з трьох послідовних процесів: ступінчастої дегідратації, розкладення безводної солі на компоненти, утворення оксихлориду неодиму.

Дегідратація подвійних хлоридів  $MCl \cdot NdCl_3 \cdot 5H_2O$  (M - K,  $NH_4$ , Rb) проходить у дві стадії:



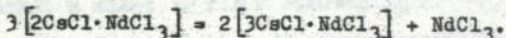
а цезій-неодимового хлориду - в три:



Подальше нагрівання обезвожених солей  $\text{MCl} \cdot \text{NdCl}_3$  (M - K,  $\text{NH}_4$ , Rb, Cs) приводить до їх твердофазного розкладу і утворення  $\text{NdOCl}$ .

Подвійні хлориди другої групи  $3\text{RbCl} \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{CsCl} \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  і  $3\text{CsCl} \cdot \text{NdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  дегідратують в одну ступінь. Безводні подвійні сполуки складу  $3\text{MCl} \cdot \text{NdCl}_3$  (M - Rb, Cs) зазнають необоротні і оборотні фазові перетворення і вище  $700^\circ\text{C}$  розкладаються на компоненти з одночасним утворенням оксисолі  $\text{NdOCl}$ .

Термічне розкладання подвійного хлориду  $2\text{CsCl} \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  має найбільш складний характер. На його кривій ДТА у вивченому температурному інтервалі виявлено шість ендотермічних ефектів при 40, 110, 280, 390, 480 і  $750^\circ\text{C}$ . Перший термоэффект пов'язаний із оборотним поліморфним перетворенням кристалогідрату  $2\text{CsCl} \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , другий - із одноступінчастю дегідратацією. Обезвожена подвійна сіль  $2\text{CsCl} \cdot \text{NdCl}_3$  при  $280^\circ\text{C}$  розкладається по схемі:



Ендоефект при  $390^\circ\text{C}$  відповідає оборотному фазовому перетворенню подвійної сполуки  $3\text{CsCl} \cdot \text{NdCl}_3$ . Хлорид неодиму, який виділився в результаті розкладу  $2\text{CsCl} \cdot \text{NdCl}_3$ , перетворюється при  $480^\circ\text{C}$  в оксихлорид. Останній термоэффект  $/750^\circ\text{C}/$  пов'язаний з твердофазним розкладанням подвійного хлориду  $3\text{CsCl} \cdot \text{NdCl}_3$  на компоненти з одночасним утворенням  $\text{NdOCl}$ .

ІЧ спектроскопічними дослідженнями подвійних хлоридів  $\text{MCl} \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (M - K,  $\text{NH}_4$ , Rb, Cs),  $3\text{RbCl} \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CsCl} \cdot \text{NdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  і  $2\text{CsCl} \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  установлено, що частоти

коливань в них не збігаються, а змінюються при переході від однієї сполуки до другої. Це приводить до висновку про те, що молекули води знаходяться у зв'язаному стані і що на її коливальний рух впливає природа катіону лужного металу, склад комплексу та його кристалічна структура.

#### ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Літературні дані свідчать про те, що взаємодія сульфатів лужних металів, амонію та неодиму в водних розчинах досліджена більш повно, ніж аналогічних хлоридів. Вивчення систем  $MCl-NdCl_3-H_2O$  і  $M_2SO_4-Nd_2(SO_4)_3-H_2O$  методом ізотермічної розчинності проводилось переважно при  $25^\circ C$ . Розширення температурного інтервалу дослідження від 25 до  $100^\circ C$  дозволило визначити температурні і концентраційні межі кристалізації на тільки вихідних та одержаних раніше подвійних солей, але й нових складних сполук, як безводних, так і гідратованих.

Дані по подвійним сульфатам /хлоридам/ лужних металів, амонію та неодиму, які кристалізуються із водних розчинів при 25, 50, 75 і  $100^\circ C$ , наведені в табл. 2, із якої видно, що кількість подвійних сполук та їх склад залежать від температури, природи одновалентного катіону і аніону солі.

В хлоридних системах  $MCl-NdCl_3-H_2O$  ( $M - Li, Na, K, NH_4, Rb, Cs$ ) із збільшенням радіусу лужного металу і підвищенням температури зростає кількість кристалогідратів подвійних хлоридів, які кристалізуються в твердій фазі.

В сульфатних системах  $M_2SO_4-Nd_2(SO_4)_3-H_2O$  ( $M - Li, Na, K, NH_4, Rb, Cs$ ) спостерігається інша закономірність. Із збільшенням радіусу іону лужного металу число подвійних сполук, які утворюються в водних розчинах, зростає /від  $Li^+$  до  $K^+$ /, а потім різко зменшується і далі не змінюється /від  $NH_4^+$  до

Таблиця 2

Подвійні сульфати та хлориди лужних металів  
/амонію/ та неодиму, синтезовані з водних  
розчинів при 25-100°C

| $M^{+//A}^{n+}$ | Температура, °C |    |    |     | $Nd^{3+//A}^{n-}$ |
|-----------------|-----------------|----|----|-----|-------------------|
|                 | 25              | 50 | 75 | 100 |                   |

## Склад подвійних сульфатів

|                |          |         |       |       |                |
|----------------|----------|---------|-------|-------|----------------|
| $Li_2SO_4$     | -        | -       | -     | -     | $Nd_2(SO_4)_3$ |
| $Na_2SO_4$     | I-I-2*   | I-I-2   | I-I-2 | I-I-2 | Тех саме       |
| $K_2SO_4$      | { 5-I*   | { 5-I   | 5-I   | 5-I   | - " -          |
|                | { 3-2-8* | { 3-2-8 | I-I-2 | I-I-2 |                |
|                | { I-I-2* | { I-I-2 |       |       |                |
| $(NH_4)_2SO_4$ | I-I-8*   | I-I-8   | I-I-8 | I-I   | - " -          |
| $Rb_2SO_4$     | I-I-8*   | I-I     | I-I   | I-I   | - " -          |
| $Cs_2SO_4$     | I-I-8*   | I-I-8   | I-I-8 | I-I   | - " -          |

## Склад подвійних хлоридів

|          |        |       |         |         |          |
|----------|--------|-------|---------|---------|----------|
| $LiCl$   | -      | -     | -       | -       | $NaCl_2$ |
| $NaCl$   | -*     | -     | -       | -       | Тех саме |
| $KCl$    | -*     | -     | I-I-5   | I-I-5   | - " -    |
| $NH_4Cl$ | -*     | -     | I-I-5   | I-I-5   | - " -    |
| $RbCl$   | I-I-5  | I-I-5 | I-I-5   | { 3-I-2 | - " -    |
|          |        |       |         | { I-I-5 |          |
| $CsCl$   | 2-I-10 | I-I-5 | { 3-I-1 | { 3-I-1 | - " -    |
|          |        |       | { I-I-5 | { I-I-5 |          |

\* - літературні дані.

Перша цифра у складі сполуки позначає число молекул солі лужного металу /амонію/, друга - число молекул солі неодиму, третя - число молекул води.

$\text{Cs}^+$ /. Збільшення радіусу одновалентного катіону впливає також на кількість молекул води у кристалогідратах подвійних сульфатів складу  $\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ : для  $\text{M} - \text{Na}$ ,  $\text{K}$  характерне утворення дигідратів, для  $\text{M} - \text{NH}_4$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$  - октагідратів. При підвищенні температури дослідження до  $100^\circ\text{C}$  замість октагідратів в твердій фазі кристалізуються безводні подвійні сульфати  $\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Для евтонічних розчинів систем, в яких подвійні сполуки не утворюються, розраховані показники ступеню всолювання та висолювання солей. Встановлено, що в водних розчинах сульфатів літію і неодиму з підвищенням температури підсилюється процес всолювання  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ , а висолювання солей у системах  $\text{MCl}-\text{NaCl}_3-\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} - \text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{NH}_4$ ) визначається природою катіону лужного металу.

Аналіз літературних даних і одержаних результатів показує, що і сульфати, і хлориди лужних металів та неодиму в розплавах утворюють більшу кількість подвійних сполук, ніж в насичених розчинах. Це пояснюється тим, що в розчинах молекули води утворюють досить сильні зв'язки не тільки з іонами, а й поміж собою, що перешкоджає утворенню зв'язків поміж комплексотворювачем та лігандами.

Молекули води впливають і на будову подвійної сполуки, яка кристалізується з водного розчину. Так подвійні сульфати  $\text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$  і  $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ , одержані ізотермічним випаровуванням водного розчину, не ізоструктурні сполукам такого ж складу, синтезованим по твердофазній методиці.

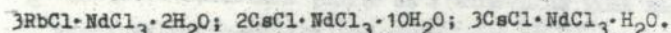
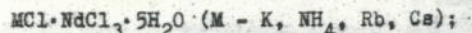
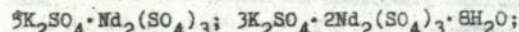
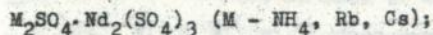
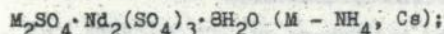
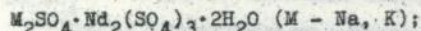
Всі виявлені в системах  $\text{MCl}-\text{NaCl}_3-\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} - \text{K}$ ,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ ) подвійні хлориди одержані в кристалічному вигляді і ідентифіковані різними методами аналізу. Через відсутність даних рентгеноструктурного аналізу неможливо однозначно ви-

значити будову синтезованих сполук. Проте результати ІЧ спектроскопічних, комплексних термічних і рентгенофазових досліджень, а також високі значення координаційного числа іону  $\text{Nd}^{3+}$  дають можливість віднести ці подвійні хлориди до комплексних сполук.

#### ВИСНОВКИ

1. Вперше методом ізотермічної розчинності досліджені фазові рівноваги в І2 системах:  $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Nd}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$  при 25, 50, 75 і  $100^\circ\text{C}$ ;  $\text{M}_2\text{SO}_4\text{-Nd}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$  (M - Na, K,  $\text{NH}_4$ , Rb, Cs) при 50, 75 і  $100^\circ\text{C}$ ;  $\text{MCl-NdCl}_3\text{-H}_2\text{O}$  (M - Li, Rb, Cs) при 25, 50, 75 і  $100^\circ\text{C}$ ;  $\text{MCl-NdCl}_3\text{-H}_2\text{O}$  (M - Na, K,  $\text{NH}_4$ ) при 50, 75 і  $100^\circ\text{C}$ . На основі 40 ізотерм побудовані політерм фазових діаграм розчинності.

2. На підставі вивчення фазових рівноваг визначені температурні і концентраційні межі кристалізації вихідних солей та подвійних сполук:



Здійснено синтез всіх виявлених подвійних солей.

3. Установлено, що кількість і склад подвійних сполук, які утворюються в системах  $\text{M}_2\text{SO}_4\text{-Nd}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$  і  $\text{MCl-NdCl}_3\text{-H}_2\text{O}$  (M - Li, Na, K,  $\text{NH}_4$ , Rb, Cs) залежить від температури дослідження, природи катіону лужного металу і аніону солі.

4. Вперше виділені із водних розчинів подвійні солі

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_2$  і  $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ . Вивчені фізико-хімічні властивості подвійних сульфатів  $\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$  (М -  $\text{NH}_4$ , Rb, Cs), які кристалізуються із насичених водних розчинів. Установлено, що  $\text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$  і  $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$  не ізоструктурні сполукам такого ж складу, які одержані твердофазним способом. Для кристалів цезій-неодимового сульфату  $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$  визначені сингонія, просторова група і параметри елементарної комірки.

5. Одержані в кристалічному вигляді сім нових подвійних хлоридів:  $\text{KCl} \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{RbCl} \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $3\text{RbCl} \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $2\text{CsCl} \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CsCl} \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $3\text{CsCl} \cdot \text{NdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , які ідентифіковані хімічним, кристалооптичним, мікрофотографічним, рентгенофазовим, комплексним термічним і ІЧ спектроскопічним методами аналізу. Установлені температурні інтервали їх кристалізації, термічна стійкість, характер процесів дегідратації та фазових перетворень. Пентагідрати подвійних хлоридів  $\text{MCl} \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (М - K,  $\text{NH}_4$ , Rb, Cs) дегідратують ступінчасто.

6. Установлено взаємний вплив катіонів  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  і  $\text{Nd}^{3+}$  на процеси всолування і висолування; розраховані показники ступеню висолування /всолування/ солей, показана їх залежність від аніону солі, температури і радіусу катіону.

7. На основі експериментальних і літературних даних проведено обговорення можливості комплексотворення у водних розчинах і розплавах, які містять сульфати, хлориди лужних металів і неодиму.

8. Подвійні безводні сульфати амонію, рубідію, цезію та неодиму складу  $\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$  як активатори збільшують світловіддачу газорозрядних ламп на 5-7%.

9. Сдержані дані по розчинності у водно-солевих системах визначають умови кристалізації подвійних сульфатів і хлоридів; вони доповнюють існуючі знання по фазових рівновагах, необхідні як основа для технології переробки мінеральної сировини, яка містить лужні, рідкісноземельні та інші елементи.

Основні положення дисертації опубліковані в роботах:

1. Бунякина Н.В., Стороженко Д.А., Кость Л.Л., Шевчук В.Г. Політерми розчинності систем  $LiA - NaA - H_2O$  ( $A - Cl, SO_4$ ) // Журн. неорган. хімії. - 1988. - Т. 33, вип. 2. - С. 506-509.
2. Шевчук В.Г., Стороженко Д.А., Бунякина Н.В. Розчинність в системах  $NaA - NaA - H_2O$  ( $A - Cl, SO_4$ ) при 50, 75 и  $100^\circ C$  // Журн. неорган. хімії. - 1988. - Т. 33, вип. 4. - С. 1063-1064.
3. Бунякина Н.В., Сарсембаев З.Н., Стороженко Д.А., Шевчук В.Г. Системи  $M_2SO_4 - Na_2(SO_4)_3 - H_2O$  ( $M - Rb, Cs$ ) при  $50-100^\circ C$  // Журн. неорган. хімії. - 1989. - Т. 34, вип. 6. - С. 1623-1625.
4. Бунякина Н.В., Стороженко Д.А., Шевчук В.Г. Фазові рівноваги в системах  $M_2SO_4 - Na_2(SO_4)_3 - H_2O$  ( $M - K, NH_4$ ) при  $50-100^\circ C$  // Журн. неорган. хімії. - 1990. - Т. 35, вип. 4. - С. 1016-1019.
5. Бунякина Н.В., Стороженко Д.А., Сьсько Ю.В., Шевчук В.Г. Системи  $MCl - NaCl_3 - H_2O$  ( $M - K, NH_4$ ) при  $50-100^\circ C$  // Журн. неорган. хімії. - 1991. - Т. 36, вип. 4. - С. 1078-1081.
6. Бунякина Н.В., Стороженко Д.А., Сененко Н.Б., Шевчук В.Г. Тверді фази в системі  $RbCl - NaCl_3 - H_2O$  // Журн. неорган. хімії. - 1991. - Т. 36, вип. 5. - С. 1325-1327.

7. Буякина Н.В., Стороженко Д.А., Суров Ю.Н. Двойные сульфаты  $M_2SO_4 \cdot Nd_2(SO_4)_3$  (M-NH<sub>4</sub>, K, Cs) // Журн. неорган. химии. - 1991. - Т. 36, вып. II. - С. 2762-2765.
8. Буякина Н.В., Стороженко Д.А., Шевчук В.Г. Взаимодействие хлоридов цезия и неодима в водных растворах при 25-100°C // Журн. неорган. химии. - 1992. - Т. 37, вып. 9. - С. 2132-2136.
9. А. о. 1524415 СССР, МКИ<sup>4</sup> С 03 С 8/02. Стеклокристаллическая эмаль / Н.В. Буякина, Д.А. Стороженко, И.А. Еськов, Л.Л. Кость. - № 4404544; Заявлено 6.04.88; ДСП.
10. Буякина Н.В. Растворимость в водных системах сульфатных /хлоридных/ солей щелочных металлов, аммония и неодима при 25-100°C // Материалы УП конф. молодых ученых УДН им. П. Лумумбы. - М., 1984. - Ч. I. - С. 166-168. - Деп. ВИНТИ 12.07.84, № 5036-84.
11. Стороженко Д.А., Ширай Ю.В., Буякина Н.В. Физико-химическое исследование хлоридов щелочных металлов с лантаном и неодимом // Тез. докл. XII Укр. респ. конф. по неорган. химии. - Симферополь, 1989. - Т. I. - С. 64.
12. Буякина Н.В., Стороженко Д.А. Синтез, физико-химические свойства и структура паяного сульфата  $CsNd(SO_4)_2$  // Тез. докл. XIII Укр. конф. по неорган. химии. - Ужгород, 1992. - Ч. I. - С. 51.

*Handwritten signature*

Bunyakina N.V. Properties of double sulphates and chlorides of alkaline metals (ammonium) and neodimium, which were synthesized from aqueous solutions under 25-100°C.

Thesis for Candidate's degree of chemical sciences, speciality 02.00.01 - inorganic chemistry, Donetsk State University, Donetsk, 1994.

19 research works and 1 author's licence are defended, which keep results of analysis of disolubility in systems

$M_2SO_4-Nd_2(SO_4)_3-H_2O$ ,  $MCl-NdCl_3-H_2O$  (M - Li, Na, K,  $NH_4$ , Rb, Cs) under 25-100°C and of properties of double sulphates (chlorides), which were exposed in these systems. It was determined, that quantity and composition of double compounds depend on temperature, nature of univalent cation and anion of salt. Work's results were introduced into the production of gas-discharged lamps.

Ключові слова: водно-сольові системи, подвійні сполуки.

Бунякина Н.В. Свойства двойных сульфатов и хлоридов щелочных металлов /аммония/ и неодима, синтезированных из водных растворов при 25-100°C.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия, Донецкий гос. ун-т, Донецк, 1994.

Защищается 19 научных работ и 1 авторское свидетельство, которые содержат результаты исследования растворимости в системах  $M_2SO_4-Nd_2(SO_4)_3-H_2O$ ,  $MCl-NdCl_3-H_2O$  (M - Li, Na, K,  $NH_4$ , Rb, Cs) при 25-100°C и свойств двойных сульфатов /хлоридов/, выявленных в этих системах. Установлено, что количество и состав двойных соединений зависит от температуры, природы одновалентного катиона и аниона соли. Осуществлено внедрение результатов работы в производство газоразрядных ламп.

Ключові слова: водно-сольові системи, подвійні сполуки.

Підписано до друку 12. 10. 94р. Формат 60x84 1/16. Папір друкарський.  
Друк плоский. Умови. друк. арк. 1. Замовлення №1100. Тираж 101.  
Безкоштовно. Дільниця оперативного друку статистичного управління  
Полтавської області. м. Полтава, вул. Пушкіна, 103.





AB 31.260