

УДК 544.6 / 621.039.542.4

## СПЕКТРОСКОПІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАСТИГЛИХ СОЛЬОВИХ ПЛАВІВ СИСТЕМ NaCl–KCl–LnF<sub>3</sub> (Ln = La–Lu)

**В. Ф. Зінченко\*, О. Г. Єрємін, Г. В. Вольчак, І. В. Стоянова**

*Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,  
вул. Люстдорфська дорога, 86, 65080 Одеса, Україна  
e-mail: vfzinchenko@ukr.net*

Сольові плави, що утворюються після застигання розчинів фторидів лантанідів, LnF<sub>3</sub> (Ln = La–Lu) у розплаві NaCl–KCl можуть бути ефективними системами з квантовими точками. Проведено прогнозування розчинності LnF<sub>3</sub> у сольовому розплаві при 700 °С (973 К). Значення  $\Delta G^{973}$  обмінних реакцій лежать у межах 150–240 кДж/моль. За допомогою рівняння Вант-Гоффа  $R \ln K_x = -\Delta G^{973}$  розраховано значення  $K_x$  та оцінено величину розчинності, яка становить 0,02–0,25 % мол. і сягає найбільших значень для LaF<sub>3</sub>, NdF<sub>3</sub> та TbF<sub>3</sub>. Приготовлені експериментальні зразки плавів мають характерне для вихідних фторидів лантанідів забарвлення (PrF<sub>3</sub>, NdF<sub>3</sub>, SmF<sub>3</sub>, DyF<sub>3</sub>, HoF<sub>3</sub>, ErF<sub>3</sub>, TmF<sub>3</sub>) або є безбарвними (LaF<sub>3</sub>, CeF<sub>3</sub>, GdF<sub>3</sub>, TbF<sub>3</sub>, YbF<sub>3</sub>, LuF<sub>3</sub>), що є прямим підтвердженням розчинності. Плави досліджено методами електронної спектроскопії дифузного відбиття (ДВ) (у діапазоні 0,2–2,5 мкм) та ІЧ спектроскопії пропускання (у діапазоні 4 000–200 см<sup>-1</sup>).

Спектри ДВ застиглих плавів загалом подібні для таких вихідних сполук LnF<sub>3</sub> та нерозчинних залишків сольових систем за положенням смуг поглинання  $4f-4f$  електронних переходів у іонах Ln<sup>3+</sup>, проте відрізняються суттєво нижчою інтенсивністю. Цей факт є відображенням значно меншого вмісту іонів Ln<sup>3+</sup> у застиглому сольовому плаві порівняно з LnF<sub>3</sub>. Неочікуваною виявилася значна відмінність у інтенсивності смуг поглинання вихідних сполук LnF<sub>3</sub> й нерозчинних залишків (від 2 до 20 разів). ІЧ спектри сольових плавів та нерозчинних залишків також відрізняються одне від одного. Так, на перших чітко виявляються смуги (піки або плечі) поглинання решіткових коливань основи (NaCl та KCl). На певних ділянках простежуються характерні для наноструктурованих систем осциляції. У ряді від La до Lu поступово виявляються піки, властиві оксидним фазам (оксидам та оксофторидам), що є ознакою процесів гідролізу.

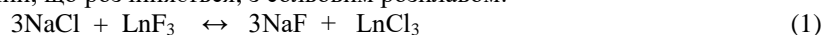
*Ключові слова:* сольовий розплав, фториди лантанідів, розчинність, термодинамічні розрахунки.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6102.394>

### 1. Вступ

Сольові розплави привертають увагу дослідників у зв'язку з можливостями їх практичного застосування як електроліти для середньо- і високотемпературних перетворювачів енергії, електроекстракції та електрорафінування металів, а також середовищ для проведення різних технологічних процесів (синтез речовин, вирощування кристалів, наночастинок тощо) [1–6]. Для всіх зазначених напрямів одним з найважливіших аспектів є розчинність речовин у сольових розплавах.

Системи типу NaCl–LnF<sub>3</sub> (Ln = La ÷ Lu) або KCl–LnF<sub>3</sub> а priori не є квазібінарними, оскільки в них принципово можливі реакції подвійного іонного обміну. Можливість їх перебігу припускають практично всі фахівці в області сольових розплавів. Очевидним підтвердженням цьому слугують продукти взаємодії, що найчастіше виявляються в застиглих сольових розплавах [7]. З нашого погляду, такі реакції не тільки можливі, а й є важливою передумовою розчинності, оскільки завдяки їх перебігу виникають речовини, які мають спільні з розплавом іони (за відомим правилом “подібне в подібному”). Як наслідок, реакції подвійного іонного обміну речовини, що розчиняється, з сольовим розплавом:



розплав тверда речовина розплав

утворюють єдину тетраарну систему LnF<sub>3</sub>–NaF–LnCl<sub>3</sub>–NaCl, в якій уже переважає наявність спільних іонів. Своєю чергою, KCl завдяки своїй значно більшій основності порівняно з NaCl сприяє комплексоутворенню одного з продуктів реакції, а саме LnCl<sub>3</sub>:



Безсумнівно, важливо не тільки прогнозувати загальний рівень розчинності неорганічної сполуки іонної природи в сольовому розплаві та його відповідність в ряду інших сполук, а й провести оцінку самої величини розчинності.

## 2. Матеріали та методика експерименту

Для оцінки розчинності розраховано зміну вільної енергії Гіббса ( $\Delta G^\circ_{r,T}$ ) обмінної реакції за робочої температури ( $T = 973$  К) сольового розплаву за рівнянням:

$$\Delta G^\circ_{r,T} = \Delta H^\circ_{r,T} - T\Delta S^\circ_{r,T} \quad (3)$$

де  $\Delta H^\circ_{r,T}$ ,  $\Delta S^\circ_{r,T}$  – зміна ентальпії та ентропії у реакції (1). Розрахунок проводиться за даними, які взято з книги [8] стандартним способом. Як впливає з розрахунків (табл. 1), для усіх обмінних реакцій  $\Delta G^\circ_{r,T} > 0$ , тобто розчинність усіх поданих у табл. 1 сполук у сольовому розплаві (NaCl–KCl) є обмеженою і дуже низькою. Розрахунок розчинності проводився через константу рівноваги за рівнянням Вант-Гоффа:

$$RT \ln K_x = -\Delta G^\circ_{r,973} \quad (4)$$

Вираз константи рівноваги реакції за рівнянням (1) можна записати так:

$$K_x = \frac{x_{\text{NaF}}^3 \cdot x_{\text{LnCl}_3}}{x_{\text{NaCl}}^3 \cdot x_{\text{LnF}_3}} \quad (5)$$

Якщо вважати, що у рівновазі перебуває індивідуальна тверда речовина LnF<sub>3</sub>, то  $x_{\text{LnF}_3} = 1$ ; у той же час  $x_{\text{NaCl}} \approx 0,5$  за умов, що  $x_{\text{NaF}}(x_{\text{LnCl}_3}) \ll 1$ . З рівняння (1) випливає, що  $x_{\text{NaF}} = 3x_{\text{LnCl}_3}$ , отже, саме  $x_{\text{LnCl}_3}$  визначає розчинність (s) LnF<sub>3</sub> у сольовому розплаві. Звідси можна записати:

$$K_x \approx \frac{(3s)^3 \cdot s}{0,5^3 \cdot 1} = 216s^4 \quad (6)$$

Результати розрахунку наведено у табл. 1 з переведенням значень розчинності (s), виражених у молярних частках, у молярні відсотки ( $s'_x$ ) шляхом множення на 100. У працях, виконаних раніше [9–11], наведено дані про розраховані значення розчинності фторидів лужноземельних металів (MgF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>) PbF<sub>2</sub> і EuF<sub>2</sub> у сольовому розплаві NaCl–KCl, у зіставленні з результатами експерименту виявлено їх задовільний збіг.

Таблиця 1

Результати розрахунку розчинності фторидів лантанідів у сольовому розплаві NaCl–KCl

Table 1

Results of calculating the solubility of lanthanide fluorides in NaCl–KCl saline melts

Рівняння обмінної реакції	$\Delta G^{\circ}_{973,r}$ , кДж/моль	pK <sub>x</sub>	s <sub>x</sub> ', % мол.
LaF <sub>3</sub> + 3NaCl ↔ LaCl <sub>3</sub> + 3NaF	149,8	8,06(7)	0,25
CeF <sub>3</sub> + 3NaCl ↔ CeCl <sub>3</sub> + 3NaF	181,8	9,79	0,093
PrF <sub>3</sub> + 3NaCl ↔ PrCl <sub>3</sub> + 3NaF	194,4	10,47	0,063
NdF <sub>3</sub> + 3NaCl ↔ NdCl <sub>3</sub> + 3NaF	172,6	9,29	0,124
SmF <sub>3</sub> + 3NaCl ↔ SmCl <sub>3</sub> + 3NaF	193,1	10,10	0,069
EuF <sub>3</sub> + 3NaCl ↔ EuCl <sub>3</sub> + 3NaF	182,1	9,81	0,092
GdF <sub>3</sub> + 3NaCl ↔ GdCl <sub>3</sub> + 3NaF	220,7	11,88	0,028
TbF <sub>3</sub> + 3NaCl ↔ TbCl <sub>3</sub> + 3NaF	160,5	8,64	0,18
DyF <sub>3</sub> + 3NaCl ↔ DyCl <sub>3</sub> + 3NaF	231,8	12,48	0,020
HoF <sub>3</sub> + 3NaCl ↔ HoCl <sub>3</sub> + 3NaF	235,6	12,69	0,018
ErF <sub>3</sub> + 3NaCl ↔ ErCl <sub>3</sub> + 3NaF	209,8	11,30	0,039
TmF <sub>3</sub> + 3NaCl ↔ TmCl <sub>3</sub> + 3NaF	202,4	10,90	0,049
YbF <sub>3</sub> + 3NaCl ↔ YbCl <sub>3</sub> + 3NaF	182,4	9,82	0,091
LuF <sub>3</sub> + 3NaCl ↔ LuCl <sub>3</sub> + 3NaF	214,9*	11,57	0,033

\* Розрахунок за приближеним рівнянням.

### 3. Результати досліджень та їх обговорення

Проведено синтез розчинів LnF<sub>3</sub> у розплаві NaCl–KCl. Зразки плавів отримували шляхом змішування порошків заздалегідь синтезованих фторидів лантанідів LnF<sub>3</sub> (Ln = La÷Lu) і плаву сольової системи NaCl–KCl у масовому співвідношенні 1:9. Суміші вміщували в пробірки з кварцового скла висотою близько 10 см і діаметром 1 см, які, своєю чергою, вміщували у реактор з кварцового скла, евакуйовали і заповнювали інертним газом (гелій), а його, далі – у вертикальну (шахтну) піч. Термообробку проводили за температури 700 °С, за якої сольова суміш перебуває у розплавленому стані протягом чотирьох годин. Тоді піч вимикали, а після повного охолодження ампули витягували з неї. У застиглих плавах чітко видно межу розділу між донною частиною (осадам) й верхньою частиною (застиглим розчином–розплавом). Зразки сольових плавів, як і вихідні фториди, мають або біле забарвлення (тобто є безбарвними: LaF<sub>3</sub>, CeF<sub>3</sub>, EuF<sub>3</sub>, GdF<sub>3</sub>, TbF<sub>3</sub>, YbF<sub>3</sub>, LuF<sub>3</sub>), або характерне для LnF<sub>3</sub> забарвлення: PrF<sub>3</sub> – світло-зелене; NdF<sub>3</sub> – бузкове; SmF<sub>3</sub> – світло-жовте; DyF<sub>3</sub> – світло-жовте; HoF<sub>3</sub> – бурувато-помаранчеве; ErF<sub>3</sub> – рожево-бузкове; TmF<sub>3</sub> – жовтувато-зелене. Зовнішній вигляд зразків, особливо характерне забарвлення, є підтвердженням розчинення LnF<sub>3</sub> у сольовому розплаві NaCl–KCl.

Застиглі розчини–розплави й нерозчинні залишки ідентифікували спектроскопічними методами, а саме методами спектроскопії дифузного відбиття (ДВ) та ІЧ спектроскопії пропускання. Спектри ДВ вимірювали за допомогою спектрофотометра Lambda-9 (Perkin-Elmer) у діапазоні 200–2 500 нм як залежності

$$F(R) = f(\lambda) = (1-R)^2 / 2R = k / s, \quad (7)$$

де F(R) – функція Кубелки–Мунка; R – відносне відбиття; k, s – коефіцієнти поглинання й розсіювання, відповідно.

ІЧ спектри записували в координатах T = f(ν̃), де T, ν̃ – пропускання й хвильове число, відповідно, на спектрофотометрі Frontier Perkin-Elmer у діапазоні 4 000–200 см<sup>-1</sup>. Зразки на основі CsI готували за стандартною методикою.

Спектри дифузного відбиття застиглих сольових розчинів–розплавів (верхня частина) подібні до таких для нерозчинних залишків (нижня частина) вихідних фторидів лантанідів за положенням смуг поглинання. Проте вони суттєво відрізняються одне від одного за інтенсивністю  $F(R)$  відповідних смуг. Так, верхня частина сольових плавів значно поступається за цим параметром нижній частині, як це впливає зі спектрів ДВ для зразка системи  $\text{NaCl-KCl-SmF}_3$  (рис. 1). Зі свого боку, інтенсивність смуг поглинання нижньої частини плаву є значно меншою за таку для вихідної речовини, тобто відповідного фториду лантаніду,  $\text{LnF}_3$ . Зрозуміло, що зазначені явища наявні для тих фторидів лантанідів, що мають характерні смуги поглинання  $4f-4f$  електронних переходів у спектрах ДВ. У сполуках  $\text{La}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Gd}$  та  $\text{Lu}$  таких переходів немає, отже, значень  $k \approx 0$  і смуг поглинання теж немає. Проте в області 230–250 нм в усіх сольових плавах простежуються смуги “негативного поглинання” більшої чи меншої інтенсивності (у випадку систем з  $\text{SmF}_3$ , особливо  $\text{EuF}_3$ , на спектрах виявлено по дві смуги такого роду), причому вони є значно більш виразними для верхньої частини плаву. Очевидно, це пов’язано із власною люмінесценцією основи сольового плаву, тобто  $\text{NaCl-KCl}$  з певною модуляцією під впливом розчинного  $\text{LnF}_3$ . Варто зазначити, що у випадку системи  $\text{NaCl-KCl-EuF}_3$  подібне явище є дуже виразним. Натомість характерний для  $\text{EuF}_3$  спектр ДВ у діапазоні 1 800–2 300 нм виявлено (у дуже послабленому за інтенсивністю вигляді) лише для нижньої частини плаву, в той час як у верхньої частини його практично немає. Усереднені для дев’яти систем типу  $\text{NaCl-KCl-LnF}_3$  співвідношення інтенсивностей смуг поглинання для вихідних сполук, нижньої й верхньої частин сольових плавів наведено у табл. 2.

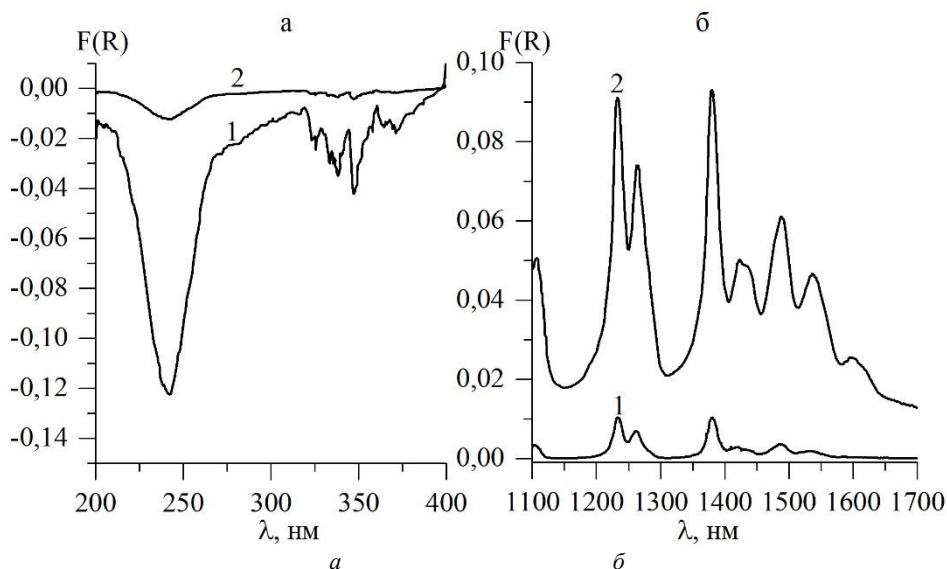


Рис. 1. Спектри дифузного відбиття зразків системи  $\text{NaCl-KCl-SmF}_3$  в УФ (а) та ІЧ (б) діапазонах: 1 – застиглий розчин–розплав; 2 – нерозчинний залишок  $\text{SmF}_3$   
 Fig. 1. Diffuse reflectance spectra of  $\text{NaCl-KCl-SmF}_3$  system specimens in the UV (a) and IR (б) intervals: 1 – solidified solution-melt; 2 – insoluble  $\text{SmF}_3$  residue

Таблиця 2

Співвідношення усереднених значень функції Кубелки–Мунка кристалічних фторидів лантанідів, застиглих сольових розчинів–розплавів та нерозчинних залишків

Table 2

The ratio of the average values of the Kubelka–Munk function of crystalline lanthanide fluorides, solidified saline solution–melts and insoluble residues

LnF <sub>3</sub>	$f_1 = \frac{\overline{F}(R)_{\text{крист.}}}{\overline{F}(R)_{\text{низ}}}$	$f_2 = \frac{\overline{F}(R)_{\text{низ}}}{\overline{F}(R)_{\text{верх}}}$	$f_3 = \frac{\overline{F}(R)_{\text{крист.}}}{\overline{F}(R)_{\text{верх}}}$	$f_4 = 1/s_x$	$f_4/f_3$
PrF <sub>3</sub>	8,00	14,60	117,55	1 075	9,2
NdF <sub>3</sub>	9,69	5,63	54,55	806	14,8
SmF <sub>3</sub>	2,08	15,51	32,26	1 449	44,9
TbF <sub>3</sub>	9,83	9,41	92,5	556	6,0
DyF <sub>3</sub>	19,56	5,61	109,73	5 000	45,6
HoF <sub>3</sub>	3,29	7,45	24,54	5 556	226,4
ErF <sub>3</sub>	5,24	3,62	21,15	2 564	121,2
TmF <sub>3</sub>	8,32	3,87	38,95	2 041	52,4
YbF <sub>3</sub>	15,7	2,09	32,8	1 099	33,5

З рівняння (7) випливає, що величина функції Кубелки–Мунка визначається співвідношенням  $k/s$ , причому саме коефіцієнт поглинання виявляє залежність від довжини хвилі, оскільки він є аналогом коефіцієнта екстинції ( $\epsilon$ ) для полікристалічного матеріалу. За законом Ламберта–Бугера–Бера, для розчину  $\epsilon \sim c$ , де  $c$  – концентрація речовини, що поглинає світло. Аналогічно можна записати для полікристалічного зразка:  $F(R) \sim k \sim x$ , де  $x$  – молярна частка LnF<sub>3</sub> у матриці NaCl–KCl, що не поглинає у досліджуваному спектральному діапазоні. У цьому разі за стандарт має слугувати полікристалічний зразок LnF<sub>3</sub>, що виявляє смуги поглинання, для якого  $x=1$ . Отже, співвідношення  $f_1 = \frac{\overline{F}(R)_{\text{крист.}}}{\overline{F}(R)_1}$  має визначати величину, обернену до молярної частки LnF<sub>3</sub> у матриці. Для більшої адекватності проведено усереднення таких співвідношень для усіх наявних смуг поглинання у спектральних кривих вихідних речовин (LnF<sub>3</sub>, де Ln – Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) та відповідних застиглих сольових плавів. За усереднене значення брали середнє арифметичне співвідношень  $F(R)$  для усіх смуг; значення співвідношень, що суттєво відхилялися від середнього арифметичного, відкидали, а усереднення повторювали.

Позначки  $\overline{F}(R)_{\text{низ}}$  та  $\overline{F}(R)_{\text{верх}}$  належать до нерозчинного залишку та застиглого сольового розчину–розплаву, відповідно. З табл. 2 бачимо, що молярна частка LnF<sub>3</sub> у нерозчинних залишках є значно меншою за таку для вихідних сполук LnF<sub>3</sub> і, своєю чергою, – значно більшою за таку у застиглому плаві, що цілком закономірно.

ІЧ спектри пропускання сольових систем NaCl–KCl–LnF<sub>3</sub> загалом подібні одне до одного, хоча певні відмінності простежуються як у лантанідному ряді, так і між спектрами верхньої й нижньої частин сольового плаву.

Усі вони характеризуються наявністю більш-менш вираженого піка поглинання, властивого коливанням зв'язків Na–Cl, в області 230–260 см<sup>-1</sup> (рис. 2, табл. 3). Достатньо виразними, особливо для нижньої частини плаву, є смуги, що лежать у діапазоні 360–390 см<sup>-1</sup> і які, насамперед, відповідають валентним коливанням зв'язків Ln–F, тобто основи зазначеної частини. Менш виразні смуги або піки поглинання, розташовані в інтервалі між двома зазначеними смугами, очевидно, належать до залишків зв'язків Ln–Cl після кристалізації сольового розплаву. Окремо варто зазначити смуги в області значень  $\tilde{\nu} \approx 470\text{--}520$  см<sup>-1</sup>, які своєю появою у системах NaCl–

KCl–LnF<sub>3</sub> ближче до кінця лантанідного ряду (Er–Lu) зобов’язані, найімовірніше, домішкам оксидних або оксофторидних фаз. Характерним є поступове стирання відмінностей між відносно гладеньким виглядом ІЧ спектрів верхньої й “шерхуватістю” нижньої частин плаву зі зростанням порядкового номера лантаніду. Це є характерною ознакою наростання зазначеного вище процесу гідролізу, що добре узгоджується з даними праці [12]. Решта піків у більш високочастотному діапазоні пов’язана з наявністю сорбційної та кристалізаційної води, а також продуктів її взаємодії з основою досліджуваних систем.

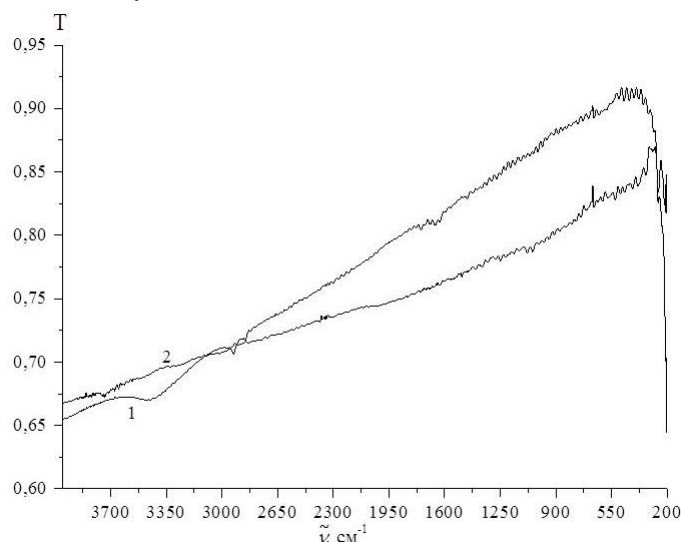


Рис. 2. ІЧ спектри пропускання зразків системи NaCl–KCl–SmF<sub>3</sub>:  
 1 – застиглий розчин–розплав; 2 – нерозчинний залишок SmF<sub>3</sub>  
 Fig. 2. IR transmission spectra of samples of the system NaCl–KCl–SmF<sub>3</sub>:  
 1 – solidified solution-melt; 2 – insoluble SmF<sub>3</sub> residue

Варто також зазначити наявність на ІЧ спектрах систем, особливо верхньої частини плавів у довгохвильовому діапазоні ( $\tilde{\nu} \approx 1\,000\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ ), характерних осциляцій, що нагадують обертові рухи, що накладаються на коливальний спектр. До речі, вони у деяких випадках, зокрема для верхньої частини плавів, стають на перешкоді визначення положення характерних коливальних смуг поглинання.

Значна розбіжність величин  $f_3$  та  $f_4$  (отже, й значення  $f_4 / f_3$ ) може знайти своє пояснення, керуючись базовим рівнянням спектроскопії ДВ, тобто (6). Дійсно, величину  $F(R)$  визначають співвідношенням коефіцієнтів  $k$  та  $s$ . Перший з них є пропорційним молярному коефіцієнту екстинкції і загалом має зменшуватися зі зниженням молярної частки ( $s_x$ ) розчинної речовини, тобто LnF<sub>3</sub>, отже, не може відповідати за спостережувану картину. Загалом за такі розбіжності має відповідати другий коефіцієнт (розсіювання), тобто  $s$ . Справа в тому, що частинки LnF<sub>3</sub> у вихідній речовині перебувають у тісному сусідстві один до одного з межею поділу кристал LnF<sub>3</sub>–повітря. Загальновідомо, що коефіцієнт розсіювання будь-якої дисперсної системи зростає пропорційно різниці показників заломлення  $n_2\text{--}n_1$ . Отже, у випадку порошку LnF<sub>3</sub>:  $s_1\text{--}n_2\text{--}1 \approx 1,6\text{--}1 \approx 0,6$ .

Таблиця 3

Положення смуг поглинання на ІЧ спектрах плавів систем  
NaCl–KCl–LnF<sub>3</sub> (чисельник – застиглий розчин–розплав; знаменник – нерозчинний залишок)

Table 3

The position of the absorption bands on the IR spectra of the melts of NaCl–KCl–LnF<sub>3</sub> systems  
(numerator – solidified solution–melt; denominator – insoluble residue)

LnF <sub>3</sub>	Положення смуг поглинання, хвильове число, см <sup>-1</sup> [18]						
	$\tilde{\nu}_{\text{Ln-O}}$	$\tilde{\nu}_{1, \text{Ln-F}}$	$\tilde{\nu}_{2, \text{Ln-F}}$	$\tilde{\nu}_{3, \text{Ln-F}}$	$\tilde{\nu}_{\text{Na-Cl}}$	$\tilde{\nu}_{\text{Ln-Cl}}$	$\tilde{\nu}_{\text{K-Cl}}$
LaF <sub>3</sub>		358 / 357	330 /	/ 279	254* / 254		209 / 209
CeF <sub>3</sub>			/ 333	308 / 280	254* / 249		207 /
PrF <sub>3</sub>			313 / 353	/ 289	249 / 256		207 / 205
NdF <sub>3</sub>		/ 367		298 / 284	249* / 244		/ 205
SmF <sub>3</sub>			/ 333	281 / 291	252 / 254		205 / 213
EuF <sub>3</sub>		/ 371	320 /	284* / 262	248 / 238		208 / 211
GdF <sub>3</sub>		/ 387	/ 332	297* / 294	249 / 255*		205 / 208
TbF <sub>3</sub>		/ 389	329 /	295* / 286*	257 / 257		208 / 211
DyF <sub>3</sub>		393 / 396	318 /	/ 292	255 / 254	234 / 234*	207 / 210
HoF <sub>3</sub>		/ 386	335 / 332	/ 286*	251 / 257	/ 234	207 / 206
ErF <sub>3</sub>	501 / 502	361 / 360		320 / 295	252* / 254	/ 232	208 / 211
TmF <sub>3</sub>	509 / 526	361 /	333 / 309	284* /	255 / 257		207 / 210
YbF <sub>3</sub>	509 / 518	365 / 365	318 / 300	294 /	254 / 255		206 / 205
LuF <sub>3</sub>	511 / 510	387 / 387		286 / 283	257 / 257	/ 231*	203 / 207

\* Перегин, невиразний екстремум.

Для сольового плаву межею поділу є кристал LnF<sub>3</sub>–сольовий плав. Таким способом  $s_2 \sim 1,6-1,53 \approx 0,07$ , отже, різниця у майже десять разів є нижчою. Крім того, через значно менші розміри часток LnF<sub>3</sub> у сольовому плаві та більші відстані між ними коефіцієнт розсіювання зменшується ще сильніше; дійсно, за законом Релея маємо:

$$s \sim \left[ \frac{(n_2^2 - n_1^2)}{(n_2^2 + 2n_1^2)} \right]^2 \approx 9,2 \cdot 10^{-4}, \quad (8)$$

тобто у 650 разів більше, ніж у порошку кристалічної речовини LnF<sub>3</sub>.

Ще одним фактором, який може суттєво впливати на коефіцієнт поглинання, є можливість зростання реального (порівняно з розрахунковим) вмісту розчинної речовини у сольовому плаві через згадуване раніше явище комплексоутворення, яке наразі не взято до уваги через відсутність відповідних термодинамічних даних.

Що стосується нижньої частини плаву, різниця значень  $F(R)$  для неї та вихідного LnF<sub>3</sub> тут не є настільки значною, що пояснено просочуванням нерозчинного залишку сольовим розтопом; після кристалізації системи нижня частина плаву перетворюється на своєрідний конгломерат нерозчиненого осаду й застиглому розплаву з мікрочастинками.

Стосовно ІЧ спектрів пропускання варто зазначити, що вони чітко відображують зміну характеру смуг поглинання за переходу від застиглому розчину–розтопу до нерозчинного залишку. Звичайно, значно більший вміст LnF<sub>3</sub> в останньому надає смугам поглинання зв'язків Ln–F більшої виразності і чіткості; натомість переважаючий вміст NaCl–KCl у верхній частині плаву робить більш виразною смугу поглинання саме зв'язків Na–Cl і, частково, K–Cl.

Оскільки, як зазначено вище, здатність фторидів лантанідів, особливо у тонкодисперсному стані, до пірогідролізу зростає за переходу до лантанідів ближче до кінця лантанідного ряду, вона відображається зростанням кількості й виразності смуг поглинання зв'язків Ln–O у застиглому сольовому плаві.

#### 4. Висновки

Розраховано з термодинамічних даних обмінних реакцій між  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} \div \text{Lu}$ ) та компонентом сольового розплаву  $\text{NaCl-KCl}$  значення розчинності фторидів лантанідів, які лежать у межах  $0,018 \div 0,25$  % мол. і виявляють немонотонну залежність від порядкового номера  $\text{Ln}$ . Розчинення деяких  $\text{LnF}_3$  у сольовому розплаві виявлено за характерним забарвленням відповідних застиглих плавів.

Сpektри дифузного відбиття у видимому та близькому ІЧ діапазонах спектра загалом є подібними за положенням смуг до таких для вихідних сполук і нерозчинних залишків, проте значно (у десятки й більше разів) поступаються ним за інтенсивністю (значенням  $F(R)$ ). В УФ діапазоні спектра простежуються провали  $F(R)$  в область негативних значень, що пояснено люмінесценцією основи ( $\text{NaCl-KCl}$ ) та розчинних сполук. Дисбаланс між усередненими значеннями  $F(R)$  та розрахованим вмістом  $\text{LnF}_3$  пояснюють значною різницею коефіцієнта розсіювання у різних частинах плаву.

ІЧ спектри пропускання застиглих розчинів-розплавів містять дуже виразну смугу в діапазоні  $250-260 \text{ cm}^{-1}$ , що належить валентним коливанням зв'язків  $\text{Na-Cl}$ , і менш виразну – у діапазоні  $206-210 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{K-Cl}$ ). Натомість в ІЧ спектрах нерозчинних залишків, крім зазначених вище смуг  $\text{NaCl}$  та  $\text{KCl}$ , наявні більш виразні смуги в діапазоні  $360-390$  та  $500-520 \text{ cm}^{-1}$ , що відповідають валентним коливанням зв'язків  $\text{Ln-F}$  та  $\text{Ln-O}$ , відповідно (останні є характерними для фторидів лантанідів кінця ряду і відображують термогідроліз сполук).

1. *Delimarsky Yu. K., Barchuk L. P.* Applied chemistry of ionic melts. Kyiv: Naukova Dumka, 1988. 192 p. (in Russian).
2. *Belyaev I. N., Evstifeev E. N.* Ionic melts as a medium for the synthesis of inorganic substances. B: Ionic melts. Kyiv: Naukova Dumka, 1975. Iss. 3. P. 153–166 (in Russian).
3. *Belyaev I. N., Lupeyko G. G., Nalbandyan V. I., Nalbandyan V. B.* Salt melts as a medium for the synthesis of polycrystalline complex oxides – B: Ion melts and solid electrolytes. Kyiv: Naukova Dumka, 1987. Iss. 2. P. 2–12 (in Russian).
4. *Viting L. M.* High temperature solutions – melts. Moscow: Moscow State University, 1991. 221p (in Russian).
5. *Volkov S. V., Malevany S. M., Panov E. V.* Synthesis in nitrate melts of nanodispersed powders of complex oxides of Titanium and Zirconium // Journal of Inorganic Chemistry. 2002. Vol. 47, No. 11. P. 1749–1754 (in Russian).
6. *Wang W., Xu C., Wang X.* et al. Preparation of  $\text{SnO}_2$  nanorods by annealing  $\text{SnO}_2$  powder in  $\text{NaCl}$  flux // J. Mater. Chem. 2002. Vol. 12. P. 1922–1925.
7. *Cho Young-Hwan, Kim Tack-Jin, Park Young-Joon, Im Hee-Jung, Song Kyuseok.* Electronic absorption spectra of  $\text{Sm(II)}$  and  $\text{Yb(II)}$  ions in a  $\text{LiCl-KCl}$  eutectic melt at  $450^\circ\text{C}$  // J. Luminescence. 2010. Vol. 130. P. 280–282.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.09.003>
8. *Polovov I. B., Volkovich V. A., Charnock J. M., Kralj J. B., Lewin R. G., Kinoshita H., May I. and Sharrad C. A.* In situ spectroscopy and spectroelectrochemistry of Uranium in High-Temperature alkali chloride molten salts // Inorg. Chem. 2008. Vol. 47. P. 7474–7482. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic701415z>



9. *Chen Z., Zhang M., Han W., Wang X., Tang D.* Electrodeposition of Zr and electrochemical formation of Mg–Zr alloys from the eutectic LiCl–KCl // *J. Alloys Comp.* 2008. Vol. 459. P. 209–214. DOI: <https://doi.org/10.16/j.jallcom.2007.05.008>
10. *Hudry D., Rakhmatullin A., Bessada C., Bardez I., Bart F., Jobic S. and Deniard Ph.* Reactivity of  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  toward  $\text{LnCl}_3$  in LiCl–KCl melt flux. Step by step formation of monazite like  $\text{LaPO}_4$  // *Inorg. Chem.* 2009. Vol. 48. P. 7141–7150. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic9003142>
11. *Cherginets V. L.* Chemistry of oxo compounds in ionic melts. Ed. Grinev B. V. Kharkov: Monokristally, 2004. 437 p. (in Russian).
12. *Korshunov B. G., Safonov V. V.* Halide systems: A guide. Moscow: Metallurgiya, 1984. 304 p.
13. *Binnewies M., Milke E.* Thermochemical Data of Elements and Compounds Second, Revised and Extended Edition. Weinheim: Wiley VCH Verlag GmbH, 2002. 928 p.
14. *Tarasenko S. O., Zinchenko V. F., Timukhin Ye. V., Zhikhareva E. O., Kovalevska I. P.* Interaction and solubility of metal fluorides in saline melt NaCl–KCl // *Ukrainian Chemical Journal.* 2008. Vol. 74, No. 2. P. 71–74 (in Ukrainian).
15. *Zinchenko V. F., Timukhin Ye. V., Pavlinchuk S. A., Nechiporenko A. V., Sadkovskaya L. V.* The basicity-acidity and solubility of fluorides and oxides of metals in saline melts // *Electrochemistry.* 2012. Vol. 48, No. 10. P. 1100–1104 (in Russian).
16. *Zinchenko V. F., Nechiporenko A. V., Eremin O. G., Timukhin Ye. V., Meshkova S. B., Stoyanov A. O., Doga P. G., Dyshleva L. F.* Nanostructures of Europium fluorides in saline systems: synthesis and spectral properties // *Nanotechnics.* 2014. No. 3. P. 48–53 (in Russian).
17. *Yonezawa S., Kim J.-H., Takashima M.* Pyrohydrolysis of rare-earth trifluorides in moist air // *Solid State Sciences.* 2002. Vol. 4, No. 11–12. P. 1481–1485.
18. *Ionova G. V., Vokhmin V. G., Spitsyn V. I.* Regularities in properties of the lanthanides and actinides. Moscow: Nauka, 1990. 340 p. (in Russian).

## SPECTROSCOPIC STUDY OF STIFFENED SALINE MELTS OF NaCl–KCl– $\text{LnF}_3$ ( $\text{Ln} = \text{La} \div \text{Lu}$ ) SYSTEMS

**V. Zinchenko\*, O. Ieromin, G. Volchak, I. Stoyanova**

*A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute (PCI) of NAS of Ukraine,  
Lustdorfska Doroga Str., 86, 65080 Odesa, Ukraine  
e-mail: vfzinchenko@ukr.net*

Saline melts formed after the freezing of fluorides of lanthanides,  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} \div \text{Lu}$ ) in the NaCl–KCl melt, can be effective systems with quantum dots. The prediction of the solubility of  $\text{LnF}_3$  in a saline melt at 700 °C (973 K) was carried out, taking into account the course of exchange reactions. The values of  $\Delta G_{r,973}^\circ$  of the reactions lie within the range of 150–240 kJ/mole and change non-monotonically in the lanthanide series. Using the Vant-Hoff equation,  $RT \ln K_x = -\Delta G_{r,973}^\circ$  we calculated the value of  $K_x$  and, further, the solubility value, which ranges from 0.02 to 0.25 mol. %, is estimated, and reaches the highest values for  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{NdF}_3$  and  $\text{TbF}_3$ . Produced experimental samples of stiffened melts are characteristic of the initial color of lanthanide fluorides ( $\text{PrF}_3$ ,  $\text{NdF}_3$ ,  $\text{SmF}_3$ ,  $\text{DyF}_3$ ,  $\text{HoF}_3$ ,  $\text{ErF}_3$ ,  $\text{TmF}_3$ ) or colorless ( $\text{LaF}_3$ ,  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{GdF}_3$ ,  $\text{TbF}_3$ ,  $\text{YbF}_3$ ,  $\text{LuF}_3$ ), which is a direct confirmation of solubility. The obtained saline melts have been investigated by electron diffuse reflection (DR) spectroscopy (in the range of 0.2–2.5  $\mu\text{m}$ ) and infrared spectroscopy (in the range of 4000–200  $\text{cm}^{-1}$ ).

The DR spectra of stiffened melts in general are similar to those for the initial compounds  $\text{LnF}_3$  and the bottom parts (insoluble residues) of saline systems in the position of absorption bands of 4f-4f electron transitions in  $\text{Ln}^{3+}$  ions, however, differ significantly in lower intensity. This fact is a reflection of significantly lower content of  $\text{Ln}^{3+}$  ions in stiffened saline melt compared to  $\text{LnF}_3$ . The difference range lies from 20 to 118 times, which correlates qualitatively with the calculated solubility values. For determination of quantitative dependencies it is necessary to carry out chemical analysis of samples, the methodology of which is currently developed. An unexpectedly significant difference was observed in the intensity of absorption bands of the initial samples of  $\text{LnF}_3$  and insoluble residues (from 2 to 20 times). IR spectra of saline melts and insoluble residues also differ from each other. Thus, the first clearly identifies the bands (peaks or shoulders) of the absorption of lattice oscillations of the base ( $\text{NaCl}$  and  $\text{KCl}$ ), which correspond to the valence oscillation of  $\text{Na}-\text{Cl}$  ( $\text{K}-\text{Cl}$ ) bond. On certain sites, typical oscillations for nanostructured systems are observed. In the range from La to Lu, the peaks inherent in the oxide phases (oxides and oxofluorides) are gradually revealed, which is a sign of the processes of hydrolysis, which increases with the decrease of the  $\text{Ln}^{3+}$  ion radius.

*Keywords:* saline melt, lanthanide fluorides, solubility, thermodynamic calculations.

Стаття надійшла до редколегії 03.06.2019  
Прийнята до друку 14.01.2020