

МЕХАНИЗМ РАСТВОРЕНИЯ ZrO_2 В РАСПЛАВАХ $KF-AlF_3$

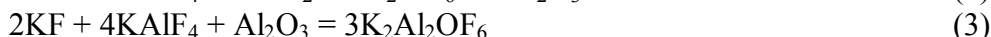
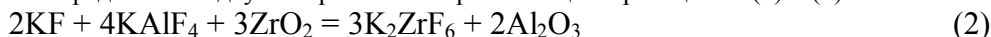
Першин П.С., Филатов А.А., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П.
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
fill.romantic@yandex.ru

Легкоплавкие ионные расплавы $KF-AlF_3-ZrO_2$ перспективны для получения сплавов и лигатур Al-Zr [1]. Важными и необходимыми представляются экспериментальные данные, касающиеся механизма взаимодействия ZrO_2 с расплавами $KF-AlF_3$.

Расплавы $KF-AlF_3-ZrO_2$ с мольным соотношением $[KF]/[AlF_3] = 1-2$ мол/мол могут быть представлены в молекулярном виде соединениями KF и $KAlF_4$. Известно, что растворение Al_2O_3 в подобных расплавах протекает преимущественно с образованием комплексных анионов $[Al_2OF_6]^{2-}$ [2]. Таким образом, растворение ZrO_2 в расплаве $KF-AlF_3$ может быть представлено в виде реакции, например:



Реакция (1) может быть представлена двумя параллельно протекающими реакциями (2) и (3):



Можно предположить, что константа скорости реакции (1) будет определяться скоростью реакции (3) и будет протекать до тех пор, пока расплав не будет насыщен по Al_2O_3 .

Предложенный механизм подтверждают данные рентгено-дифракционного анализа застывших смесей $KF-AlF_3-ZrO_2$, приведенные на Рис.

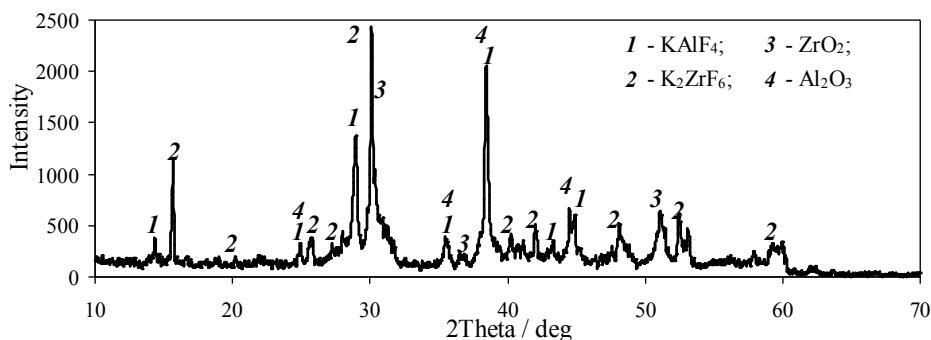


Рис. Рентгенограмма застывшей смеси $KF-AlF_3-ZrO_2$

Предложенный механизм был подтвержден результатами спектрального анализа состава газовой фазы над расплавом в ходе термогравиметрических исследований (ДСК и ТГ). По результатам ТГ, летучих соединений, содержащих цирконий при температурах до 900 °С не обнаружено. При нагреве от 600 до 900 °С обнаружена частичная потеря массы расплава $KF-AlF_3-ZrO_2$ в количестве 1.3 мас.% вследствие частичного испарения $KAlF_4$.

1. Filatov A.A., Pershin P.S., Suzdaltsev A.V., Nikolaev A.Yu., Zaikov Yu.P. J. Electrochemical Society, 2018, Vol.165(2) E28-E34.
2. Robert E., Olsen J.E., Danek V., Tixhon E., Ostvold T., Gilbert B. J. Phys. Chemistry B., 1997, Vol. 101, pp. 9447–9451.

THE STUDY OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF BINARY MIXTURES DIETHYLSULFOXIDE -ACETONITRILE (OR PROPIONITRILE)

Ghazoyan H.H., Grigoryan Z.L., Sargsyan H.R., Markarian S.A.
Yerevan State University, Yerevan, Armenia
heghine@ysu.am

The study of thermodynamic properties such as volumetric and rheological properties of solutions of diethylsulfoxide (DESO) with nitrile group containing compounds (acetonitrile and propionitrile) has fundamental interests. Fundamental importance is caused by the fact that the components of these systems are capable both to self-association, and to interact with each other. On the other hand, among organic solvents, DESO like dimethylsulfoxide (DMSO) has unique physicochemical properties and could find biomedical applications [1].

The volumetric and rheological properties for binary mixtures DESO-acetonitrile (or propionitrile) have been investigated by density and viscosity measurements at temperatures from (298.15 to 323.15) K.

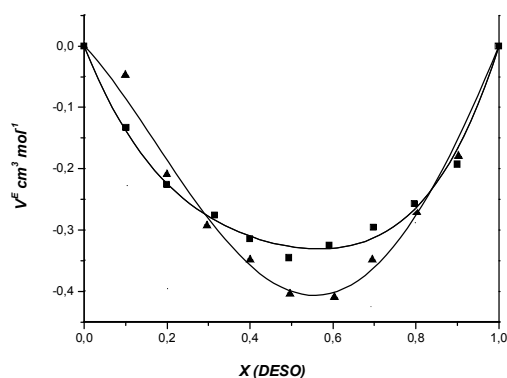


Fig. Excess molar volumes, V_m^E , plotted against $x(\text{DES0})$ for DESO-acetonitrile (■) and DESO-propionitrile (▲) mixtures at $T=298.15\text{K}$.

The densities of solutions have been measured on a DMA 4500 vibrating-tube densimeter and viscosity measurements were carried out with an Ubbelohde-type suspended-level viscometer.

Excess molar thermodynamic quantities such as excess molar volumes, V_m^E , and viscosities, η^E , were calculated and described by the Redlich–Kister equation. Correlation parameters and standard deviations were calculated as well. The obtained negative values of excess molar thermodynamic parameters testify that very strong molecular interactions take place in mentioned binary systems mainly by dipole-dipole interaction between $-\text{S}=\text{O}$ group of sulfoxides and $-\text{C}\equiv\text{N}$ group of nitriles [2].

1. S.A. Markarian, A.M. Asatryan, K.R. Grigoryan, H.R. Sargsyan. *Biopolymers*, 2006, **82**, 1-5.
2. H.H. Ghazoyan, Z.L. Grigoryan, S.A. Markaryan. *Proceedings of the YSU, Chemical and Biological Sciences*, 2017, **51**, 147-155.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ БЕЗВОДНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ВИДЕ ПОЛИИОДИДОВ

Савинкина Е.В.¹, Голубев Д.В.¹, Григорьев М.С.²

¹ Московский технологический университет, Москва, Россия,

² Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия.

savinkina@mirea.ru

В последние годы всё больше исследований посвящено исследованию безводных комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ) с нейтральными N- и O-донорными лигандами в связи с их применением в гомогенном катализе, в качестве магнитных и оптических материалов, а также прекурсоров для получения новых координационных и металлоорганических соединений [1]. Однако удаление воды из соединений РЗЭ является непростой задачей. Ранее было отмечено, что полииодиды комплексов РЗЭ с мочевиной (Ur) никогда не содержат во внутренней сфере молекулы воды, несмотря на то, что они кристаллизуются из водных растворов, в то время как в отсутствие иода образуются $[\text{Ln}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{I}_3$ [2].

Аналогичное явление было обнаружено для комплексов РЗЭ с биуретом (BU). Описан комплекс иодида гадолиния с биуретом $[\text{Gd}(\text{BU})_4]\text{I}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [3]. В присутствии иода из водного раствора кристаллизуется полииодид состава $[\text{Gd}(\text{BU})_4]\text{I}_3$. Монокристаллы данного полииодида исследованы методом рентгеноструктурного анализа. Соединение кристаллизуется в моноклинной ячейке $a = 16.1089(13)$, $b = 19.9191(15)$, $c = 12.2367(9)$ Å, $\beta = 124.291(2)^\circ$, пр. гр. $C2/c$, $Z = 4$. В кристаллах присутствуют комплексные катионы состава $[\text{Gd}(\text{BU})_4]^{3+}$, некоординированные иодид-ионы и полииодид-ионы. В отличие от иодидного соединения, полииодид не содержит внешнесферных молекул воды и биурета. Комплексные катионы, объединенные водородными связями типа N–H...O, образуют трехмерную сетку. Один иодид-ион является изолированным; он связан короткими контактами типа N–H...I с четырьмя соседними катионами $[\text{Gd}(\text{BU})_4]^{3+}$. Остальные атомы иода образуют сильно разупорядоченные почти линейные бесконечные полииодидные цепи, которые располагаются в пустотах между колонками комплексных катионов и стабилизированы водородными связями типа N–H...I. В длинноволновом ИК спектре полииодидного комплекса гадолиния наблюдаются полосы поглощения при 70, 94 и 143 cm^{-1} , которые можно отнести к деформационным, валентным симметричным и валентным ассиметричным колебаниям искаженного иона I_3^- , входящего в состав полииодидной цепи. С учетом стехиометрического состава соединения, ему можно приписать координационную формулу $[\text{Gd}(\text{BU})_4]_2\text{I}_3[\text{I}_3]_3[\text{I}]$.

Как и в случае соединений с мочевиной, решающую роль в стабилизации структуры данного полииодида играет формирование системы водородных связей типа N–H...I. Молекул воды не способны образовывать водородные связи с полииодид-ионами, поэтому им не находится места в кристаллической структуре полииодидных соединений.

1. S. Mishra. *Coord. Chem. Rev.*, 2008, **252**, 1996–2025.
2. E.V. Savinkina, D.V. Golubev, M.S. Grigoriev. *J. Coord. Chem.*, 2015, **68**, 4119–4129.
3. Л.Ю. Аликберова, Т.А. Антоненко, Д.В. Альбов, *Тонкие химические технологии*, 2015, **10**, 66–71.