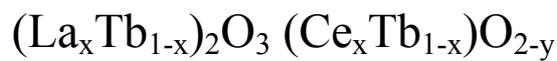
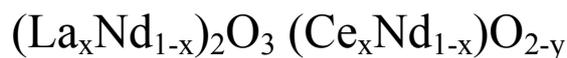
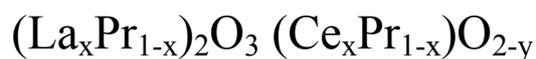


ОТЧЕТ ПО ДЕСЯТИНЕДЕЛЬНОМУ ПРАКТИКУМУ

Получение и исследование систем



7	107,868 Ag СЕРЕБРО	112,41 Cd КАДМИЙ	118,906 In ИНДИЙ	138,906 La ЛАНТАН	174,967 Tb ТЕРБИЙ				
8	132,905 Cs ЦЕЗИЙ	186,207 Au ЗОЛОТО	200,59 Hg РУТУТЬ	223,019 Fr ФРАНЦИЙ	261,101 Ac АКТИНИЙ				
9	196,967 Au ЗОЛОТО	200,59 Hg РУТУТЬ	208,980 Pb СВИНЕЦ	223,019 Fr ФРАНЦИЙ	261,101 Ac АКТИНИЙ				
10	196,967 Au ЗОЛОТО	200,59 Hg РУТУТЬ	208,980 Pb СВИНЕЦ	223,019 Fr ФРАНЦИЙ	261,101 Ac АКТИНИЙ				
58	140,908 Ce ЦЕРИЙ	140,908 Pr ПРАЗЕОДИМ	144,24 Nd НИОБИЙ	150,36 Sm САМАРИЙ	151,96 Eu ЕВРОПИЙ	157,25 Gd ГАДОЛИНИЙ	158,925 Tb ТЕРБИЙ		
90	232,037 Th ТОРИЙ	231,036 Pa ПРОТАКТИНИЙ	238,029 U УРАН	237,048 Np НЕПУТУНИЙ	244,041 Pu ПУТОНИЙ	247,073 Am АМЕРИЦИЙ	251,108 Cm КУРЧИЙ	252,083 Bk БЕРКЛИЙ	257,103 Lr ЛОМОНОСОВИЙ

Выполнили студенты 1-ого
курса ФНМ:

Петухов Дмитрий
Семенов Дмитрий

Научные руководители:

Жиров А. И.
Баранов А. И.
Корнев Ю. М.



МОСКВА
2004

Содержание

Введение	3
Синтез твердых растворов	3
Обсуждение результатов	6
Выводы	12
Возможное продолжение исследования системы	12
Список литературы	13
Благодарность	14

Введение

Основной целью данной работы было приобретение основных навыков практической работы в процессе получения и исследования твердых растворов оксидов празеодима, неодима и тербия в оксидах церия и лантана.

В природе лантаноиды встречаются в составе различных минералов; одним из наиболее важных является монацит, который обычно встречается в виде тяжелого темного песка переменного состава. Монацит в основном состоит из ортофосфатов лантаноидов, но в нем имеются значительные количества тория (до 30%). Распределение отдельных лантаноидов в минералах таково, что лантан, церий, празеодим, неодим составляют примерно 90%, а более тяжелые элементы – остальные 10%. Абсолютное содержание лантаноидов в литосфере сравнительно велико. Ведь даже наименее распространенный из лантаноидов – тулий – встречается так же часто, как и висмут ($\sim 2 \cdot 10^{-5}$ вес. %), и более распространен, чем мышьяк, ртуть, кадмий, то есть те элементы, которые обычно не считают редкими.

Применение оксидов лантаноидов весьма многообразно. Так, La_2O_3 применяют для изготовления оптических стекол с большим коэффициентом преломления – “широкоугольная оптика”. Оксид Eu_2O_3 применяют в производстве кинескопов, а Pr_6O_{11} – для изготовления неорганических красителей. Оксид Nd_2O_3 используют в производстве лазерной оптики и при изготовлении керамических конденсаторов.

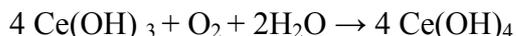
Синтез твердых растворов

Перед началом работы рассматривались следующие варианты синтеза твердых растворов редкоземельных элементов:

- Оксалатное соосаждение с последующим прокаливанием оксалатов до образования оксидов;
- Карбонатное соосаждение с последующим прокаливанием карбонатов до образования оксидов;
- Гидроксидное соосаждение с последующим прокаливанием гидроксидов до образования оксидов;
- Твердофазный синтез.

После анализа первоначальных вариантов синтеза последние три варианта были исключены по следующим причинам:

При использовании карбонатного (а также гидроксидного) соосаждения щелочная среда раствора влияет на поведение форм церия и празеодима. В щелочной среде протекает следующая реакция:



В результате образования формы Ce^{4+} дальнейший синтез невозможен из-за того, что образуются вещества, которые не могут образовывать твердый однофазный раствор вследствие различной структуры кристаллической решетки.

При использовании твердофазного синтеза существует проблема равномерного распределения малых количеств вещества (нитраты Pr(III), Nd и Tb(III)) в цериевой и лантановой матрицах.

Таким образом наиболее приемлемым способом синтеза является оксалатное соосаждение. Соосаждение удобно использовать ввиду значительного сходства химических и физических свойств лантаноидов. Оксалаты редкоземельных элементов являются труднорастворимыми соединениями. При этом растворимость увеличивается в порядке возрастания порядковых номеров элементов. В ряду Pr-Gd увеличение растворимости незначительно, для элементов Tb-Tm растворимость возрастает резко, а затем наблюдается ее незначительный рост для последних элементов серии. Данные о растворимости оксалатов приведены в таблице 1.

Таблица 1 [3]

Соединение	Содержание безводной соли в 1л насыщенного раствора, мг
$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0,80
$\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0,87
$\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0,98
$\text{Yb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	3,30

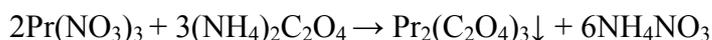
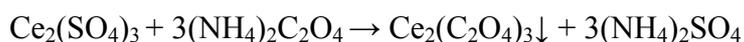
Таблица 2

Растворяемое вещество	Объем H_2O , мл	Масса растворяемого вещества, г	Молярная концентрация, моль/л
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50	2,023	0,093
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50	1	0.0456
$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	50	0,63	0,029

Для оксалатного соосаждения использовались следующие кристаллогидраты растворимых солей: $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Для синтеза необходимо было получить растворы исходных солей. Так как содержание оксидов празеодима, неодима и тербия в твердом растворе конечных оксидов мало, то следовало приготовить растворы солей этих элементов с заданной концентрацией. Количества вещества, взятые для приготовления растворов, указаны в табл. 2.

Для получения системы $(\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x})\text{O}_{2-y}$ брали 0,709 г $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, растворяли его в 100 мл H_2O и приливали к получившемуся раствору 0,28 мл раствора $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$. Для осаждения оксалатов 4,2 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ растворяли в 50 мл H_2O . Таким образом, в растворе имелся избыток оксалата аммония. Затем оксалат аммония приливали к раствору, содержащему $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, до прекращения выпадения осадка. В результате реакций



образовывался белый аморфный труднофилтруемый осадок. Для кристаллизации осадка производили его нагревание до 90 °С. Полученный кристаллический осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера, после чего промывали его 10 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ для последующей сушки. Высушенный струей воздуха осадок прокаливали на горелке для окончательного удаления следов спирта и частичного разложения оксалатов. Полученное вещество было перетерто в ступке и поставлено в печь на 2 часа при температуре 900°С. (Пустой тигель был предварительно взвешен). При отжиге в печи происходят следующие реакции:



Полученный после прокаливания порошок был повторно перетерт в ступке. Для данного синтеза было использовано 0,709 г $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 0,28 мл раствора $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ с $C=0,093$ моль/л, 4,2 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 150 мл H_2O . При этом было получено 0,31 г розового порошка $(\text{Pr}_{(1-X)}\text{Ce}_X)\text{O}_2$, где $X=0.013$. Выход составил 95% от теоретического.

Образцы с лантановой матрицей получали таким же точно способом. При прокаливании смеси оксалатов $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ и $\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ в печи происходят следующие реакции:



Для получения твердого раствора Pr_2O_3 в La_2O_3 было взято 1,01 г $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,81 мл раствора $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ с $C=0,093$ моль/л, 5 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 100 мл H_2O . При этом было

получено 0,73 г бледно-розового порошка $(Pr_{(1-x)}La_x)_2O_3$, где $X=0.03$. Выход составил 94% от теоретического.

В общем виде синтез схему синтеза твердых растворов можно представить следующим образом рисунок 1.

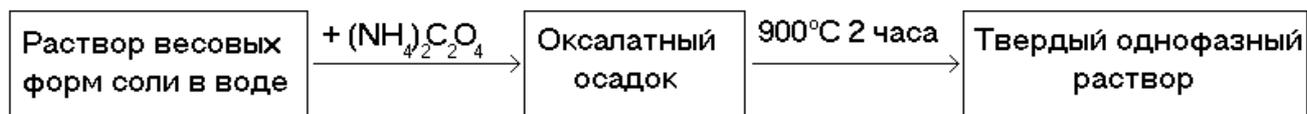


Рис. 1.Схема синтеза твердых растворов.

По приведенной схеме было получено 10 образцов с различным содержанием микрокомпонента ($X=0,01; 0.03; 0,05$). Результаты приведены в таблице 3.

Формула вещества	Цвет	Масса, г	Выход продукта, %
$(Ce_{0.987}Pr_{0.013})O_2$		0,31	95%
$(Ce_{0.97}Pr_{0.03})O_2$		0,3	92%
$(Ce_{0.99}Nd_{0.01})O_{1.995}$		0,32	96%
$(Ce_{0.97}Nd_{0.03})O_{1.985}$		0,3	91%
$(Ce_{0.985}Tb_{0.015})O_2$		0,31	94%
$(La_{0.97}Pr_{0.03})_2O_3$		0,73	94%
$(La_{0.95}Pr_{0.05})_2O_3$		0,2	90%
$(La_{0.97}Nd_{0.03})_2O_3$		0,75	96%
$(La_{0.95}Nd_{0.05})_2O_3$		0,8	97%
$(La_{0.97}Tb_{0.03})_2O_3$		0,4	93%

Таблица 3.Сводная таблица обобщающая результаты всех экспериментов..

Обсуждение результатов

Для всех полученных образцов были сняты спектры поглощения в диапазоне длин волн от 190 до 1100 нм.

Спектры поглощения для системы $(Ce_{(1-x)}Nd_x)O_{2-y}$ приведены на рисунке 2. Из анализа спектров поглощения можно сделать вывод о том, был получен трехвалентный компонент Nd(III) в четырехвалентной матрице Ce(IV). На это указывают следующие факты: сходство полученных спектров со стандартными, приведенными в [2] для Ce(IV) и Nd(III), а также наличие f-электронных пиков в ИК-области (пики Nd(III)).

Спектры поглощения для системы $(Ce_{(1-x)}Pr_x)O_2$ приведены на рисунке 3. Из них следует, что четырехвалентный микрокомпонент Pr(IV) находится в четырехвалентной матрице

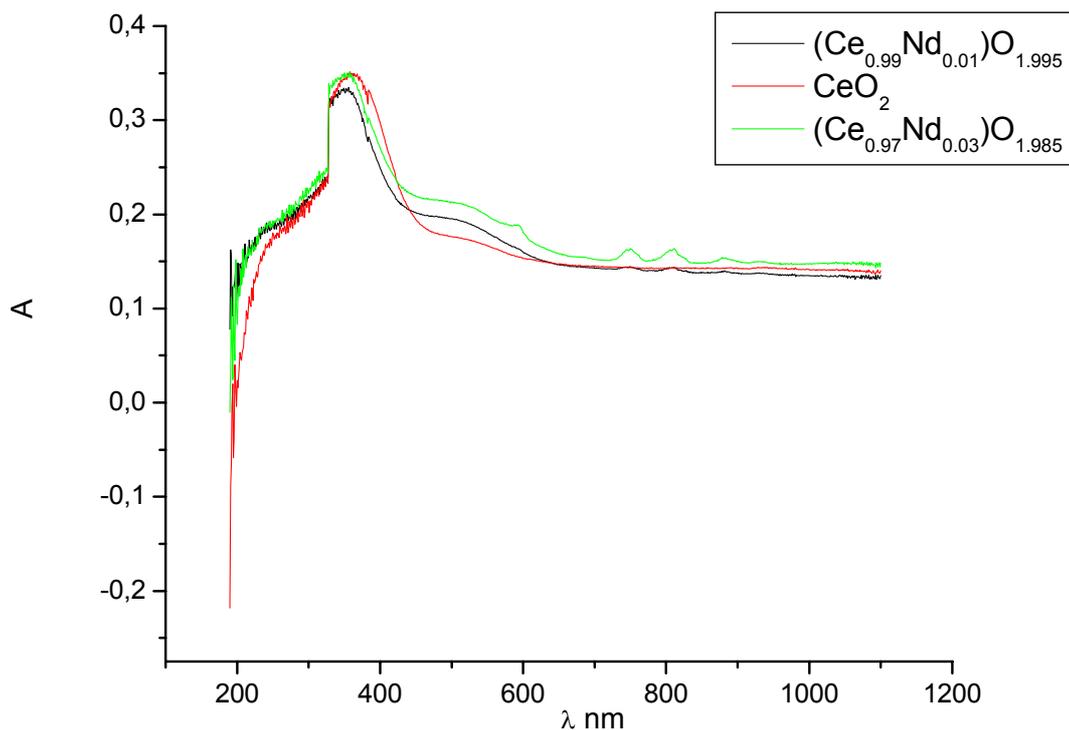


Рис. 2. Спектры поглощения для системы $(\text{Ce}_{(1-x)}\text{Nd}_x)\text{O}_{2-y}$.

Ce(IV). На это указывают следующие: отсутствие пиков Pr(III), а также то, что Pr^{+4} изоэлектронен Ce^{+3} , т. е. спектр его поглощения должен быть аналогичен спектру

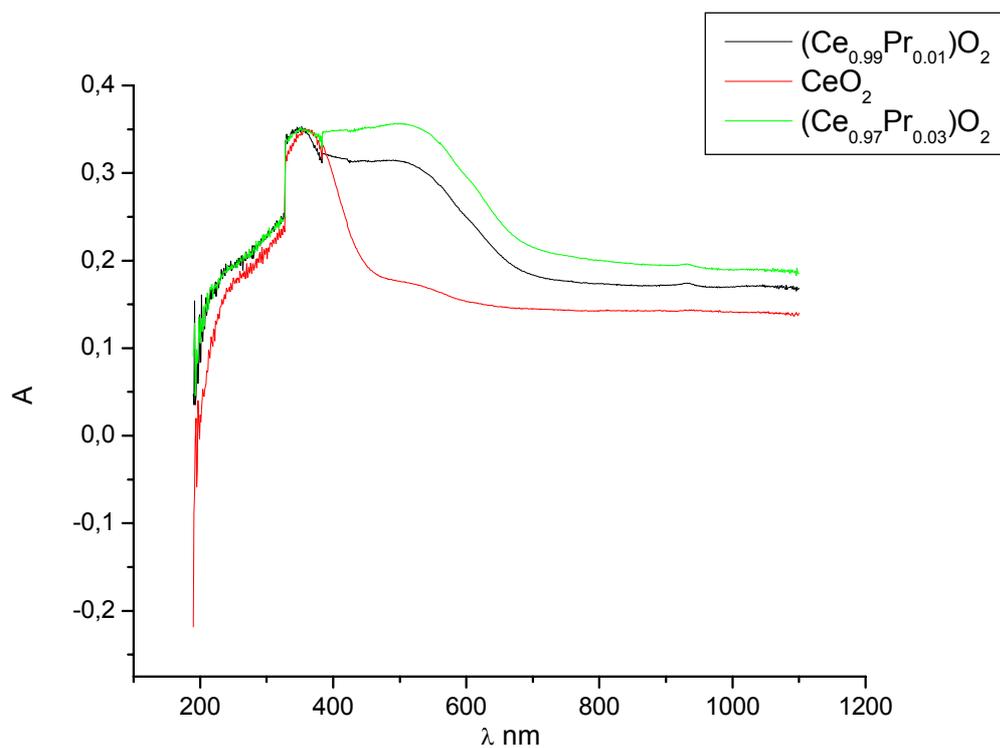


Рис. 3. Спектры поглощения системы $(\text{Ce}_{(1-x)}\text{Pr}_x)\text{O}_2$.

поглощения Ce^{3+} . Полученный спектры схожи со стандартными, приведенными в [2], для Ce^{+3} и Ce^{+4} . К тому же в спектрах системы $(La_xPr_{1-x})_2O_3$, где празеодим присутствует в форме Pr^{+3} мы наблюдаем пики в диапазоне длин волн 400-600 нм (рисунок 6), в данной системе.

Спектры системы $(Ce_xTb_{1-x})O_2$ приведены на рисунке 4. Из полученных спектров можно сделать вывод о том, что четырехвалентный микрокомпонент Tb(IV) присутствует в четырехвалентной матрице Ce(IV). На это указывает сходство полученных спектров со стандартными, приведенными в [2] для Ce(IV), а также отсутствие пиков Tb(III). Кроме того Tb^{+4} изоэлектронен Gd^{+3} , следовательно спектр поглощения Tb^{4+} должен напоминать спектр поглощения Gd^{+3} . Полученный спектры схожи со стандартными спектрами поглощения для Gd^{+3} и Ce^{+4} , приведенными в [2].

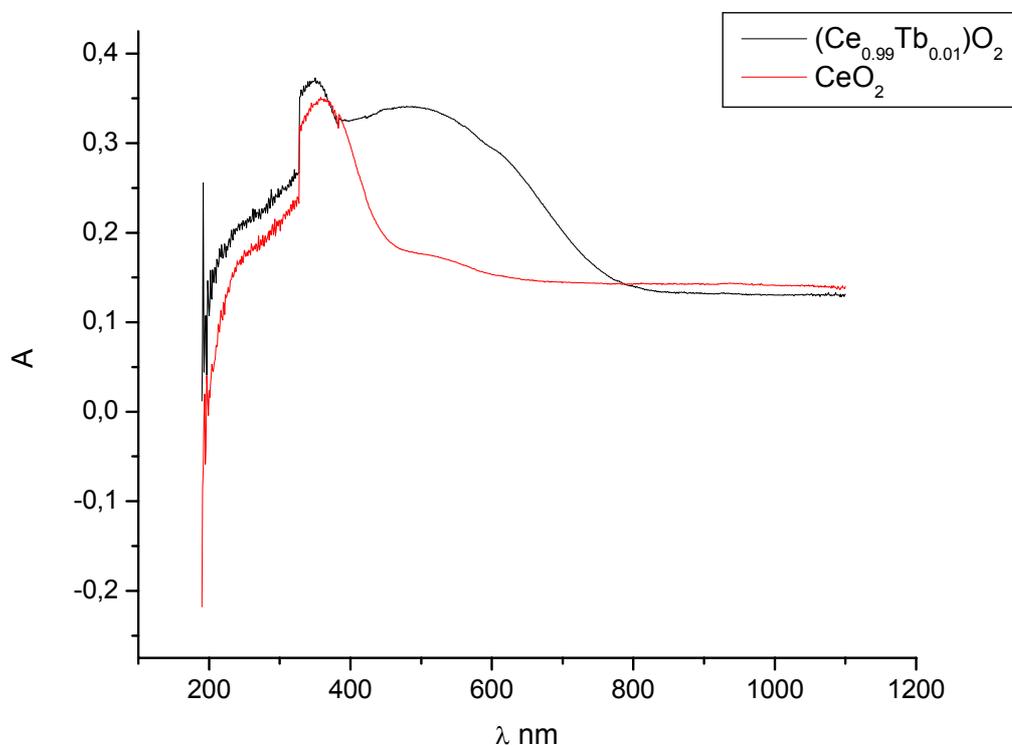


Рис. 4. Спектры поглощения для системы $(Ce_{0.99}Tb_{0.01})O_2$.

Для системы $(La_xNd_{1-x})_2O_3$ спектры поглощения приведены на рисунке 5. Из данных спектров можно сделать выводы о том, что имеем трехвалентный микрокомпонент Nd(III) в трехвалентной матрице La(III). На это указывают следующие факты: сходство полученных спектров со стандартными, приведенными в [2] для La(III) и Nd(III), а также то, что при повышении содержания микрокомпонента наблюдается рост пиков в диапазоне длин волн 500 – 900 нм, а эти пики совпадают со стандартными для Nd(III).

Анализ спектров поглощения системы $(La_xPr_{1-x})_2O_3$ (рисунок 6) позволяет сделать вывод о том, что трехвалентный микрокомпонент Pr(III) находится в трехвалентной матрице La(III). На это указывают следующие факты: сходство полученных спектров со стандартными,

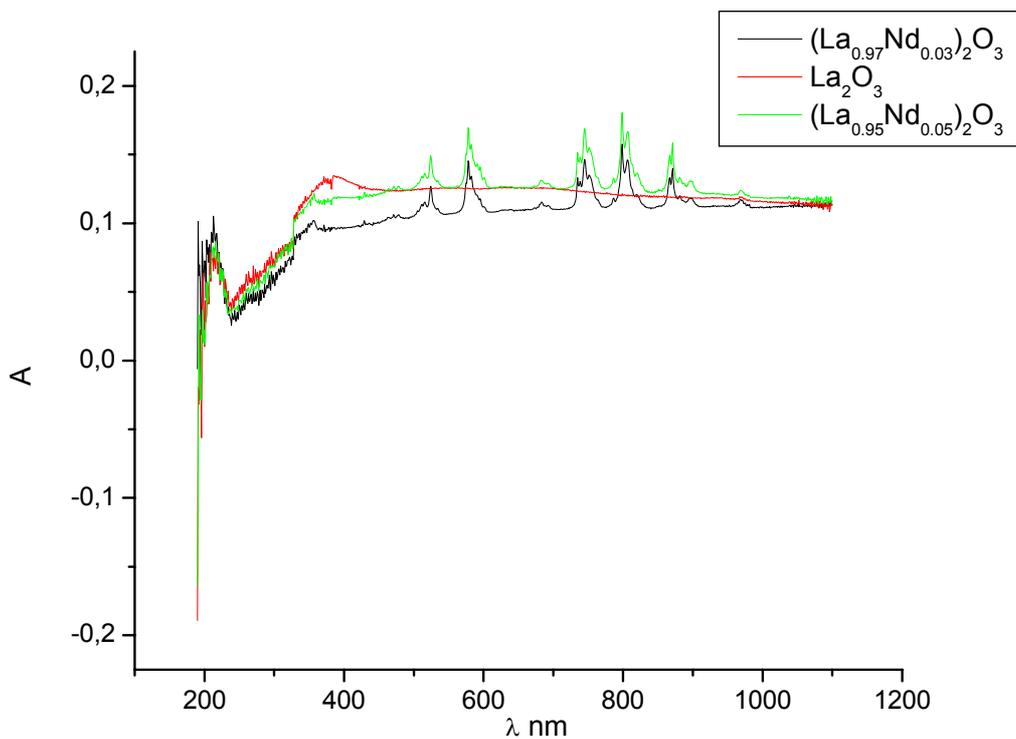


Рис. 5.Спектры поглощения для системы $(La_xNd_{1-x/2})_2O_3$.

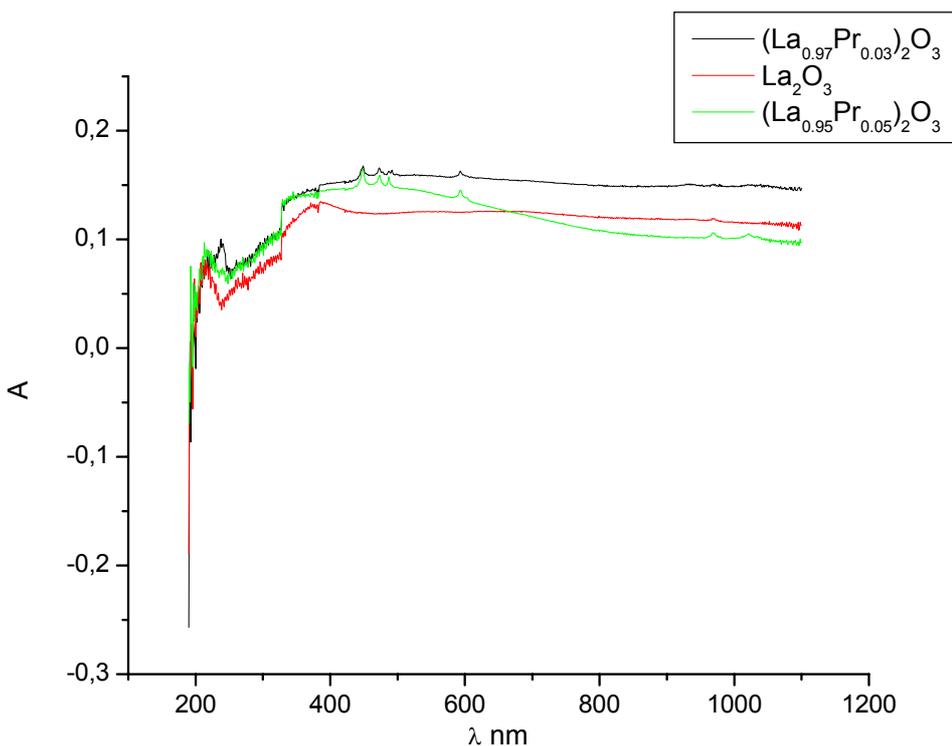


Рис. 6.Спектры поглощения для системы $(La_xPr_{1-x/2})_2O_3$.

приведенными в [2] для La(III) и Pr(III), а также то, что при повышении содержания микрокомпонента наблюдается рост пиков в диапазоне длин волн 400 – 700 нм, а эти пики совпадают со стандартными для Pr(III).

Спектр поглощения системы $(La_{0.97}Tb_{0.03})_2O_3$ представлен на рисунке 7. Из него следует, что трехвалентный микрокомпонент Tb(III) находится в трехвалентной матрице

La(III), об этом говорят следующие факты: сходство со спектрами для Tb(III) и La(III), приведенным в [2].

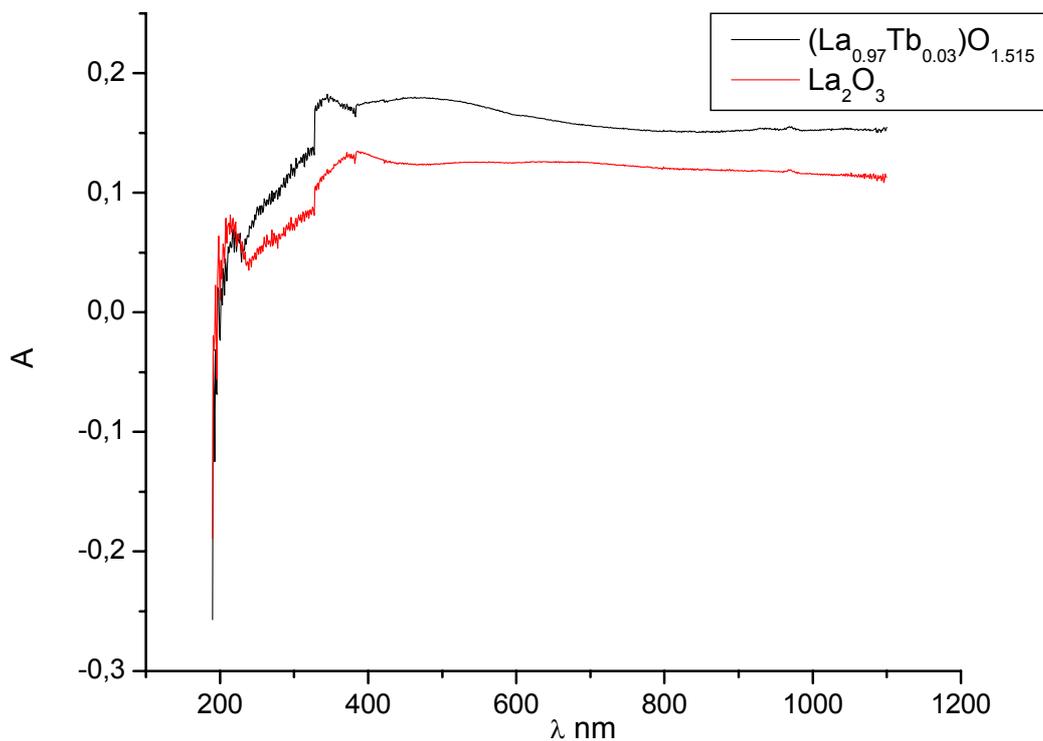


Рис. 7. Спектр поглощения для системы $(La_{0.97}Tb_{0.03})O_{1.515}$.

Кроме того, спектры систем с цериевой матрицей подтверждаются также и цветом образцов, наибольшее поглощение идет в области с $\lambda=(300-500)$ нм, что соответствует синей области. Следовательно, вещество должно иметь красный оттенок, что подтверждается экспериментально. Окраску полученных образцов можно объяснить частичным зарядовым переносом, и так как мы имеем дело с зарядовым переносом, то это еще раз подтверждает то, что церий, празеодим и тербий в полученных образцах находятся в степени окисления +4.

Для того, чтобы убедиться в однофазности твердого раствора, для образца $(Ce_{0.97}Pr_{0.03})O_2$ был проведен рентгенофазный анализ, результаты которого представлены на рисунке 8. Пики на дифрактограмме хорошо совпадают с пиками CeO_2 , что свидетельствует об однофазности системы. Далее при помощи программы "Powder-2" был рассчитан период кубической кристаллической решетки для полученного вещества ($a=5.422(2) \text{ \AA}$), который оказался несколько больше, чем период решетки CeO_2 . Проведенные исследования подтверждают то, что была получена четырехвалентная матрица CeO_2 , хотя в результате отжига при более низкой температуре возможно образование оксида Ce_2O_3 . Также проведенные анализы подтверждают то, что в матрице CeO_2 , празеодим и тербий находятся в степени окисления +4, хотя празеодим и тербий могут находиться в степени окисления +3.

Неодим в цериевой матрице находится в степени окисления +3. В лантановой матрице все микрокомпоненты находятся в степени окисления +3.

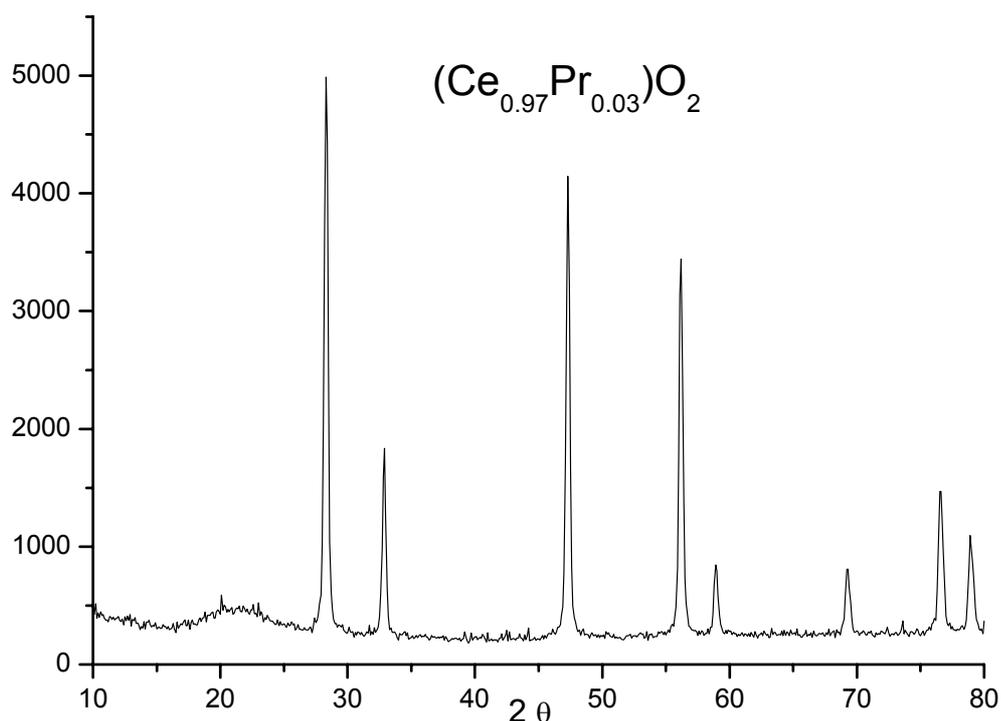


Рис. 8. Рентгенофазный анализ образца $(\text{Ce}_{0.97}\text{Pr}_{0.03})\text{O}_2$.

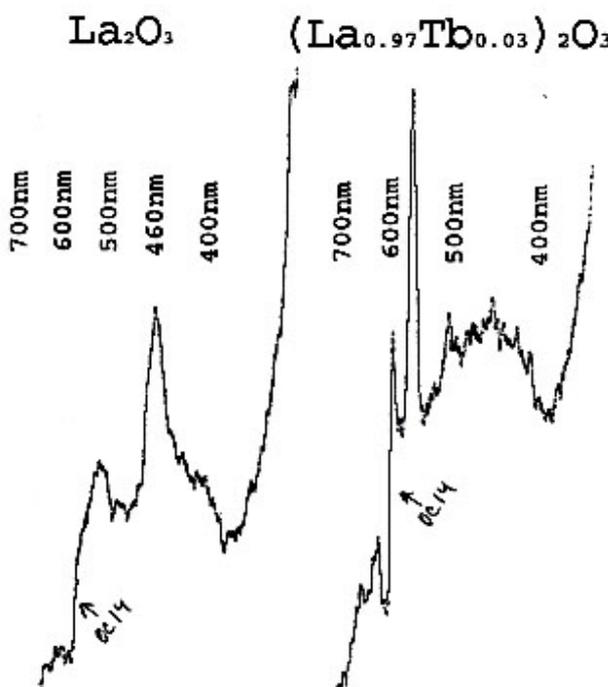


Рис. 9. Спектры люминесценции.

Для получения окончательных выводов был проведен анализ люминесценции. Установлено, что в образцах с цериевой матрицей люминесценция не наблюдается, что еще раз подтверждает то, что церий и микрокомпоненты (исключая Nd) в полученных образцах находятся в степени окисления +4. Появление пика люминесценции на частоте 570 нм, для

образца $(La_{0.97}Tb_{0.03})_2O_3$ подтверждает то, что Tb находится в степени окисления +3. (Рисунок 9).

Выводы

- Синтезированы твердые растворы на основе CeO_2 и La_2O_3 , содержащие в качестве микрокомпонентов атомы Pr, Nd, Tb. Полученные образцы исследованы методами спектроскопии диффузного отражения, люминесцентной спектроскопии и рентгенофазного анализа.

- По данным РФА при использовании оксалатной методики удаётся получить однофазные образцы. В случаях карбонатного и гидроксидного соосаждения, а также твердофазного синтеза однофазные образцы получить не удалось. Таким образом, наиболее приемлемый способ получения твёрдых растворов - оксалатное соосаждение.

- В твердых растворах на основе CeO_2 Pr и Tb имеют степень окисления +4, а в твёрдых растворах на основе La_2O_3 - +3. Атомы Nd в обоих случаях имеют степень окисления +3.

Возможное продолжение исследования системы

- Исследовать свойства данных систем при повышении содержания микрокомпонента.
- Исследовать проводимость твердых растворов $(Ce_xNd_{1-x})O_{2-y}$ и $(La_xTb_{1-x})_2O_3$.

Список литературы

1. Практикум по неорганической химии (под руководством Зломанова В. П.). М.:Издательство МГУ, 1994
2. Справочник химика (том IV) М: Химия, 1967.
3. В. А. Матюха, С. В. Матюха Оксалаты редкоземельных элементов и актиноидов. М: Энергоатомиздат, 2004
4. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон “Современная неорганическая химия”, М.:Мир, 1969 т. III С. 500-519.
5. Ю. Д. Третьяков, Л. И. Мартыненко, А. Н. Григорьев, А. Ю. Циванидзе “Неорганическая химия” М.: ,2000. т. I С. 131-179.
6. Н. Я. Турова “Неорганическая химия в таблицах. Учебное пособие”. М: Черо, 2002. С 76, 114.

Благодарность

Выражаем благодарность всей лаборатории неорганического материаловедения и в особенности Лидии Игоревне Соболевой, Сергею Геннадьевичу Дорофееву и всем преподавателям, работавшим в практикуме.