

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

отчет по десятинедельному практикуму

Синтез хроматов и хромитов La, Ce, и Pr

Выполняли:

Вербицкий Н.И.

Субботин Д.П.

Руководители:

Вересов Александр Генрихович

Жиров Александр Иванович

Зайцев Дмитрий Дмитриевич

Коренев Юрий Михайлович

Москва 2006

Содержание

1. Введение

2. Обзор литературы

3. Экспериментальная часть

3.1. Синтез тригидрата триоксалатохромата(III) аммония

3.2. Синтез образцов.

4. Обсуждение результатов

5. Выводы

6. Рекомендации

7. Израсходованные вещества, сданный остаток, разбитая посуда

8. Список цитируемой литературы

9. Приложения

9.1 Данные РФА

9.2 Данные СДО

1. Введение

Основной целью данной работы являлось приобретение практических навыков работы в химической лаборатории в процессе выполнения поставленной задачи: синтеза хроматов и хромитов La, Pr и Ce и определении состава полученных образцов методом рентгенофазового анализа.

2. Обзор литературы

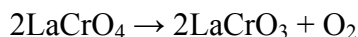
Наиболее важными минералами, содержащими лантан, церий, и празеодим являются бастнезит, лопарит, эвксенит и монацит который состоит преимущественно из ортофосфатов лантаноидов.

Оксиды лантана празеодима и церия находят практическое применение: La_2O_3 применяется в качестве жаропрочного катода, оксиды празеодима окрашивают стекло, CeO_2 используют как полирующий порошок для стекол и как компонент катализатора дегидрогенизации изобутана. Хромит лантана обладает высокой огнеупорностью, на его основе изготавливают керамику и нагревательные элементы.

Наиболее характерной степенью окисления: для лантана, проявляемой им в соединениях, является +3, что связано со строением его внешних энергетических уровней ($6s^2 5d^1$), для церия и празеодима характерными степенями окисления являются +3 и +4, что объясняется появлением электронов на 4f-подуровне ($4f^2 6s^2$ и $4f^3 6s^2$, соответственно).

Существует несколько способов получения хромитов и хроматов редкоземельных элементов: термическое разложение смеси нитратов соответствующих редкоземельных элементов и Cr_2O_3 , соосаждение. Необходимо, чтобы редкоземельный элемент и хром находились в стехиометрическом соотношении 1:1. Этого позволяет добиться связывание их в комплекс $\text{Ln}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$.

Из литературных данных стало известно, что хроматы лантана и празеодима устойчивы при температурах, не выше 600°C , выше которой, хроматы разлагаются на хромиты:

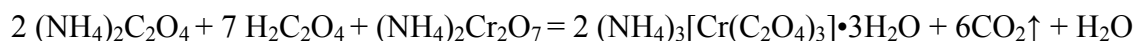


3. Экспериментальная часть

Синтез образцов был проведен методом оксалатного осаждения, так как это позволило связать редкоземельный элемент в комплекс $\text{Ln}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, с помощью $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, который также был синтезирован.

3.1. Синтез тригидрата триоксалатохромата(III) аммония.

Для получения этого необходимого в синтезе вещества в фарфоровой чаше в 56мл H₂O растворили 3.57 г (NH₄)₂C₂O₄ и 3.63 г (NH₄)₂Cr₂O₇. Фарфоровую чашу поставили на водяную баню и нагревали. После полного растворения веществ в раствор небольшими порциями добавили 9.072 г H₂C₂O₄. Это сопровождалось выделением газообразных продуктов, что свидетельствовало о протекании реакции:

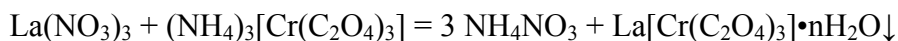


По завершении реакции раствор стал темно-сине-зеленым. Его продолжили выпаривать на водяной бане, пока по краям раствора, на чаше, не начала образовываться пленка. Чашу поместили в холодную воду, и, после непродолжительного помешивания стеклянной палочкой, выпали крупные темно-синие кристаллы. Их отфильтровали на воронке со стеклянным фильтром и высушили. Таким образом, было получено 10 г (NH₄)₃[Cr(C₂O₄)₃]•3H₂O. Количественный анализ показал, что массовая доля хрома в образце составляла 12.24%, в то время как теоретически, она должна была составить 12.26%. Результаты показывают, что был получен достаточно чистый тригидрат триоксалатохромата(III) аммония.

3.2 Синтез образцов

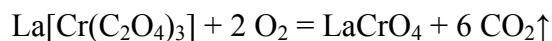
Синтез LaCrO₄

Для синтеза хромата лантана в 15 мл воды растворили 2.3 г LaCr(NO₃)₃•6H₂O, что соответствовало 1.57 г LaCr(NO₃)₃. В другой пробирке в 15 мл воды было растворено 2.89 г (NH₄)₃[Cr(C₂O₄)₃]•3H₂O, что соответствовало 2.53 г (NH₄)₃[Cr(C₂O₄)₃]. Растворы нагрели, и раствор (NH₄)₃[Cr(C₂O₄)₃] прилили к раствору LaCr(NO₃)₃, после чего моментально выпал мелкодисперсный осадок темно-зелёного цвета,



который был отфильтрован на воронке со стеклянным фильтром, промыт 20 мл этилового спирта и высушен на воздухе. Таким образом, было получено 2.43 г La[Cr(C₂O₄)₃]•nH₂O↓.

0.78 г этого осадка прокалили на газовой горелке до частичного разложения и удаления воды (потеря массы составила 0.63 г), а затем отжигали в течение 50 часов в печи при температуре 600°C. В печи протекает следующий процесс:



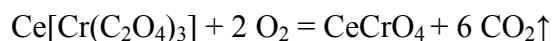
После отжига было получено 0.3 г *образца 1* темно-зелёного цвета.

Синтез CeCrO₄

Для синтеза хромата церия в 10 мл воды было растворено 2.27 г $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, что соответствует 1.5 г CeCl_3 . В другой пробирке в 12 мл воды было растворено 2.57 г $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, что соответствует 2.25 г $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. Растворы нагрели, и раствор $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ прилили к раствору CeCl_3 , после чего моментально выпал мелкодисперсный осадок зелёного цвета,



который был отфильтрован на воронке со стеклянным фильтром, промыт 20 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и высушен на воздухе, масса осадка составила 3.28 г. 1.04 г $\text{Ce}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ прокалили на газовой горелке до частичного разложения и удаления воды (потеря массы составила 0.68 г), а затем отжигали в течение 50 часов в печи при температуре 600°C:



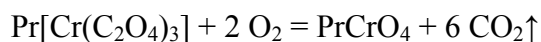
После отжига осадок стал более светлым. Так было получено 0.36 г *образца 2*.

Синтез PrCrO₄

Для синтеза данного образца в 10 мл H_2O было растворено 2 г $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В другой пробирке в 14 мл H_2O было растворено 1.95 г $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Растворы нагрели, после чего к раствору $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ прилили раствор $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. Моментально выпал мелкодисперсный осадок зелёного цвета:



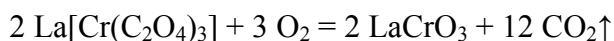
Полученный осадок отфильтровали на воронке со стеклянным фильтром, промыли 20 мл этилового спирта и высушили в сушильном шкафу при температуре 75°C. Было получено 1.95 г $\text{Pr}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. 0.9 г этого осадка прокалили на газовой горелке до полного удаления воды и частичного разложения. Затем вещество отжигали в печи в течение 50 часов при температуре 600°C:



Таким образом, было получено 0.43 г *образца 3*.

Синтез LaCrO₃

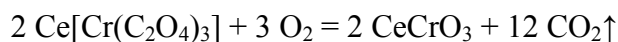
0.78 г полученного ранее $\text{La}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, после прокаливания на газовой горелке до полного удаления воды и частичного разложения, отжигали в печи при температуре 900°C в течение 3 часов. В печи происходил следующий процесс:



Так было получено 0.3 г *образца 4*.

Синтез CeCrO₃

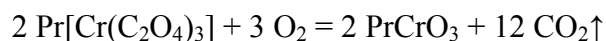
1.46 г полученного ранее Ce[Cr(C₂O₄)₃]•nH₂O, после прокаливания на газовой горелке до полного удаления воды и частичного разложения, отжигали в печи в течение 3 часов при температуре 900°C. В печи происходил следующий процесс:



Таким образом, было получено 0.55 г *образца 5*.

Синтез PrCrO₃

0.92 г полученного ранее Pr[Cr(C₂O₄)₃]•nH₂O, после прокаливания на газовой горелке до полного удаления воды и частичного разложения, отжигали в печи при температуре 900°C в течение 3 часов. В печи происходил следующий процесс:



Так было получено 0.44 г *образца 6*.

4. Обсуждение результатов

Все полученные образцы были исследованы методом рентгенофазового анализа в камере Гинье, а так же были сняты спектры диффузного отражения.

Проведенный рентгенофазовый анализ показал, что при 600°C были получены однофазный LaCrO₄ (рис.1), смесь CeO₂ и Cr₂O₃ (рис. 2), а так же смесь Pr₂O₃ и Cr₂O₃ (рис. 3). Таким образом, *образец 1* представляет собой однофазный LaCrO₄, *образец 2* состоит из двух фаз - CeO₂ и Cr₂O₃, а *образец 3* из двух фаз - Pr₂O₃ и Cr₂O₃. Эти данные подтверждают, что возможен синтез LaCrO₄ вышеописанным методом при данных условиях.

Из данных рентгенофазового анализа следует, что при 900°C были получены: однофазный LaCrO₃ – образец 4 (рис. 4), смесь CeO₂ и Cr₂O₃ – образец 5 (рис.2) и смесь Pr₂O₃ и Cr₂O₃ – образец 6 (рис. 3).

Данные спектроскопии диффузного отражения подтверждают наличие в *образцах 2 – 6* Cr⁺³, а в *образце 1* – Cr⁺⁵ (рис. 5)

Из результатов проведенных анализов всех образцов можно предположить, что температуры в 900°C не достаточно для получения однофазных образцов PrCrO₃, PrCrO₄ CeCrO₃, CeCrO₄

5. Выводы

Были синтезированы образцы хроматов и хромитов редкоземельных элементов при 600°С и 900°С, и исследованы двумя методами. Из проведенного исследования было установлено:

1. возможно получить LaCrO_4 и LaCrO_3 вышеописанным методом;
2. синтез CeCrO_3 и CeCrO_4 данным методом при 600°С и при 900°С приводит к образованию смеси, содержащей CeO_2 и Cr_2O_3 ;
3. синтез PrCrO_3 и PrCrO_4 данным методом приводит к образованию Pr_2O_3 и Cr_2O_3 как при 600°С, так и при 900°С..

6. Рекомендации

- попробовать провести синтез CeCrO_3 , CeCrO_4 и PrCrO_3 , PrCrO_4 при температурах более высоких чем и 900°С
- попробовать получить хроматы La, Ce и Pr термическим разложением смеси нитратов соответствующих

7. Израсходованные вещества, сданный остаток, разбитая посуда

В рамках “десятидневного практикума” в процессе выполнения поставленной задачи было израсходовано 3.57 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, 3.63 г $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 9.072 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 2.3 г $\text{LaCr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2.27 г $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 2 г $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Было разбито две стеклянные колбы и одна воронка со стеклянным фильтром.

8. Список цитируемой литературы

1. А.И.Баранов, П.С.Бердоносов, Д.О.Чаркин. Начала химического эксперимента:
2. методическая разработка к практикуму. – М., 2005г.
3. Практикум по неорганической химии./ Под ред. Ю.Д.Третьякова. – М.: Академия, 2004г.
4. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон. Современная неорганическая химия. – М.: Мир, 1969г. т.3, стр.500-502, 516-518.
5. Ю.Д.Третьяков, Л.И.Мартыненко, А.Н.Григорьев, А.Ю.Цивадзе. Неорганическая химия. – М.: Химия, 2001г. т.1, стр.138-140, 146-168.
6. Справочник химика. – М.
7. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. – М.: Наука, 1988г.
8. Д.Н. Трифионов, Редкоземельные элементы. – М.: Издательство Академии Наук СССР, 1960г., стр. 44-52, 84-104.
9. Физика и химия редкоземельных элементов/Под ред. К.Гшнайдера и Л.Айринга. – М.: Металлургия, 1982г., стр.54
10. Рябин В.А., Киреева Н.В., Берг Н.А. Неорганические соединения хрома. – М.: Химия, 1981г.
11. В.А. Матюха, С.В. Матюха, Оксалаты редкоземельных элементов и актиноидов. – М.:Энергоатомиздат, 2004г., стр.35-36,337-338,358-360.
12. Simo C., Banks E., Holt S., Electronic structure of CrO_4^{3-} in $\text{Ca}_2(\text{CrO}_4, \text{PO}_4)\text{Cl}$ Inorg.Chem., 1970, v.9, p.183-186.

9. Приложения

Ниже приведены данные рентгенофазового анализа и спектроскопии диффузного отражения, представленные в виде графиков зависимости интенсивности от угла 2θ и безразмерной величины A от длины волны, соответственно.

9.1 Данные РФА

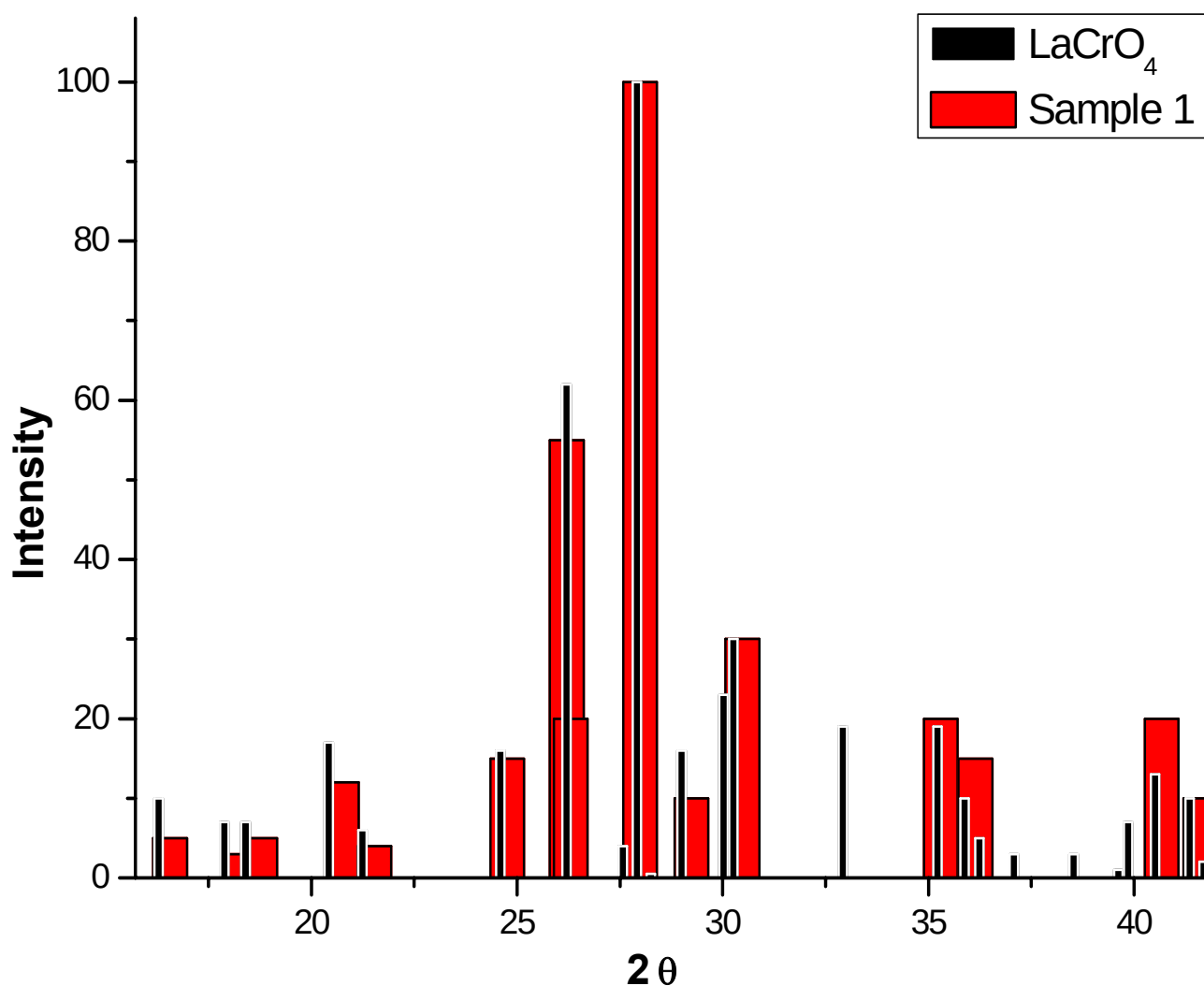


Рис.1 Образец 1

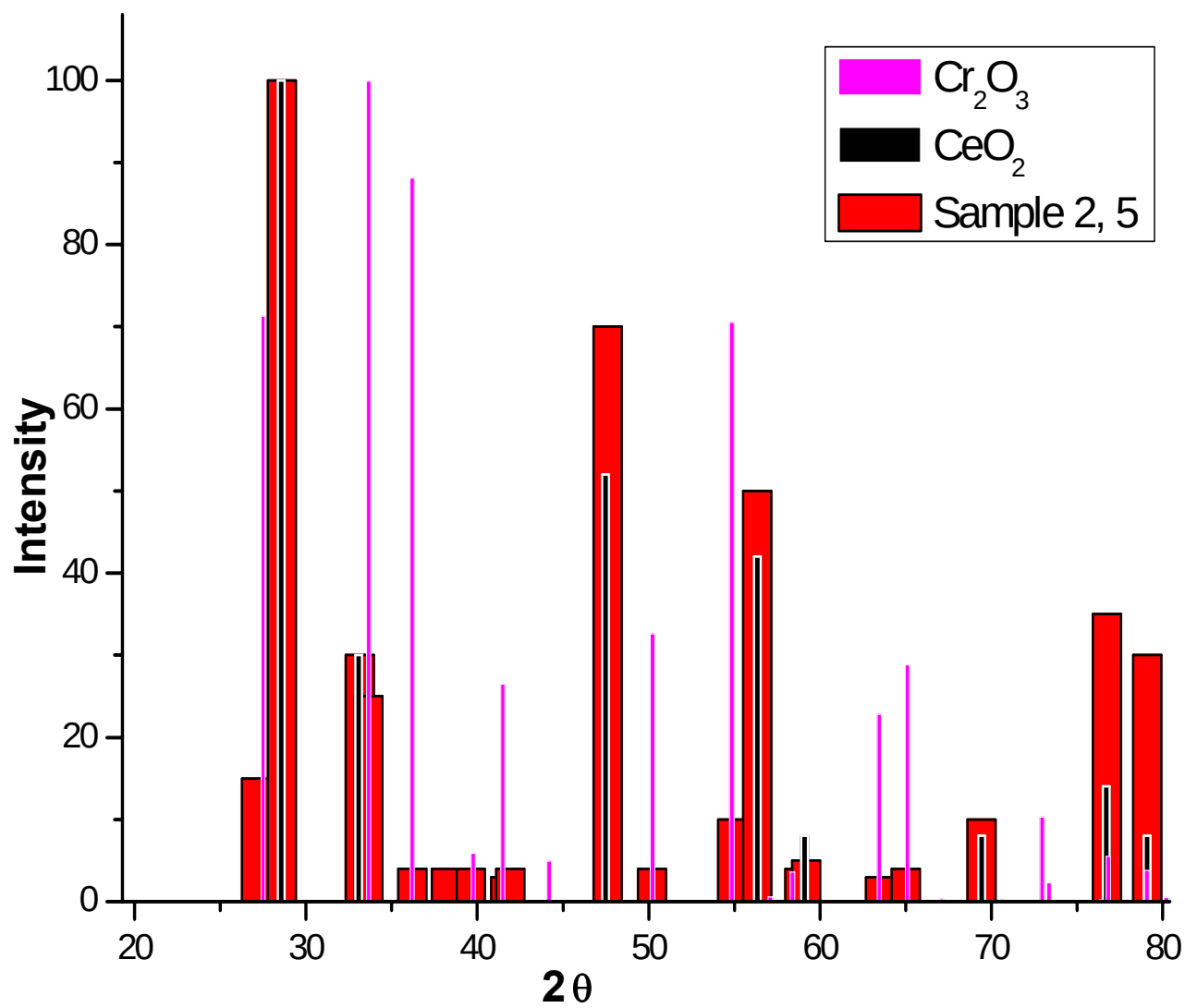


Рис. 2 Образец 2, образец 5

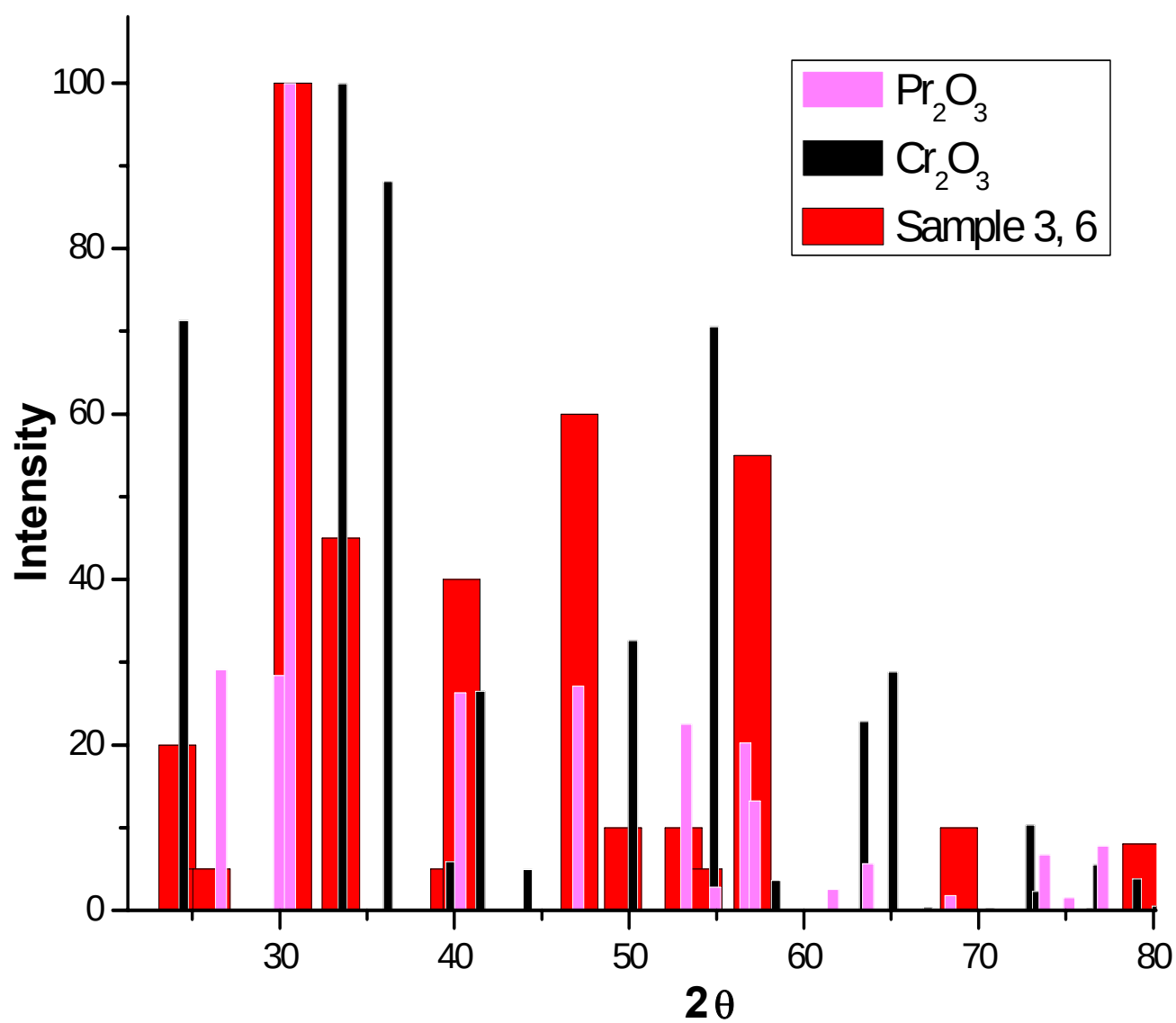


Рис. 3 Образец 3, образец 6

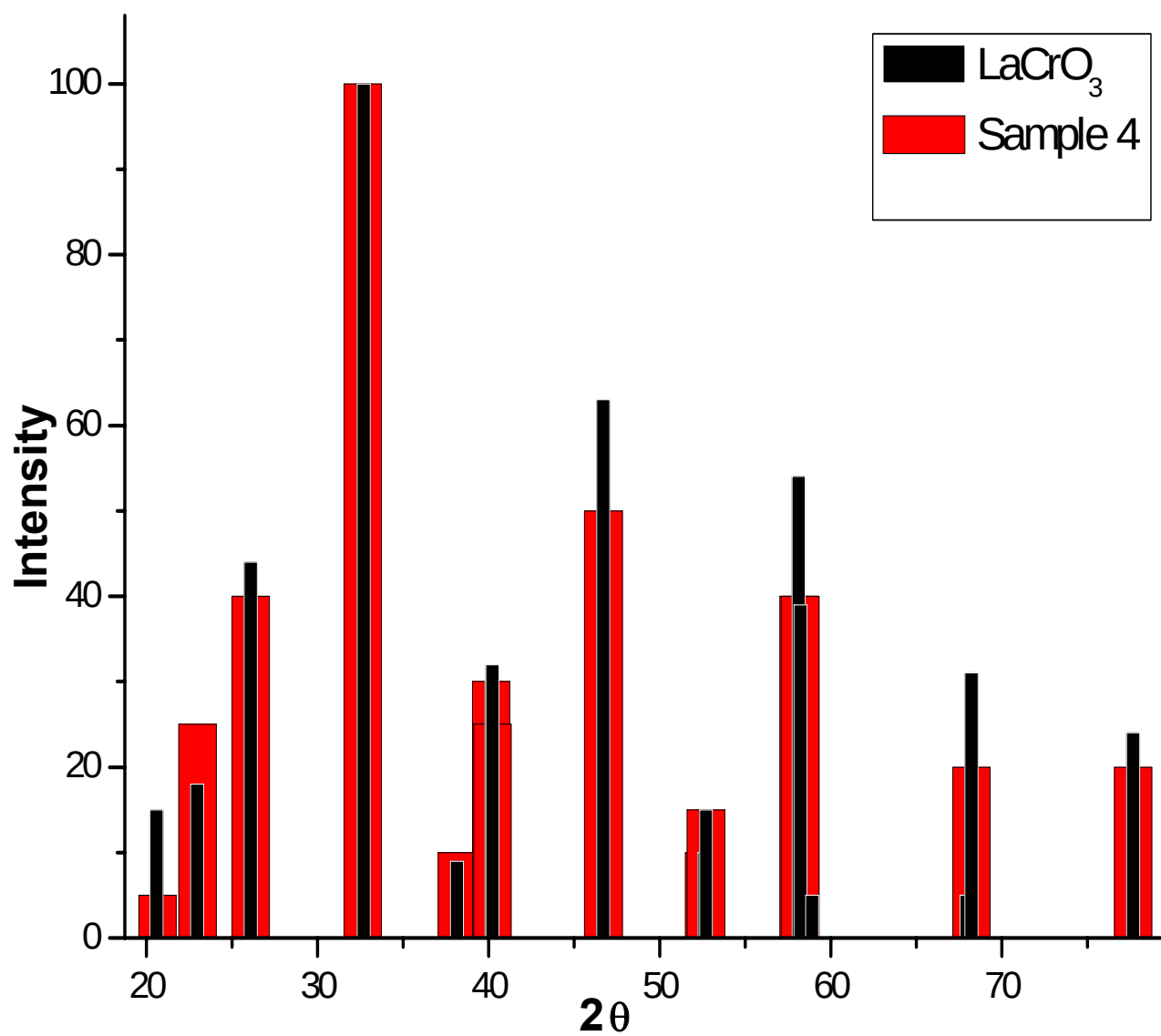


Рис. 4 Образец 4

9.2 Данные СДО

