

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА**

отчет по десятинедельному практикуму

**Синтез хроматов и хромитов РЗЭ
и твердых растворов на их основе**

**Выполняли:
Азиев Р.В.
Чепига А.А.
Королев В.В.**

**Руководители:
Жиров Александр Иванович
Коренев Юрий Михайлович
Брылев Олег Александрович
Гаршев Алексей Викторович**

Москва 2008

Содержание

<u>Введение</u>	3
<u>Литературный обзор</u>	3
<u>Экспериментальная часть</u>	4
<u>Обсуждение результатов</u>	7
<u>Выводы</u>	7
<u>Рекомендации</u>	8
<u>Израсходованные вещества, разбитая посуда</u>	8
<u>Список цитируемой литературы</u>	8
<u>Приложения</u>	9

1. Введение

Основной целью данной работы являлось приобретение практических навыков работы в химической лаборатории в процессе выполнения поставленной задачи: синтеза хромитов, хроматов РЗЭ и твердых растворов на их основе и определении состава полученных образцов.

2. Литературный обзор

Хромиты РЗЭ относятся к структурному типу перовскита с общей формулой ABO_3 , где А — РЗЭ, В — Cr^{3+} .

Существует ряд методов - синтеза хромитов РЗЭ, в том числе твердофазный, методы совместного соосаждения с последующей термообработкой и др.

Среди хромитов РЗЭ наиболее изучены и представляют практический интерес хромит лантана и хромит иттрия.

Это связано с тем, что хромиты РЗЭ имеют значительную электропроводность и слабоположительный температурный коэффициент её изменения.

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). Так, церий (III) склонен окисляться до церия (IV), что создаёт препятствия для получения солей трёхвалентного церия.

Хроматы РЗЭ - аморфные или мелкокристаллические порошки, трудно растворимые в воде. Они кристаллизуются с различным числом молекул воды в зависимости от способа получения.

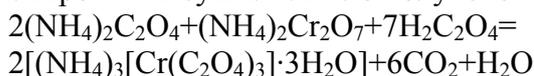
Хроматы $Ln_2(CrO_4)_3 \cdot xH_2O$ осаждаются из растворов нитратов или хлоридов РЗЭ раствором хромата калия, однако у иттрия и тяжелых лантаноидов — Er, Yb образуются основные хроматы, выпадающие в виде малорастворимых осадков $Ln(OH)CrO_4 \cdot xLn(OH)_3$. Также РЗЭ проявляют склонность к образованию двойных хроматов с K_2CrO_4 и $(NH_4)_2CrO_4$: $3K_2CO_4 \cdot Ln_2(CrO_4)_3 \cdot nH_2O$, $4K_2CrO_4 \cdot Ln_2(CrO_4)_3 \cdot nH_2O$ и др.

3. Экспериментальная часть

Синтез образцов:

Синтез прекурсора $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$

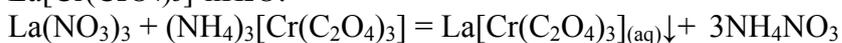
Смесь 6,2 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и 6,3 г $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ растворяли в воде на водяной бане, к полученному раствору присыпали $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ до прекращения выделения газа (около 20 г). Далее раствор продолжали выпаривать, после чего охлаждали в кристаллизаторе, помешивая стеклянной палочкой. Выделившиеся кристаллы отфильтровали на воронке со стеклянным фильтром и высушили. Было получено 12,2 г вещества. Выход составил 57,5%



Был проведён массовый анализ полученного образца. Массовая доля оксида хрома (III) составила 18,3 %; превышение связано с наличием в образце непрореагировавшего оксалата хрома (III)

Синтез хромита лантана LaCrO_3

1. Получение хромита лантана трисоксалатным методом. В 5 мл воды было растворено 1,81 г $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В другой пробирке растворили 1,77 г $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и прилили получившийся раствор к раствору нитрата лантана. Выпал мелкодисперсный осадок зеленого цвета, который был отфильтрован на воронке со стеклянным фильтром, промыт 15 мл этилового спирта и высушен на воздухе. Таким образом, было получено 2,01 г $\text{La}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

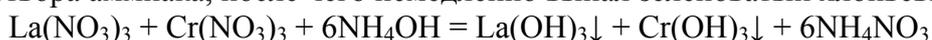


2 г этого осадка прокалили на газовой горелке до частичного разложения и удаления воды (потеря массы составила 0,21 г), а затем отжигали одну часть порошка (0,85 г) в течение 2 часов в печи при температуре 900°C, а вторую часть (0,85 г) в течение 2 часов в печи при температуре 1200°C. В печи протекает следующий процесс:

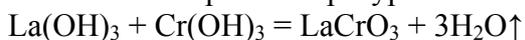


После отжига было получено 0,79 г образца №1 и 0,78 г образца №2 темно-зелёного цвета.

2. Получение хромита лантана методом соосаждения. В 10 мл воды было растворено 1,81 г $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1,40 г $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. К полученному раствору прилили 20 мл 13%-ого раствора аммиака, после чего немедленно выпал зеленоватый хлопьевидный осадок:



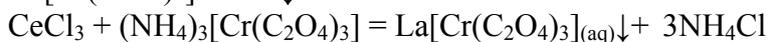
который был отфильтрован на бумажном фильтре и высушен на воздухе. Полученные таким образом 1,35 г этого осадка прокалили на газовой горелке до частичного разложения и удаления воды (потеря массы составила 0,3 г), а затем отжигали одну часть порошка (0,55 г) в течение 2 часов в печи при температуре 900°C, а вторую часть (0,5 г) в течение 2 часов в печи при температуре 1200°C. В печи протекает следующий процесс:



После отжига было получено 0,45 г образца №3 и 0,51 г образца №4 темно-зелёного цвета.

Синтез хромита церия CeCrO_3

1. Получение хромита церия трисоксалатным методом. В 5 мл воды было растворено 1,48 г $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В другой пробирке растворили 1,80 г $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и прилили получившийся раствор к раствору хлорида церия. Выпал мелкодисперсный осадок зеленого цвета, который был отфильтрован на воронке со стеклянным фильтром, промыт 15 мл этилового спирта и высушен на воздухе. Таким образом, было получено 2,06 г $\text{Ce}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O} \downarrow$.

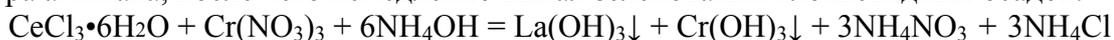


2 г этого осадка прокалили на газовой горелке до частичного разложения и удаления воды (потеря массы составила 0,33 г), а затем отжигали одну часть порошка (0,85 г) в течение 2 часов в печи при температуре 900°C , а вторую часть (0,85 г) в течение 2 часов в печи при температуре 1200°C . В печи протекает следующий процесс:

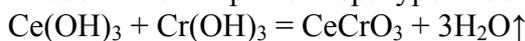


После отжига было получено 0,74 г образца №5 и 0,75 г образца №6 темно-зелёного цвета.

2. Получение хромита церия методом соосаждения. В 10 мл воды было растворено 1,48 г $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1,81 г $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. К полученному раствору прилили 20 мл 13%-ого раствора аммиака, после чего немедленно выпал зеленоватый хлопьевидный осадок:



который был отфильтрован на бумажном фильтре и высушен на воздухе. Полученные таким образом 1,9 г этого осадка прокалили на газовой горелке до частичного разложения и удаления воды (потеря массы составила 0,29 г), а затем отжигали одну часть порошка (0,80 г) в течение 2 часов в печи при температуре 900°C , а вторую часть (0,80 г) в течение 2 часов в печи при температуре 1200°C . В печи протекает следующий процесс:



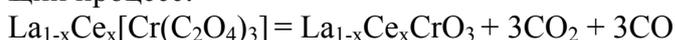
Синтез твердых растворов

Были приготовлены твердые растворы состава $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$) путем:

1. Получение твердых растворов состава $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$) трисоксалатным методом. В 5 мл воды были растворены $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В другой пробирке растворили $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и прилили получившийся раствор к раствору хлорида церия и нитрата лантана. Выпал мелкодисперсный осадок зеленого цвета, который был отфильтрован на воронке со стеклянным фильтром, промыт 15 мл этилового спирта и высушен на воздухе.



Полученный осадок прокалили на газовой горелке до частичного разложения и удаления воды, а затем отжигали 2 часа в печи при температуре 900°C . В печи протекает следующий процесс:



2. Получение твердых растворов состава $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$) методом соосаждения. В 5 мл воды были растворены $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. К полученному раствору прилили 13,5 %-ный раствор аммиака. Выпал хлопьевидный осадок зеленого цвета, который был отфильтрован на воронке с бумажным фильтром и высушен на воздухе.



Полученный осадок прокалили на газовой горелке до частичного разложения и удаления

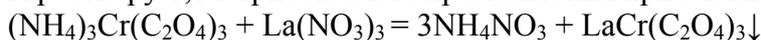
воды, а затем отжигали 2 часа в печи при температуре 900°C. В печи протекает следующий процесс:



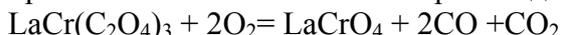
Синтез хроматов:

Синтез хромата лантана LaCrO_4

К раствору 1,1 г трисоксалата хромаммония прибавляют раствор 1,3 г $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



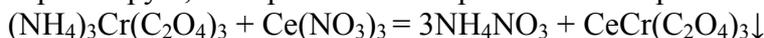
Выделившийся осадок отфильтровывают и прокаливают на газовой горелке на протяжении 10-15 минут. Затем помещают в алундовый тигель и отжигают в печи при 600°C на протяжении 50 часов. В печи происходят следующие процессы:



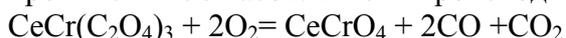
После отжига было получено 0,95 г образца № 7

Синтез хромата церия CeCrO_4

К раствору 1,20 г трисоксалата хромаммония прибавляют раствор 1 г $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



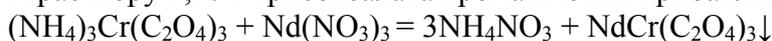
Выделившийся осадок отфильтровывают и прокаливают на газовой горелке на протяжении 10-15 минут. Затем помещают в алундовый тигель и отжигают в печи при 600°C на протяжении 50 часов. В печи происходят следующие процессы:



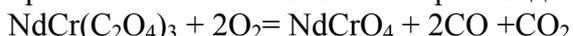
После отжига было получено 0,6 г образца № 8

Синтез хромата неодима NdCrO_4

К раствору 1,17 г трисоксалата хромаммония прибавляют раствор 1,3 г $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



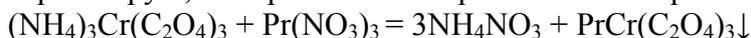
Выделившийся осадок отфильтровывают и прокаливают на газовой горелке на протяжении 10-15 минут. Затем помещают в алундовый тигель и отжигают в печи при 600°C на протяжении 50 часов. В печи происходят следующие процессы:



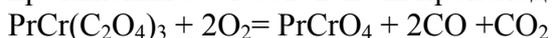
После отжига было получено 0,72 г образца № 9

Синтез хромата празеодима PrCrO_4

К раствору 1,24 г трисоксалата хромаммония прибавляют раствор 1,3 г $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



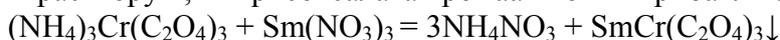
Выделившийся осадок отфильтровывают и прокаливают на газовой горелке на протяжении 10-15 минут. Затем помещают в алундовый тигель и отжигают в печи при 600°C на протяжении 50 часов. В печи происходят следующие процессы:



После отжига было получено 0,68 г образца № 10

Синтез хромата самария SmCrO_4

К раствору 1,1 г трисоксалата хромаммония прибавляют раствор 1,3 г $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



Раствор оставляют кристаллизоваться на сутки. Выделившийся осадок отфильтровывают и прокаливают на газовой горелке на протяжении 10-15 минут. Затем помещают в алундовый тигель и отжигают в печи при 600°C на протяжении 50 часов. В печи происходят следующие процессы:



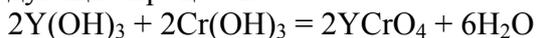
После отжига было получено 0.70 г образца № 11

Синтез хромата иттрия YCrO_4

К раствору 1.3 г $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 1.08 г $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ прибавить 10 мл 13%-ного раствора аммиака.



Раствор оставляют кристаллизоваться на сутки. Выделившийся осадок отфильтровывают и прокачивают на газовой горелке на протяжении 10-15 минут. Затем помещают в алунодовый тигель и отжигают в печи при 600°C на протяжении 50 часов. В печи происходят следующие процессы:



После отжига было получено 0.73 г образца № 12

4. Обсуждение результатов

Полученные образцы были исследованы методом рентгенофазового анализа, а также были сняты спектры диффузного отражения. Данные РФА показали, что наиболее оптимальный путем получения чистого хромита лантана является трисоксалатный метод, так как при синтезе путем соосаждения гидроксидов образуются примеси. По данным рентгенофазового анализа видно, что:

Образцы №1№2 – это однофазный LaCrO_3 .

Образцы №3№4 – представляют собой хромит лантана, содержащий неопределенную примесь.

Образцы №5№6 - это смесь CeO_2 и Cr_2O_3 .

Образец № 7 представляет собой смесь LaCrO_4 и CrO_2 .

Образец №8 представляет собой смесь CeO_2 и Cr_2O_3 .

Образец № 9 состоит из смеси NdCrO_4 и NdCrO_3 .

Образец № 10 состоит из PrCrO_4 .

Образец № 11 представляет собой Sm_2O_3 .

Образец № 12 представляет собой однофазный YCrO_4

Данные спектроскопии диффузного отражения подтверждают наличие в образцах № 1-4 Cr^{+3} .

5. Выводы

В результате исследований проведенных в рамках практикума было установлено, что:

1. возможно синтезировать хромит лантана вышеописанными методами, причем трисоксалатный метод является наиболее оптимальным, так как в отличие от метода соосаждения не дает побочных продуктов.

2. синтезировать хромит и хромат церия описанными методами невозможно, предполагаемой причиной является неустойчивость соединений Ce (III) склонных к окислению до Ce (IV) при прокаливании в атмосфере воздуха. На практике это приводит к образованию системы из двух фаз CeO_2 и Cr_2O_3 .

3. возможно синтезировать хромат лантана данным методом, но продукт содержит примесь оксида хрома CrO_2 . Возможным путем решения проблемы получения чистого LaCrO_4 является увеличение времени прокаливания в печи.
4. возможно получить хромат неодима вышеописанным методом, но конечный продукт содержит примесь хромита.
5. синтезировать однофазный хромат иттрия данными методами возможно.
6. получить хромат самария описанными методами невозможно, так как образуется Sm_2O_3 (возможно это происходит еще на стадии осаждения)
7. возможно получение хромата празеодима данным методом, но продукт содержит примеси неопределенного состава, поэтому данный метод не является оптимальным для получения чистого хромата PrCrO_4 и требует доработки.
8. мы убедились на практике, что возможен синтез твердых растворов на основе хромитов лантана и церия общего состава $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$) как методом соосаждения раствором аммиака, так и трисоксалатным методом. Но результаты рентгенофазового анализа показывают, что наиболее оптимальным является трисоксалатный метод, так как он дает минимальное количество побочных продуктов, в отличие от метода соосаждения, являющегося непригодным для получения чистого вещества. Количество примесей увеличивается с количеством Се.

6. Рекомендации

Попробовать синтезировать CeCrO_3 проводя прокаливание в восстановительной атмосфере (H_2 , 600°C , 50 часов)

7. Израсходованные вещества, разбитая посуда

В рамках десятидневного практикума, в процессе выполнения поставленной задачи было израсходовано 8.52 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, 5.53 г $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 13.04 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 3.3 г $\text{LaCr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2.45 г $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 2.31 г $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1.1 г $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1.4 г $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

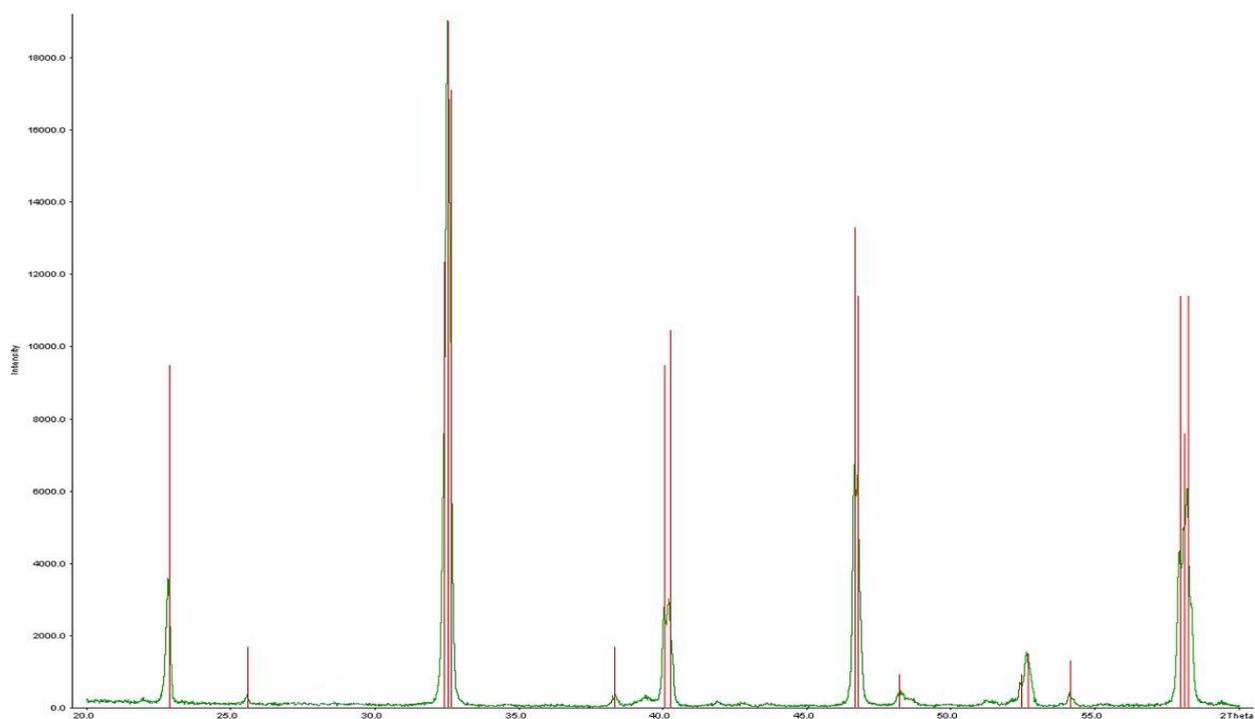
Были разбиты пробирка, два фарфоровых тигля и поломан один шпатель.

8. Список цитируемой литературы

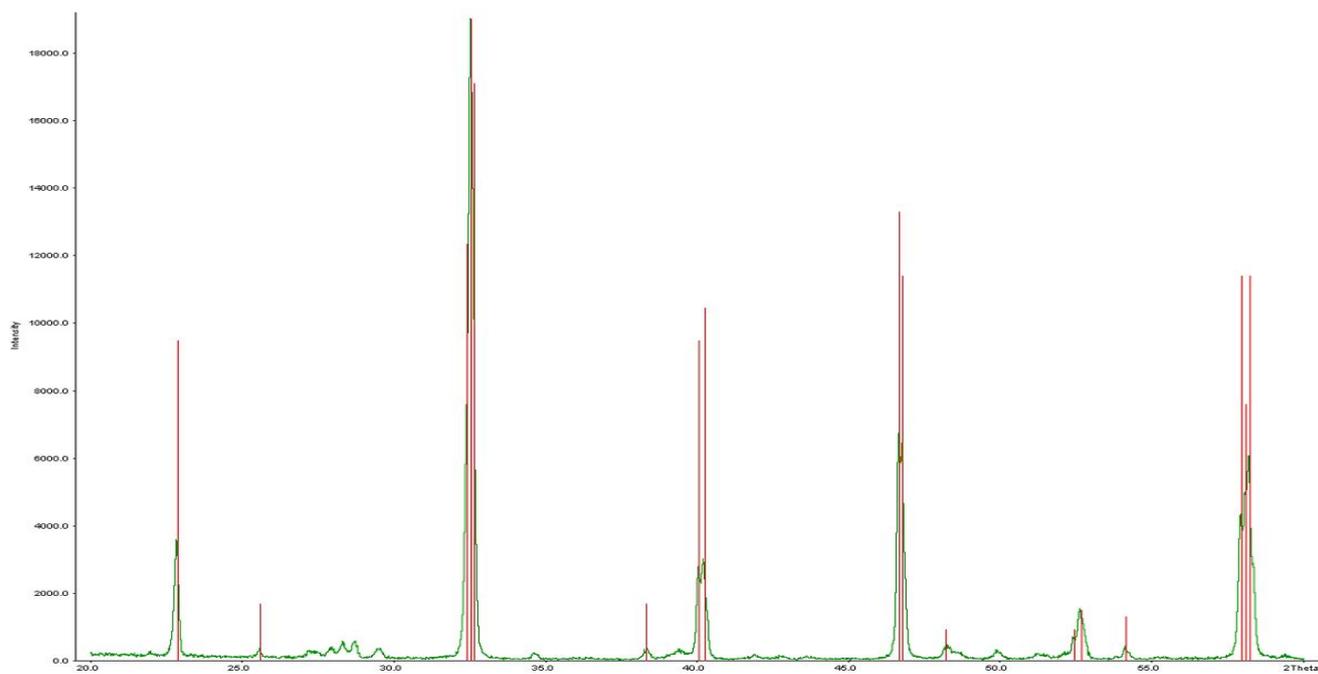
1. Практикум по неорганической химии./ Под ред. Ю.Д.Третьякова. – М.: Академия, 2004г.
2. Ю.Д.Третьяков, Л.И.Мартыненко, А.Н.Григорьев, А.Ю.Цивадзе. Неорганическая химия. – М.: Химия, 2001г. т.1
3. В.А. Матюха, С.В. Матюха, Оксалаты редкоземельных элементов и актиноидов. – М.: Энергоатомиздат, 2004г.
4. А.И.Баранов, П.С.Бердоносков, Д.О.Чаркин. Начала химического эксперимента: методическая разработка к практикуму.
5. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон. Современная неорганическая химия. – М.: Мир, 1969г. т.3
6. В.А. Матюха, С.В. Матюха, Оксалаты редкоземельных элементов и актиноидов. – М.: Энергоатомиздат, 2004г.
7. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. – М.: Наука, 1988г

9. Приложения

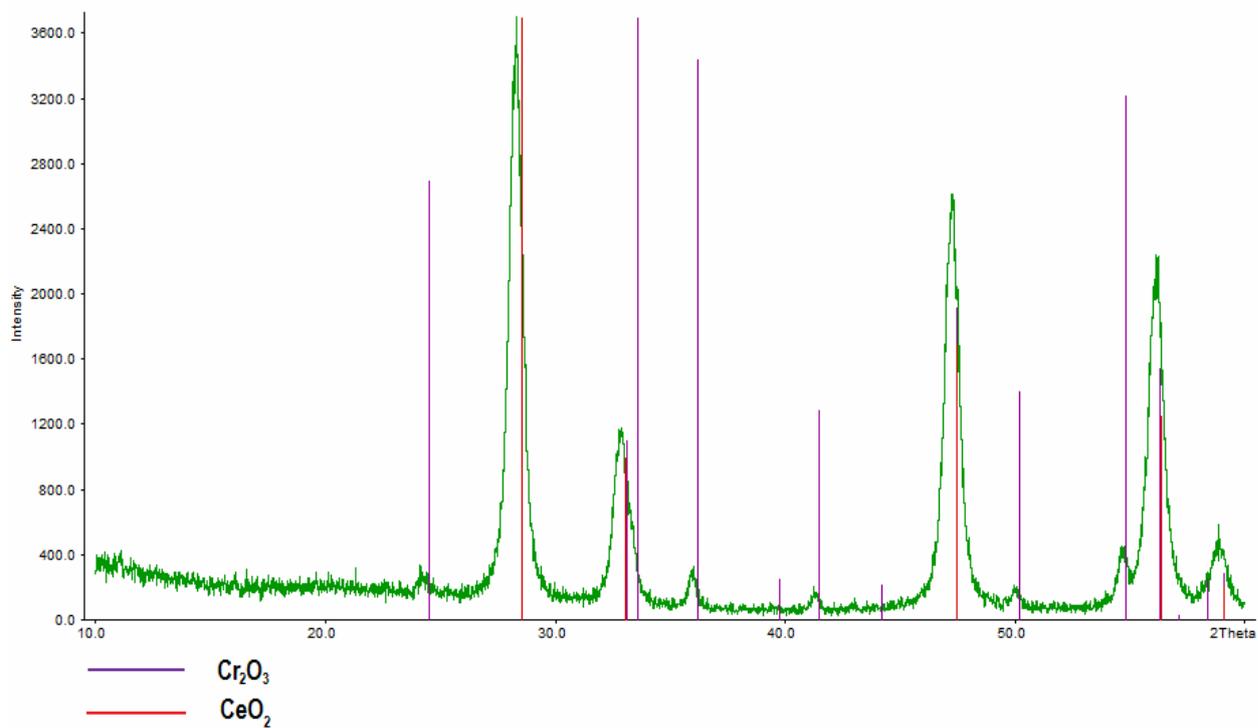
Ниже приведены данные рентгенофазового анализа и спектроскопии диффузного отражения, представленные в виде графиков зависимости интенсивности от угла 2θ и безразмерной величины A от длины волны, соответственно:



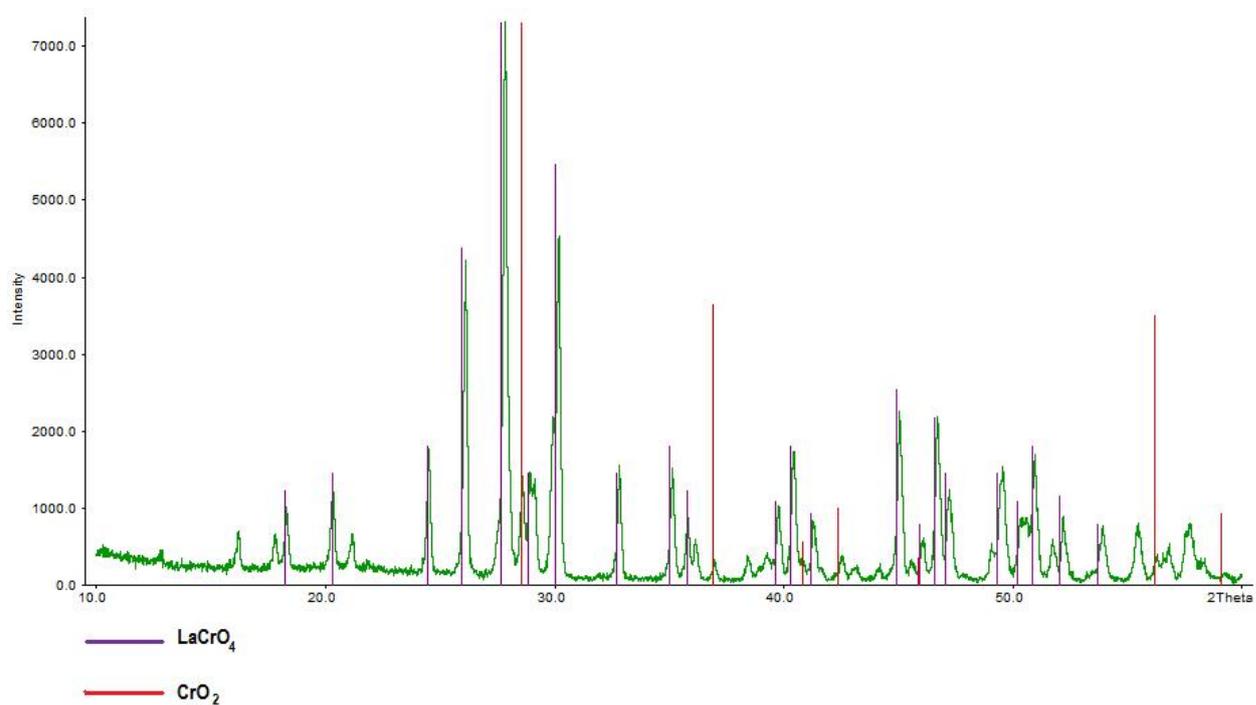
Результат XRD LaCrO₃, полученного трисоксалатным методом (образцы №1 №2)



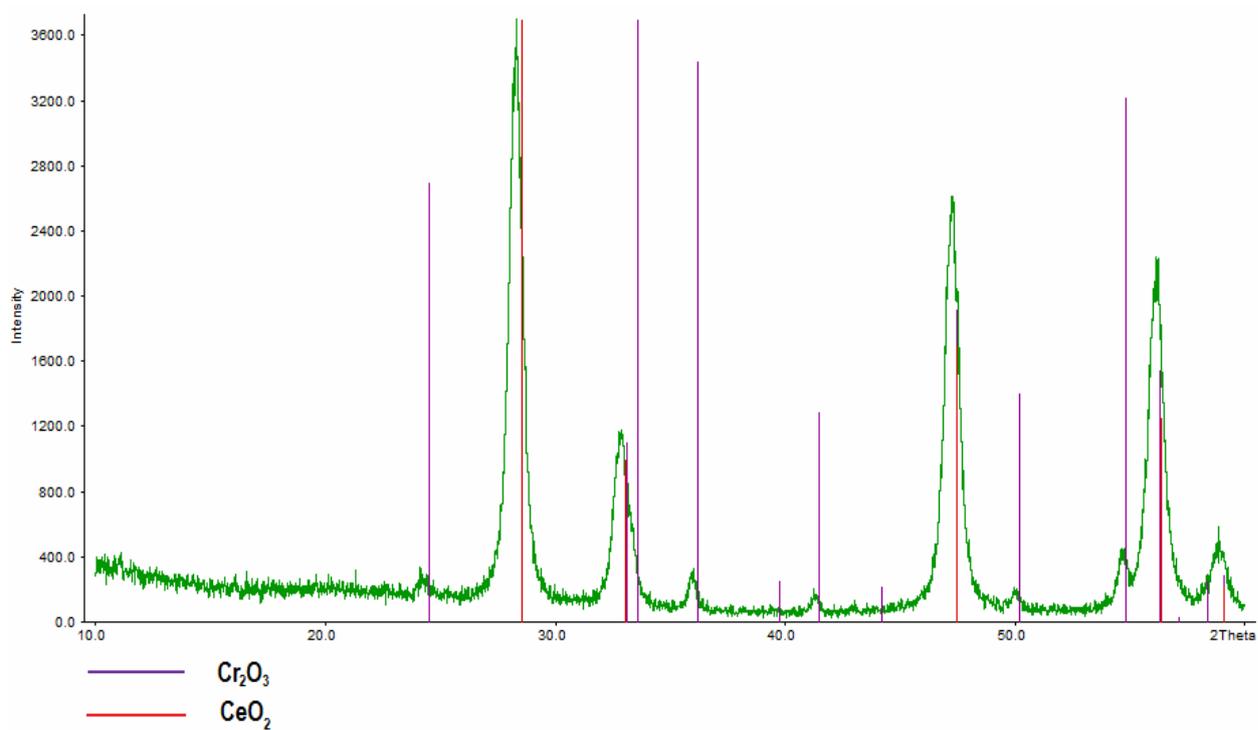
Результат XRD LaCrO_3 , полученного методом соосаждения р-ром NH_3 (образцы №3№4)



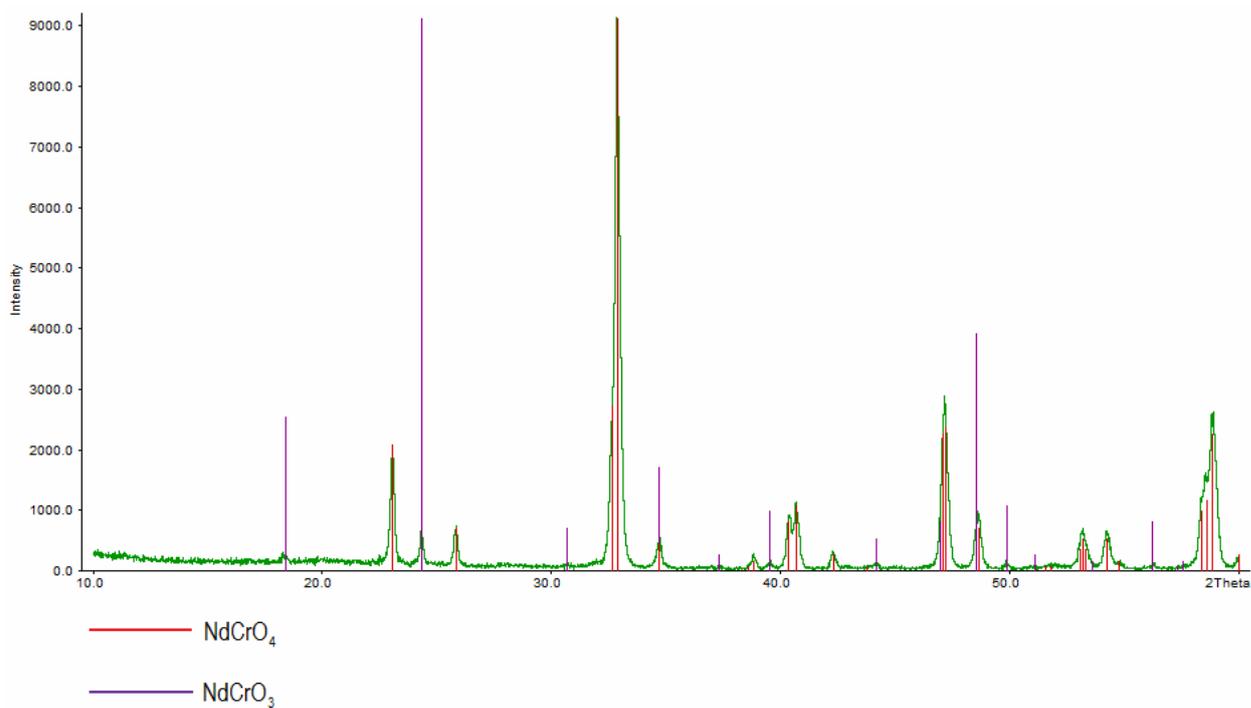
Результат XRD CeCrO_3 , полученного трисоксалатным методом (образцы №5№6)



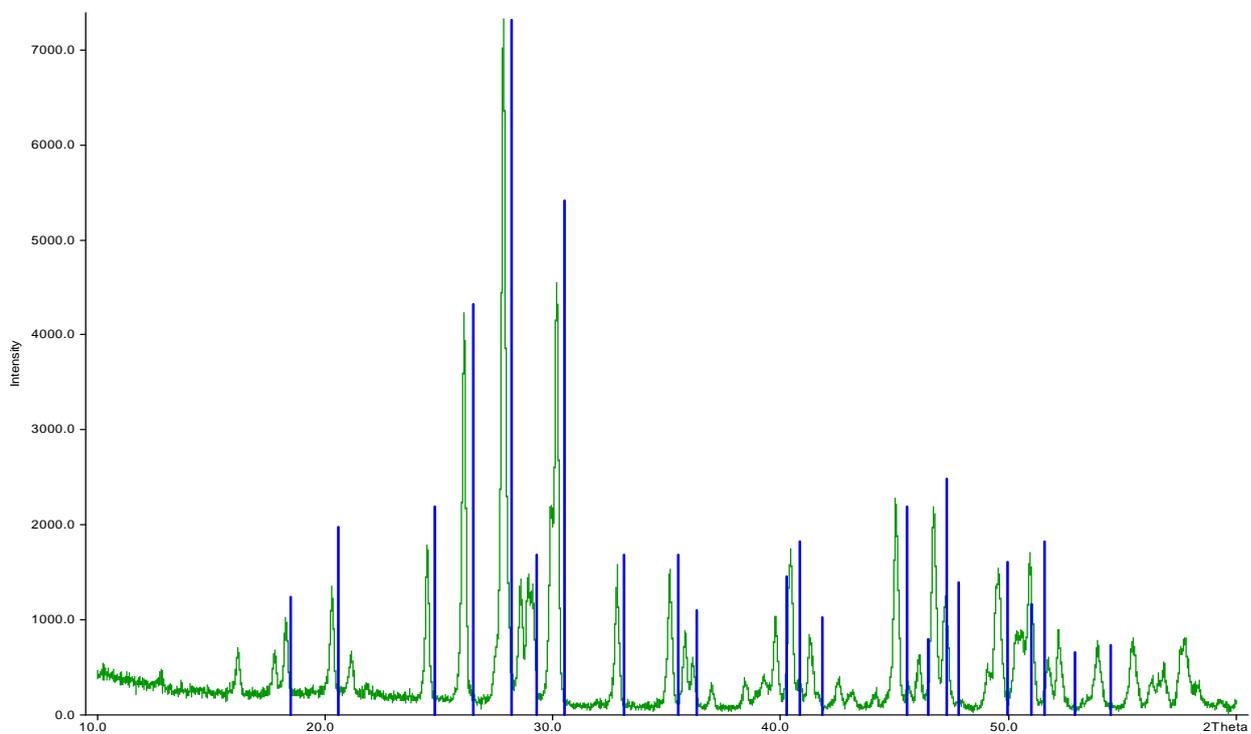
Резултат XRD LaCrO₄ (образец 7)



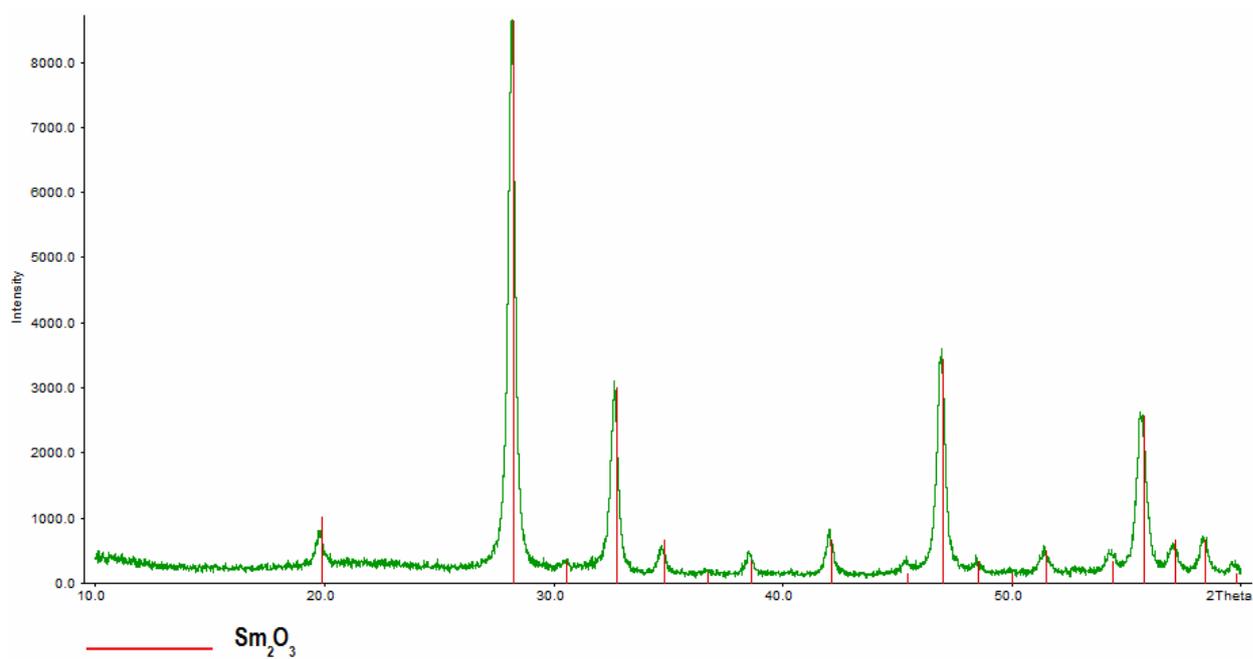
Резултат XRD CeCrO₄ (образец № 8)



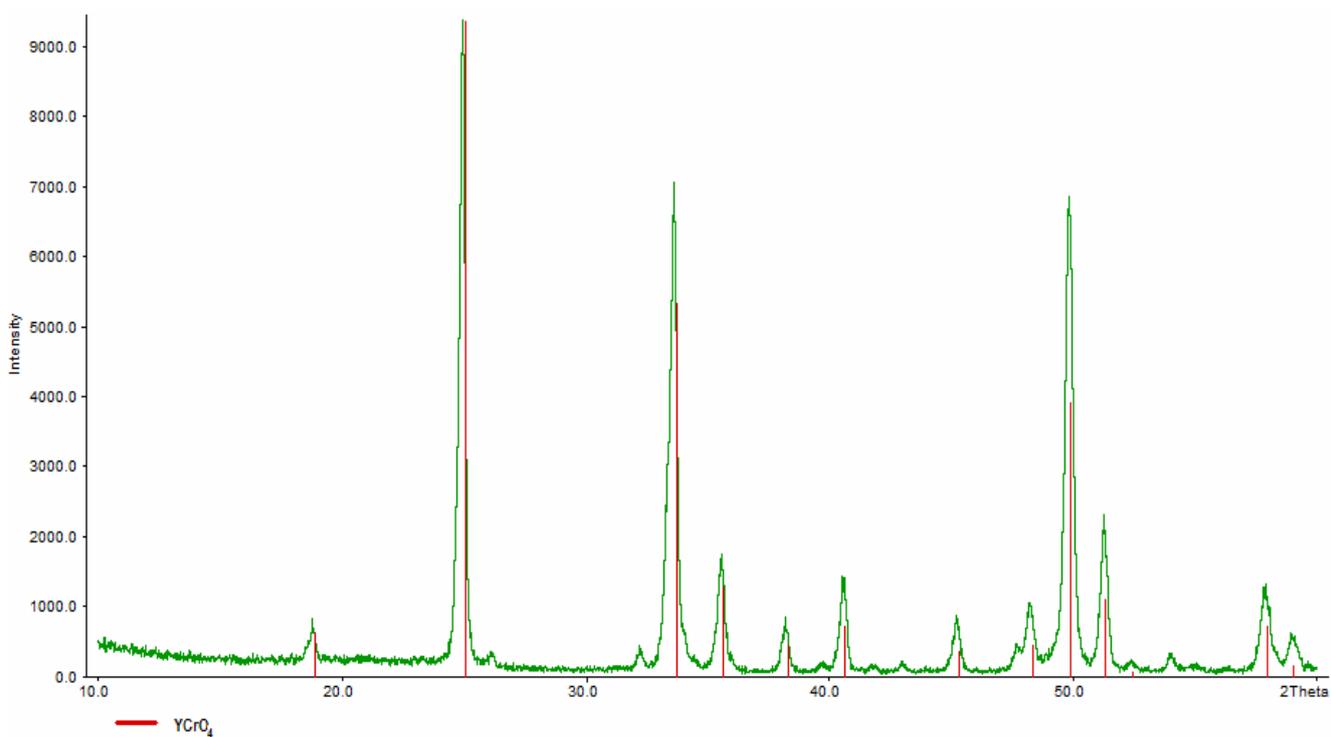
Результат XRD NdCrO₄ (образец № 9)



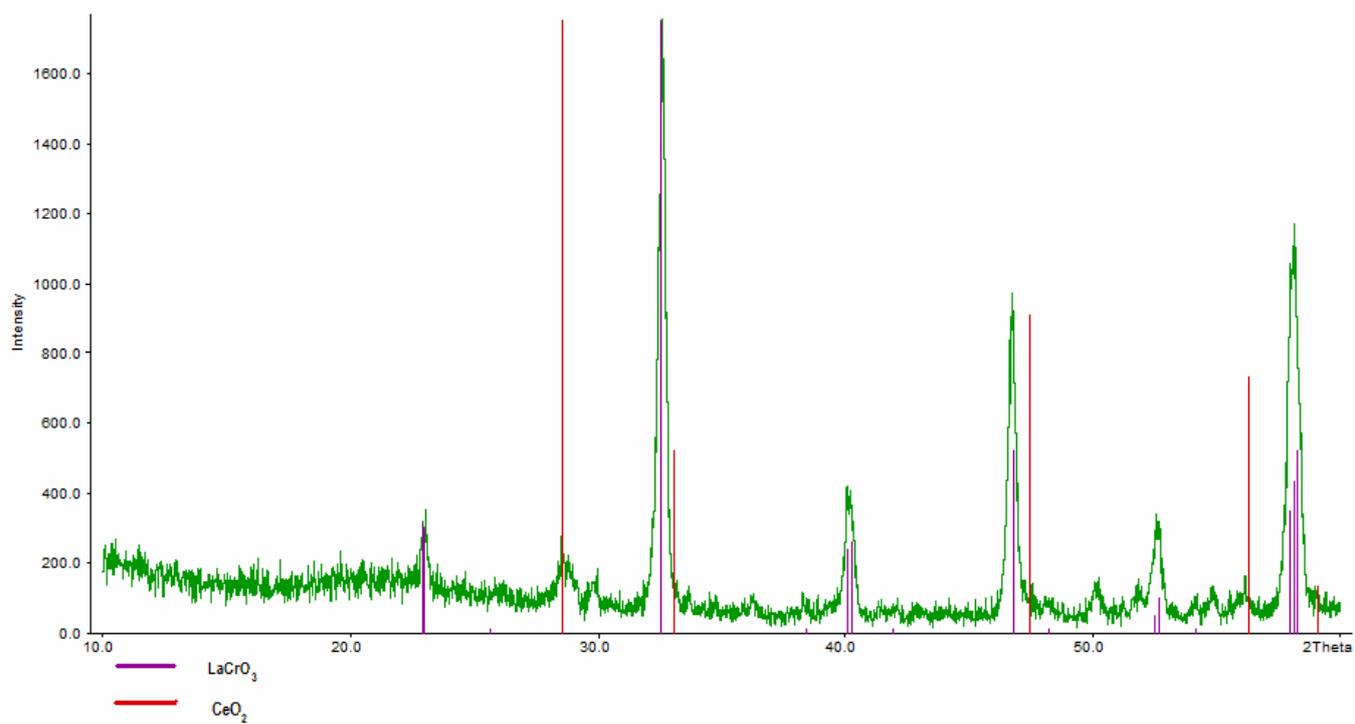
Результат XRD PrCrO₄ (образец № 10)



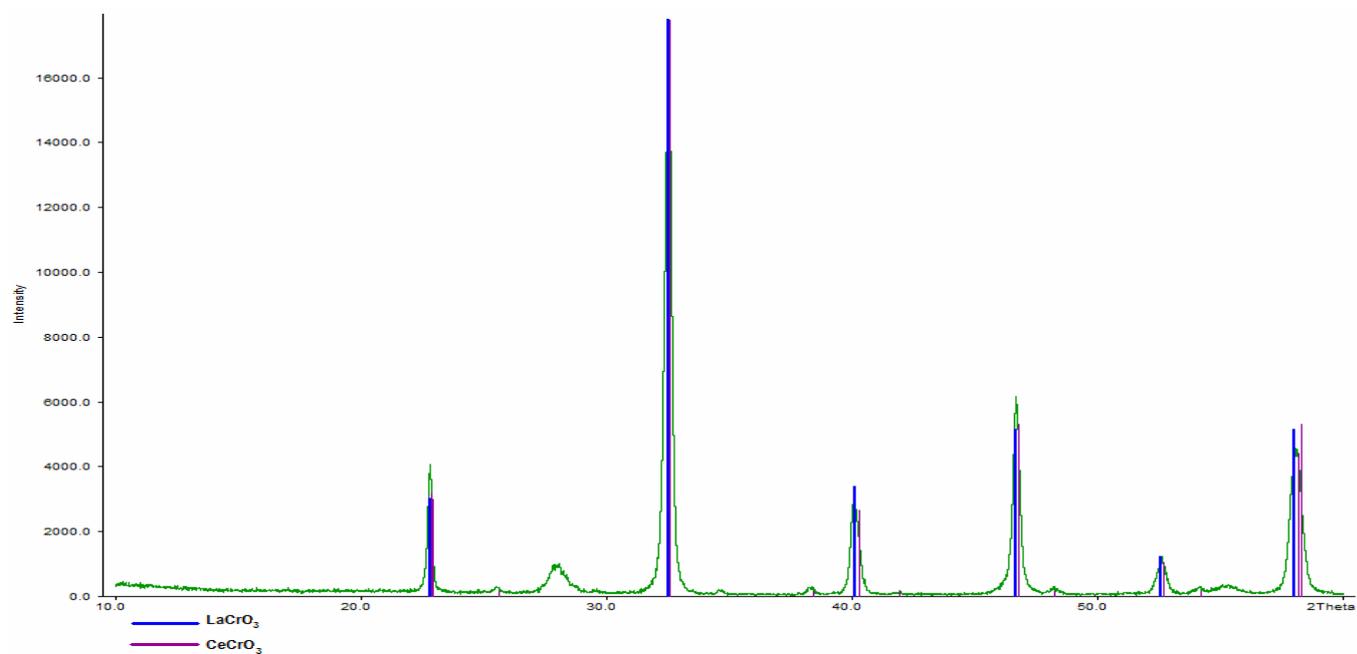
Результат XRD SmCrO₄ (образец № 11)



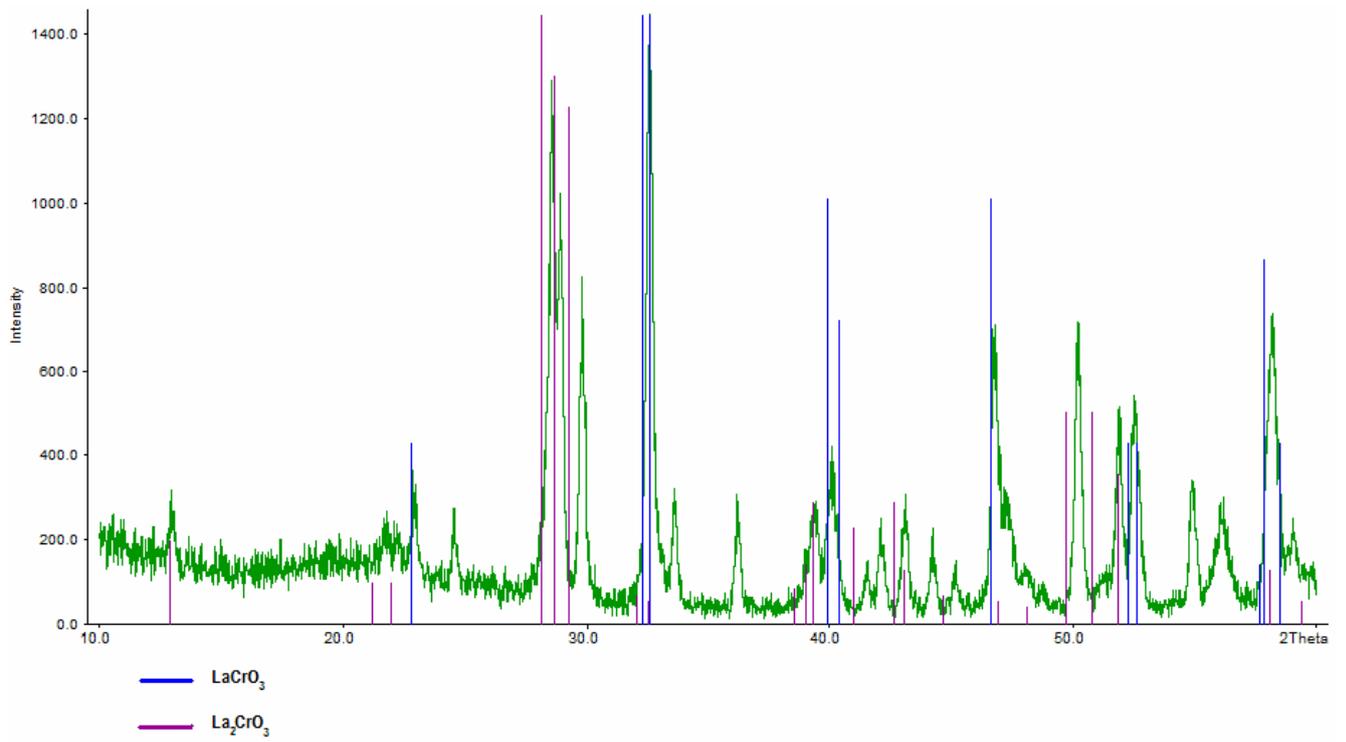
Результат XRD YCrO₄ (образец № 12)



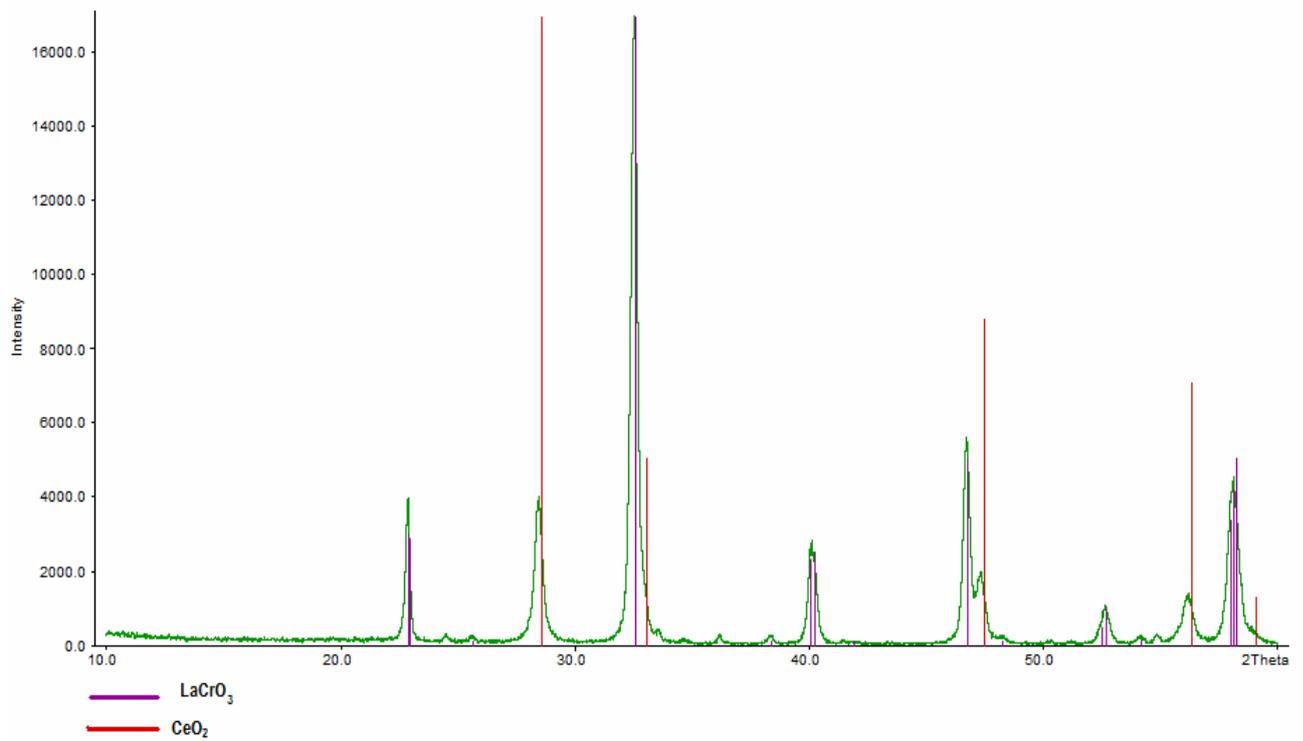
La_{0,9}Ce_{0,1}CrO₃ аммиачный метод



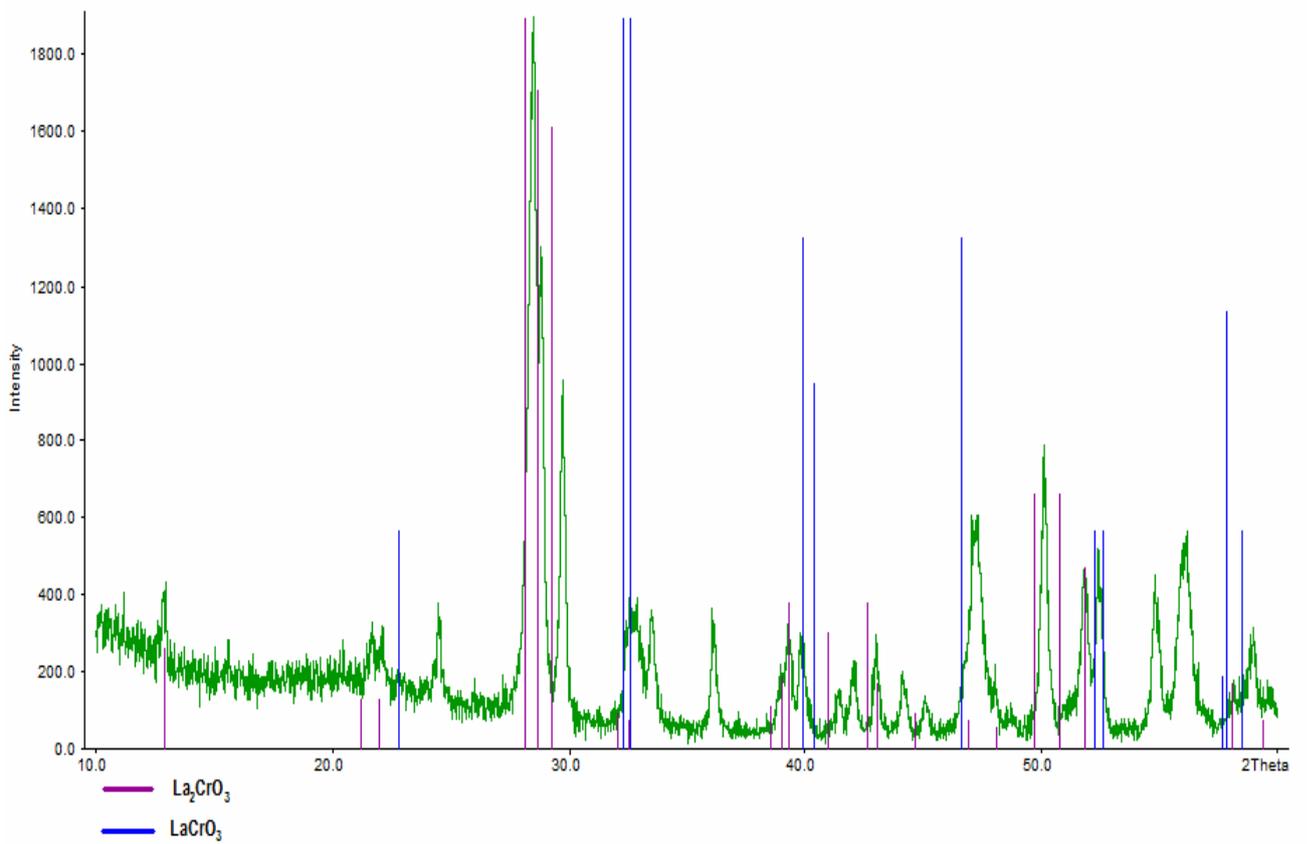
La_{0,9}Ce_{0,1}CrO₃ трисоксалатный метод



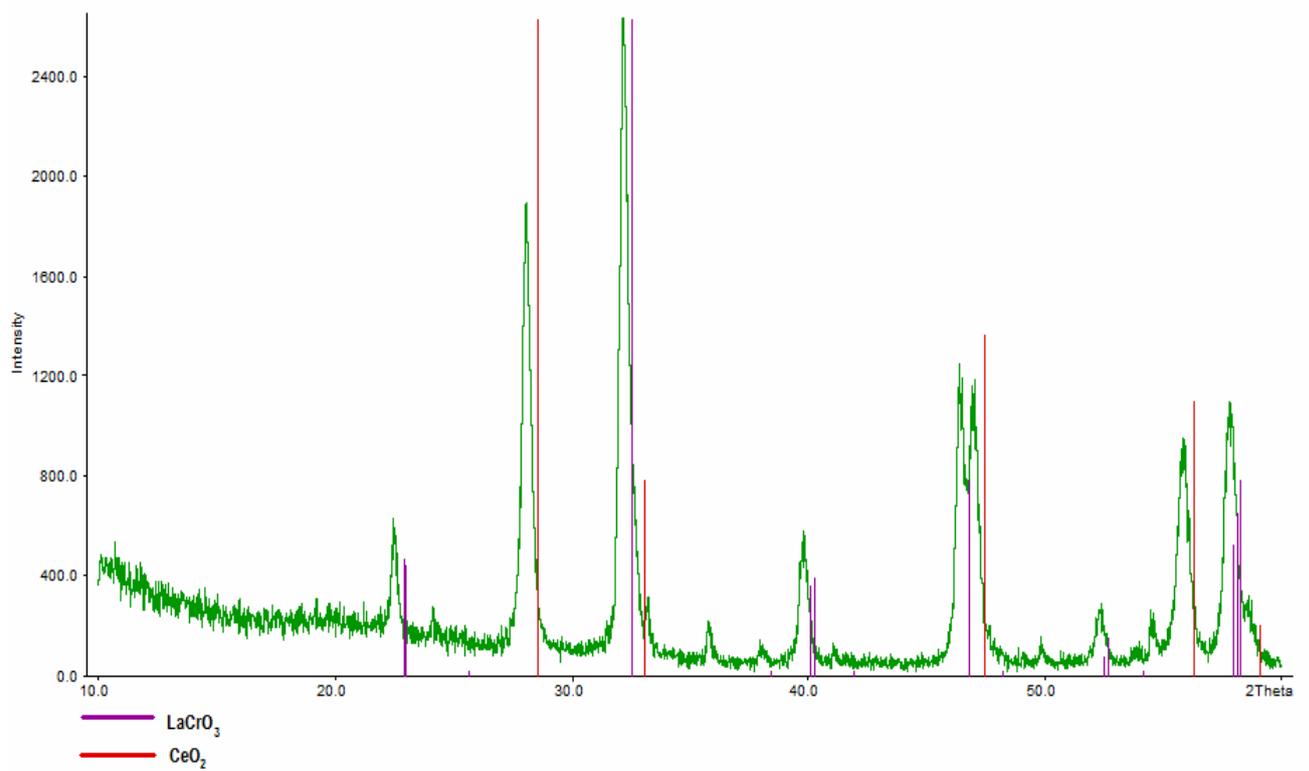
La_{0,8}Ce_{0,2}CrO₃ аммиачный метод



La_{0,7}Ce_{0,3}CrO₃ трисоксалатный метод

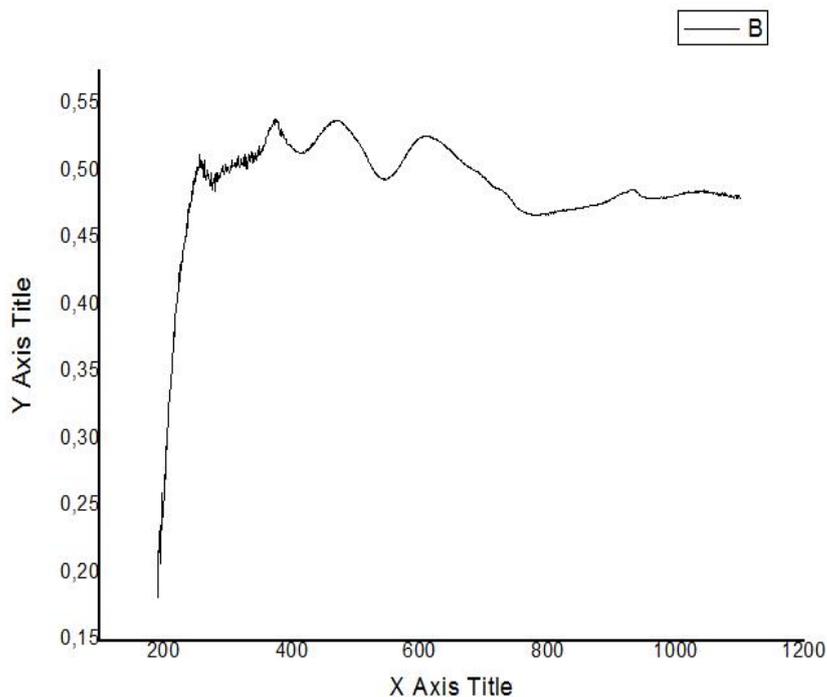


$\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{CrO}_3$ аммиачный метод

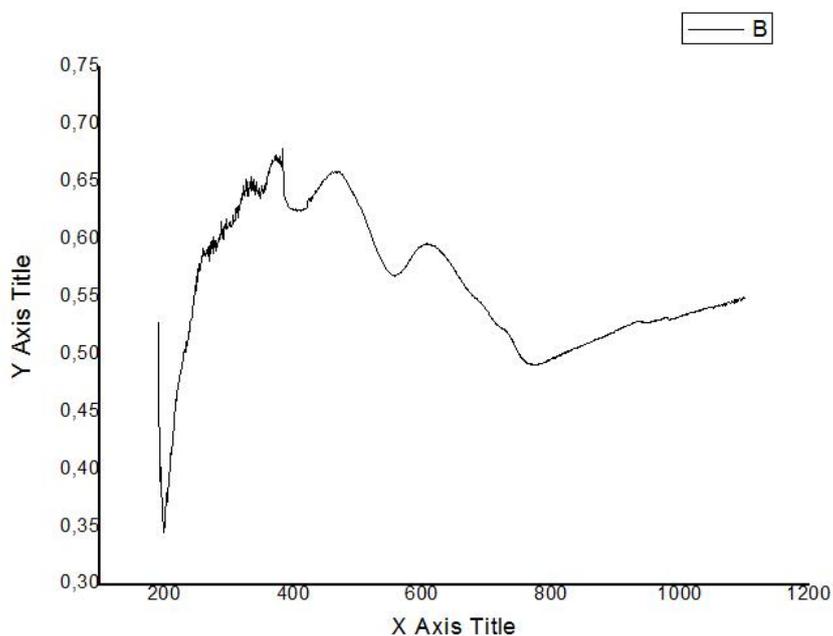


$\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{CrO}_3$ трисоксалатный метод

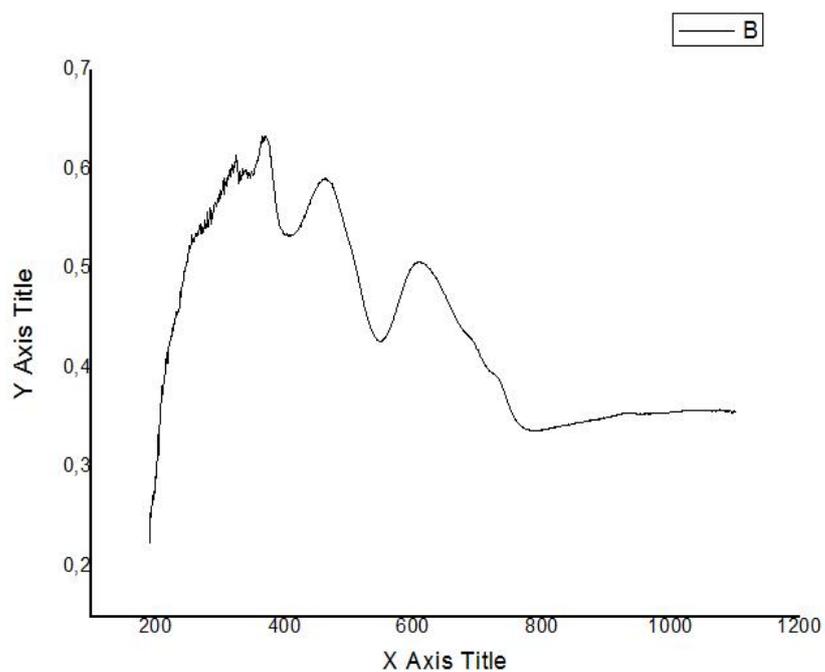
Спектры диффузного отражения



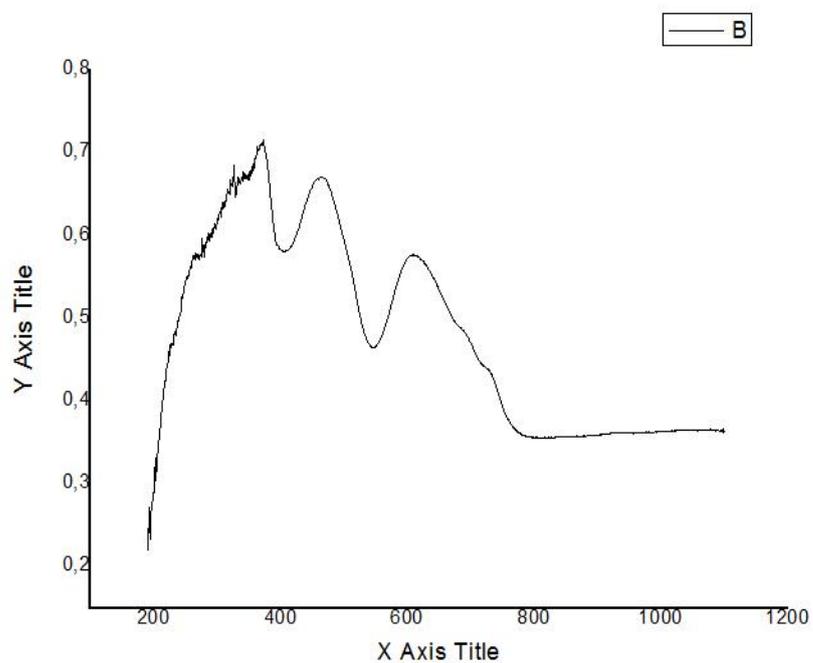
Спектр LaCrO_3 , полученного методом соосаждения раствором аммиака (р-р NH_3 приливался к р-ру солей)



Спектр LaCrO_3 , полученного методом соосаждения раствором аммиака (р-р солей приливался к р-ру NH_3)



Спектр LaCrO_3 полученного методом осаждения трисоксалатом



Стандартный спектр LaCrO_3