

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

отчет по десятинедельному практикуму

Синтез ScCrO_3

Выполняли:

Рулев М.И.

Козлякова Е.С.

Руководители:

Коренев Юрий Михайлович

Жиров Александр Иванович

Брылев Олег Александрович

Гаршев Алексей Викторович

Москва 2008

Содержание

1. Введение
2. Обзор литературы
3. Экспериментальная часть
 - 3.1. Синтез тригидрата триоксалатохромата(III) аммония
 - 3.2. Синтез LaCrO_3 .
 - 3.2.1 Оксалатный метод
 - 3.2.2 Метод соосаждения
 - 3.2.3 Обсуждение результатов.
 - 3.3. Синтез образцов.
 - 3.3.1 В стехиометрическом соотношении Sc к Cr 1:1
 - 3.3.2 В стехиометрическом соотношении Sc к Cr 1:3
 - 3.3.3 Обсуждение результатов
4. Выводы
5. Рекомендации
6. Израсходованные вещества, разбитая посуда
7. Список цитируемой литературы
8. Приложения (данные РФА)

1. Введение

Основной целью данной работы являлось приобретение практических навыков работы в химической лаборатории в процессе выполнения поставленной задачи: поиск наиболее оптимального метода синтеза ScCrO_3 на примере LaCrO_3 , а также непосредственно синтез ScCrO_3 .

2. Обзор литературы.

Хромит скандия используется как один из лучших и наиболее долговечных материалов для изготовления электродов МГД-генераторов (Магнитогидродинамический генератор - генератор электрического тока, использующий энергию плазмы, получаемую при сгорании топлива или в результате другой реакции.) К основной керамической массе добавляют предварительно окисленный хром и спекают, что придаёт материалу повышенную прочность и электропроводность. Наряду с диоксидом циркония как электродным материалом для МГД-генераторов, хромит скандия обладает более высокой стойкостью к эрозии соединениями цезия (используемого в качестве плазмообразующей добавки).

Основной проблемой является поиск наиболее оптимального метода получения хромита скандия. Существующий метод, получение хромита непосредственно спеканием в печи Cr_2O_3 и Sc_2O_3 при 1200°C и 45атм в течение 3 часов, неэкономичен и крайне неудобен для синтеза в лабораторных условиях.

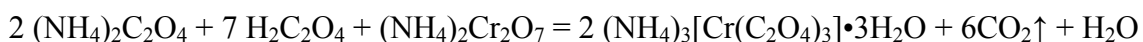
В рамках одной из задач данного практикума был поиск новых оптимальных методов получения хромита скандия на примере LaCrO_3 . Хромит лантана обладает высокой огнеупорностью, на его основе изготавливают керамику и нагревательные элементы. Наиболее характерной степенью окисления для лантана, проявляемой им в соединениях, является +3, что связано со строением его внешних энергетических уровней ($6s^2 5d^1$). Существует несколько способов получения хромита лантана: термическое разложение $\text{La}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (при 900° и 1200°C), соосаждение. Синтез образцов LaCrO_3 был произведен разными способами, попытка синтеза ScCrO_3 и ScCr_3O_6 методом соосаждения, как наиболее эффективным, при этом в первом случае кол-во реагентов рассчитывалось так, чтобы Sc и Cr находились в стехиометрическом соотношении 1:1, при синтезе ScCr_3O_6 3:1 для Cr:Sc.

3. Экспериментальная часть.

Синтез некоторых образцов был проведен методом оксалатного осаждения, так как это позволило связать редкоземельный элемент в комплекс $\text{La}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, 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.

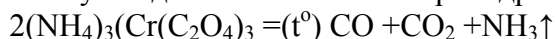
Для получения этого необходимого в синтезе вещества в фарфоровой чаше в H_2O растворили $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Фарфоровую чашу поставили на водяную баню и нагревали. После полного растворения веществ в раствор небольшими порциями добавили $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. 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 4,56 г $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Массовый анализ показал, что массовая доля хрома в образце составляла 12.25%, в то время как теоретически, она должна была составить 12.26%. Результаты показывают, что был получен достаточно чистый тригидрат триоксалатохромата(III) аммония.



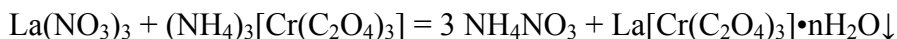
3.2. Синтез LaCrO_3 .

3.2.1 Оксалатный метод.

Для синтеза хромита лантана растворили 1 г $\text{LaCr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 1, 257 г $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (в разных пробирках с 7мл H_2O в каждой). Далее взаимодействие растворов можно осуществлять разными способами:

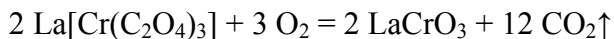
- 1) С предварительным нагреванием растворов и приливая $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (p-p) к $\text{LaCr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (p-p);
- 2) С предварительным нагреванием растворов и приливая $\text{LaCr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (p-p) к $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (p-p);
- 3) Без предварительного нагревания, приливая $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (p-p) к $\text{LaCr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (p-p);
- 4) Без предварительного нагревания, приливая $\text{LaCr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (p-p) к $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (p-p).

Экспериментально было получено, что быстрее всего и с наибольшим выходом реакция:



протекает без предварительного нагревания, приливая $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (p-p) к $\text{LaCr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (p-p). В результате реакции выпадает мелкодисперсный осадок темно-зеленого цвета, который был отфильтрован на воронке со стеклянным фильтром, промыт 20 мл этилового спирта и высушен на воздухе.

Полученный $\text{La}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, после прокаливания на газовой горелке до полного удаления воды и частичного разложения, отжигали в печи при температуре 900°C и 1200°C в течение 3 часов. В печи происходил следующий процесс:



Так было получено 1,56 г LaCrO_3 при 900°C

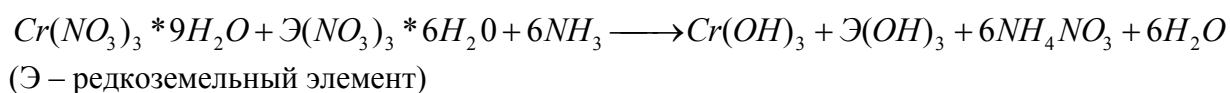
1,23 г LaCrO_3 при 1200°C

3.1.2 Метод соосаждения

Помимо оксалатного метода получения хромитов редкоземельных элементов нами был использован метод соосаждения.

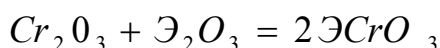
Общий метод получения

Раствор солей (нитрат редкоземельного элемента и нитрат хрома) смешивается с избытком 10% аммиака.



В результате получается осадок из гидроксидов редкоземельного элемента и хрома в смеси. Далее эта смесь отфильтровывается на фильтровальной бумаге и получается мокрый осадок, который в последствие высушивается на воздухе. Полученный сухой осадок перетирается в ступке в однородный порошок.

Далее он отжигается в тигле на газовой горелке, что приводит к разложению смеси сухих гидроксидов на оксиды, и далее эта смесь оксидов спекалась в печи при температуре 1200 С.



Получение

0,5г девятиводного нитрата хрома и 0,54125г шестиводного нитрата лантана растворили в воде (в разной посуде) и по мере растворения слили вместе.

В это время подготовим 10% раствор гидроксида аммония из 25%. Для этого нам потребовалось 0,1275г гидроксида аммония 25%. Долив до нужного объема воду, в результате получилось 0,541875мл 10%-ого гидроксида аммония. В приготовленный раствор солей добавляем аммиак, перемешиваем и ждем полного осаждения. Затем образец фильтруется на воронке со складчатым бумажным фильтром. Получившийся осадок перетирается в ступке, прокаливается. В результате получается смесь оксидов, которые в последствии спекаются в печи при температуре 1200 С.

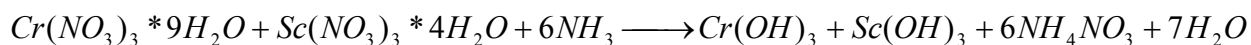
3.2.3 Обсуждение результатов

Сравнив данные рентгенофазового анализа синтезированных образцов (полученных оксалатным методом и методом соосаждения), можно сделать вывод, что более чистое вещество получается методом соосаждения. Об этом можно судить по наличию лишних пиков на РФА-диаграмме образца, полученного оксалатным методом, свидетельствующее о наличие примесей. На РФА-диаграмме образца, полученного методом соосаждения, лишние пики и какие-либо отклонения от нормы отсутствуют.

3.3. Получение хромита скандия

3.3.1 В соотношении Sc к Cr 1:1

Синтез хромита скандия аналогичен синтезу хромита лантана методом соосаждения. Происходят следующие реакции:



Реактивы: 2,7606г $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

2,0906г $Sc(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$

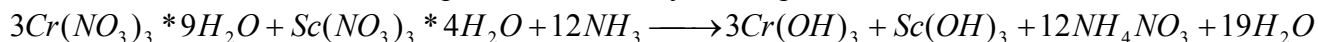
14,8697мл NH_4OH 10%-ого

После спекания, согласно данным РФА, получилась двухкомпонентная смесь оксидов хрома и скандия. Согласно фазовой диаграмме Cr_2O_3 - Sc_2O_3 соединение $ScCrO_3$ образуется при более высоком давлении, следовательно данным способом, при отсутствии высокого давления в совокупности с температурой 1200⁰С хромит скандия получить нель-

зя. Это подтверждают данные РФА, поскольку на диаграмме полученного вещества отсутствуют совпадения с идеальными значениями пиков интенсивности ScCrO_3 .

3.3.2 В соотношении Sc к Cr 1:3 (синтез ScCr_3O_6)

Синтез аналогичен 1:1, протекает по следующим реакциям:



Реактивы: 4,97093г $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

1,1352г $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

14,8697мл NH_4OH 10%-ого

3.3.3 Обсуждение результатов.

В результате, согласно данным рентгенофазового анализа, была получена двухкомпонентная смесь оксидов скандия и хрома, однако пики, соответствующие оксиду скандия оказались несколько сдвинуты, что может свидетельствовать о замещении некоторых атомов скандия на атомы хрома. Данное предположение можно подтвердить лишь дальнейшими исследованиями.

4.Выводы.

Были синтезированы образцы хромита La и совершена попытка синтеза ScCrO_3 и ScCr_3O_6 при 900 и 1200⁰С, которые были впоследствии исследованы с помощью рентгенофазового анализа. Из проведенного исследования было установлено:

1. среди двух известных методов получения LaCrO_3 с наибольшей скоростью и выходом идет синтез методом соосаждения.

2. синтез ScCrO_3 и ScCr_3O_6 данным методом при 1200⁰С приводит к образованию смеси, содержащей Sc_2O_3 и Cr_2O_3 , Фазовая диаграмма Sc_2O_3 - Cr_2O_3 показывает, что ScCrO_3 – соединение высокого давления, поэтому при понижении давления начинает разлагаться.

3. при синтезе ScCr_3O_6 наблюдается смещение пиков Sc_2O_3 , что может свидетельствовать о замещении некоторых атомов скандия на атомы хрома.

5.Рекомендации.

1. Исследовать образцы, полученные методом соосаждения на замещение скандия хромом.
2. Синтезировать образцы оксалатным методом и исследовать их.
3. Попытаться заместить скандий оловом.
4. Синтезировать образцы в различных стехиометрических соотношениях Sc: Cr.

6.Израсходованные реактивы и разбитая посуда.

В рамках десятидневного практикума было израсходовано

1. 12г $\text{NH}_4\text{Cr}_2\text{O}_7$
2. 14г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$
3. 24г щавелевой кислоты.
4. 4г $\text{LaCr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
5. 5,5г $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
6. 7,73г $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

7. 3.23г $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

8. 80мл аммиака 10%

Никакой посуды разбито не было!!!

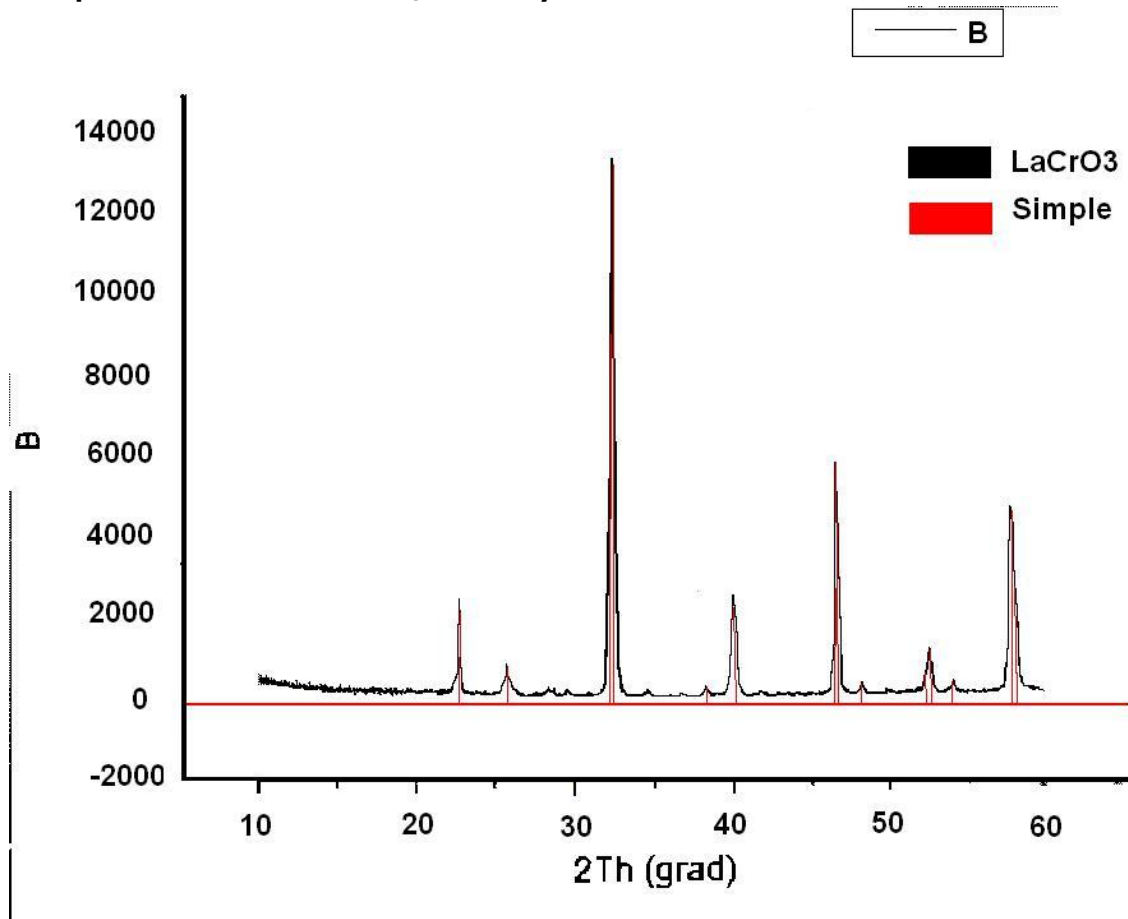
7.Список цитируемой литературы.

1. High pressure synthesis of a new chromite ScCrO_3 , J.H.Park and J.B. Parise, Center for High Pressure Reseach, Department of Chemistry, State University of New York (Received July 23, 1997; Accepted July 30, 1997)
2. А.И.Баранов, П.С.Бердоносков, Д.О.Чаркин. Начала химического эксперимента:
3. методическая разработка к практикуму. – М., 2005г
4. 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.

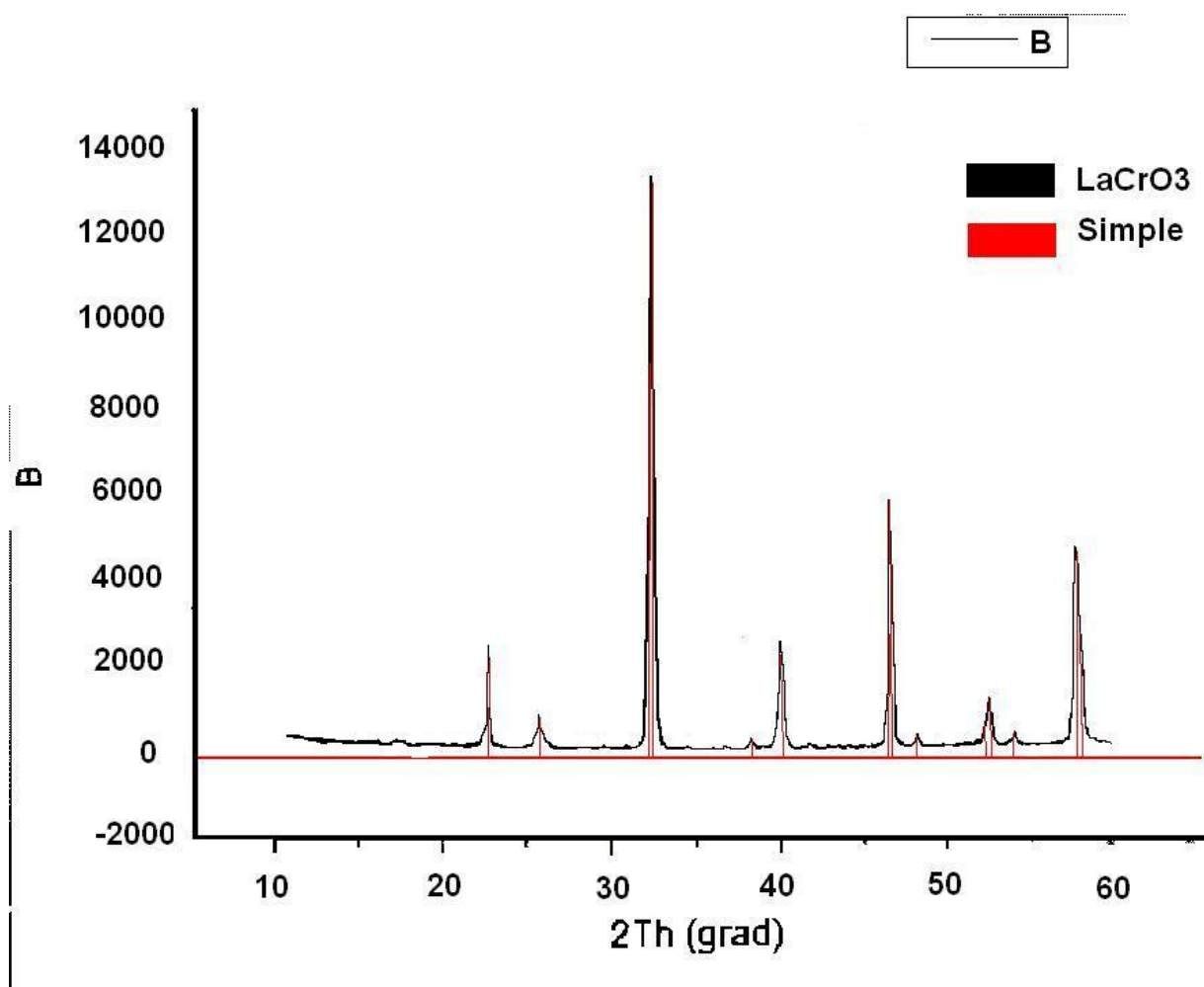
9. Приложения

Ниже приведены данные рентгенофазового анализа, представленные в виде графиков зависимости интенсивности от угла 2θ .

Образец LaCrO_3 , полученный оксалатным методом



Образец LaCrO_3 , полученный методом соосаждения



РФА-диаграмма в соотношении Sc к Cr 1:1

