

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

**Отчет по десятинедельному
практикуму
Синтез хромитов La и Y**

Выполняли:

Алешин Глеб Юрьевич

Комкова Мария Андреевна

Мокрушина Анна Валерьевна

Руководители:

Жиров Александр Иванович

Коренев Юрий Михайлович

Гаршев Алексей Викторович

Брылев Олег Александрович

Москва 2006

Содержание

1. Введение

2. Обзор литературы

3. Экспериментальная часть

3.1. Синтез тригидрата триоксалохромота(III) аммония

3.2. Синтез образцов.

4. Обсуждение результатов

5. Выводы

6. Рекомендации

7. Благодарности

8. Израсходованные вещества, сданный остаток, разбитая посуда

9. Список цитируемой литературы

10. Приложения

1. Введение

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

2. Обзор литературы

Наиболее важными минералами, содержащими лантан и иттрий являются бастнезит, иттербит и монацит который состоит преимущественно из ортофосфатов лантаноидов.

Оксиды лантана празеодима и церия находят практическое применение. Так, La_2O_3 применяется в качестве жаропрочного катода. Хромит лантана обладает высокой огнеупорностью, на его основе изготавливают керамику и нагревательные элементы. Хромит иттрия является перспективным материалом для магнетогидродинамических электродов.

Наиболее характерной степенью окисления: для лантана, проявляемой им в соединениях, является +3, что связано со строением его внешних энергетических уровней ($6s^25d^1$). Для иттрия также характерна степень окисления +3.

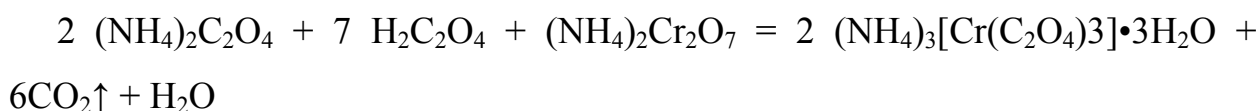
Существует несколько способов получения хромитов редкоземельных элементов: термическое разложение смеси нитратов соответствующих редкоземельных элементов и Cr_2O_3 , соосаждение. Необходимо, чтобы редкоземельный элемент и хром находились в стехиометрическом соотношении 1:1. Это достигается связыванием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

3. Экспериментальная часть

В процессе синтеза образцов методом оксалатного осаждения, позволяющего связать редкоземельный элемент в комплекс $\text{Ln}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, в качестве прекурсора синтезирован $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

3.1. Синтез тригидрата триоксалатохромата(III) аммония.

В фарфоровой чаше в 56мл H₂O растворили 3.63 г (NH₄)₂Cr₂O₇. На водяной бане при постоянном помешивании внесли 3.57 г (NH₄)₂C₂O₄. После полного растворения веществ в раствор небольшими порциями добавили 9.072 г H₂C₂O₄. Выделением газообразных продуктов в ходе реакции свидетельствовало о протекании реакции:



По завершении реакции раствор стал темно-**синие**-зеленым. Упаривание на водяной бане продолжили до появления на чаше по краям раствора пленки. Чашу поместили в кристаллизатор с холодной водой. Потерев стеклянной палочкой дно чашки для инициации выпадения кристаллов, наблюдаем выпадение крупных серо-синих кристаллов. Отфильтровав кристаллы на воронке со стеклянным фильтром, высушили их. Практический выход невелик. Таким образом, в ходе нескольких последовательных синтезов было получено 10 г (NH₄)₃[Cr(C₂O₄)₃]•3H₂O. Количественный анализ (а именно, термическое разложение) показал, что массовая доля хрома в образце составляла 12.25%, в то время как теоретически, она должна была составить 12.26%.

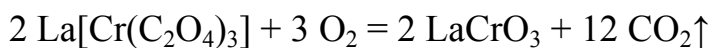
Таким образом, можно судить о получении достаточно чистого тригидрата триоксалатохромата(III) аммония.

3.2 Синтез образцов

Синтез LaCrO₃

Первой стадией стало получение La[Cr(C₂O₄)₃]•nH₂O смешиванием в стехиометрических количествах растворов (NH₄)₃[Cr(C₂O₄)₃]•3H₂O и LaNO₃. При этом приливаем трисоксалат к нитрату для достижения избытка La. 0.78 г полученного таким образом La[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. Происходящий при этом процесс отвечает уравнению:



Получено 0.3 г LaCrO_3 .

Синтез LaCrO_3 методом соосаждения гидроксидов

0.5 г $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 0.62 г $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ растворяли в приблизительно 15 мл воды. Затем добавляли 10% раствор NH_3 до $\text{pH} \approx 9.5$. Полученную смесь гидроксидов отфильтровывали на бумажном фильтре и высушивали. Затем отфильтрованный осадок прокаляли в тигле на газовой горелке. Полученную смесь оксидов спекали в печи при 900°C в течение двух часов. Таким образом было получено приблизительно 0.25 г хромита лантана.

Синтез YCrO_3 методом соосаждения гидроксидов

0.5989 г оксида иттрия было растворено в 10 мл 10% азотной кислоты. Затем в полученном растворе было также растворено 1.04 г $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Затем приливали 10% раствор аммиака до $\text{pH} \approx 9.5$. Полученную смесь гидроксидов отфильтровывали на бумажном фильтре и высушивали. Затем отфильтрованный осадок прокаляли в тигле на газовой горелке. Полученную смесь оксидов спекали в печи при 900°C в течение двух часов. Однако, вместо ожидаемого хромита иттрия был получен YCrO_4 . Выход продукта составил приблизительно 0.5 г.

Синтез YCrO_3 методом соосаждения гидроксидов с введением ^{119}Sn

YCrO_3 с 0.04% введенного Sn было получено по аналогичной методике, с той лишь разницей, что в раствор перед соосаждением было добавлено 0.0003 г SnCl_4 .

4. Обсуждение результатов

Все полученные образцы были исследованы методом рентгенофазового анализа. Рентгенограммы показали, что в случае LaCrO_3 был получен чистый образец вещества. Однако, в случае синтеза YCrO_3 был получен

6. Рекомендации

Первокурсники! 10недельный практикум – это замечательный способ не только ознакомиться с работой в лаборатории, но и научиться организовать поиск необходимой литературы, проявить себя в научно-исследовательской деятельности. Именно исследовательской! Не стоит строго и четко следовать приведенным в учебнике методикам. Проконсультировавшись у преподавателя, найдите новые, более продуктивные пути решения поставленной задачи. При этом важно начать работать с первых занятий. Предварительно ознакомившись с отчетами «предыдущих поколений», выберите тему, наиболее интересную для вас – и в путь!

Касательно конкретной задачи, рекомендуем вам попробовать другие методы синтеза хромита, например, при дополнительном введении поливинилового спирта при соотношении его массы к массе получаемого продукта - хромита РЗЭ в пределах от 0,1:1 до 1:1 с получением геля и его дальнейшим прокаливанием при температуре 700 - 900°С.

7. Благодарности.

Выражаем благодарность Жирову Александру Ивановичу за бесценные советы и руководство, Дорофееву Сергею Николаевичу за отжиг, Гаршеву Алексею Викторовичу за снятие данных РФА, Давыдовой Галине Николаевне.

8. 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 $\text{LaCr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Был разбит один тигель.

9. Список цитируемой литературы

1. А.И.Баранов, П.С.Бердоносков, 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 CrO₄³⁻ in Ca₂(CrO₄,PO₄)Cl Inorg.Chem., 1970, v.9, p.183-186.

10. Приложения

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

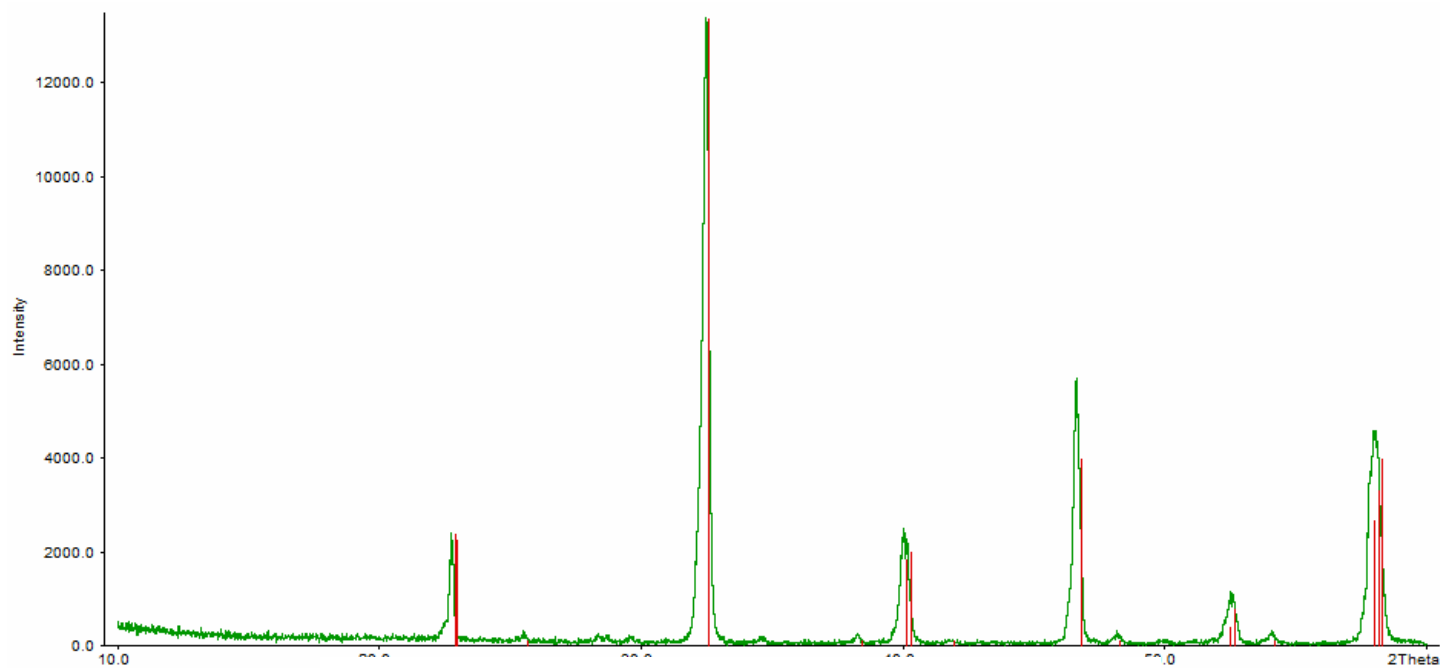


Рис. 1: РФА образца LaCrO_3 , полученного из $\text{LaCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$

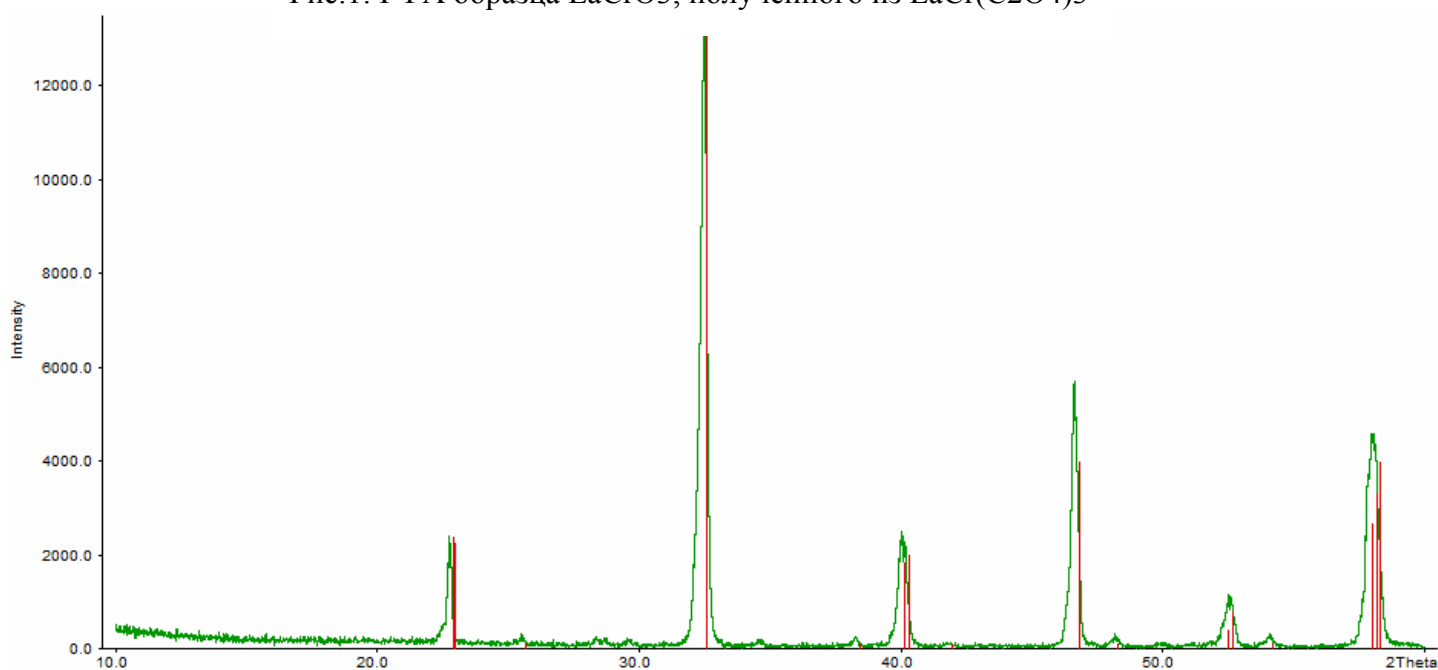


Рис. 2: РФА образца LaCrO_3 , полученного соосаждением гидроксидов

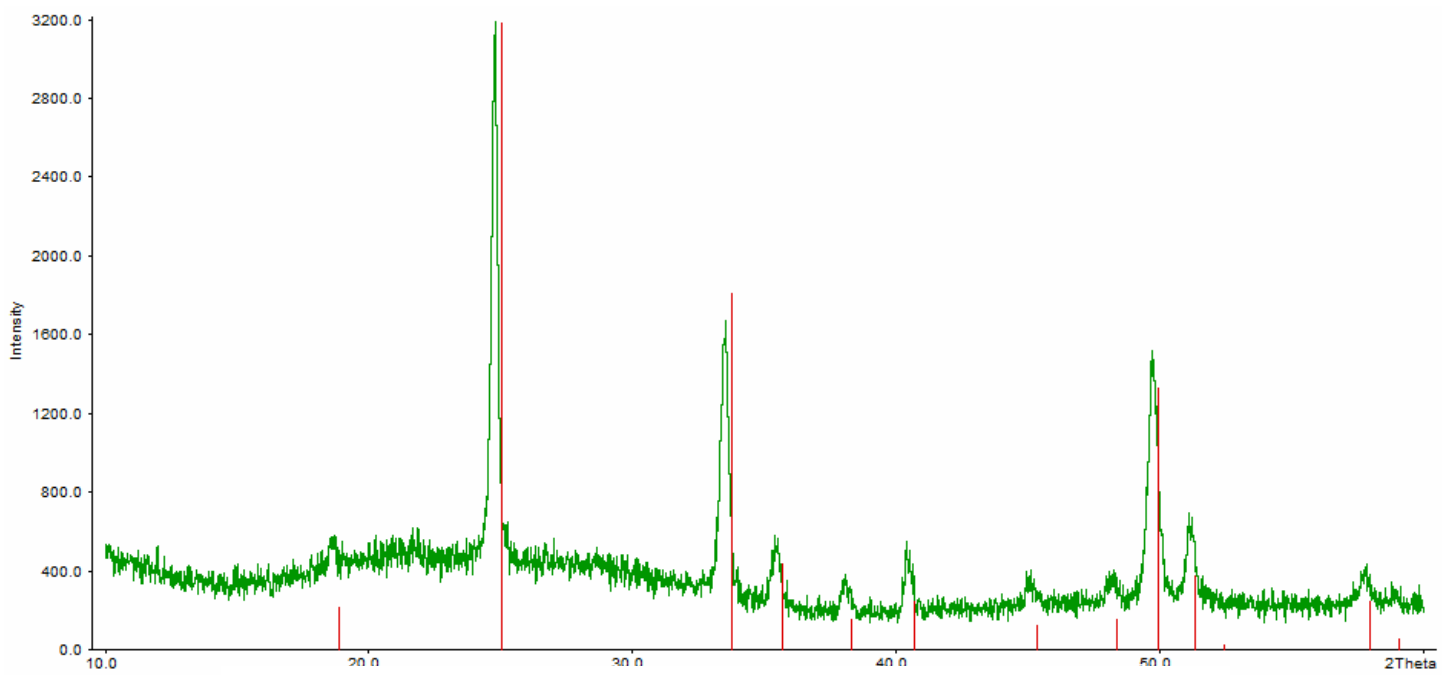


Рис. 2: РФА полученного образца YCrO4

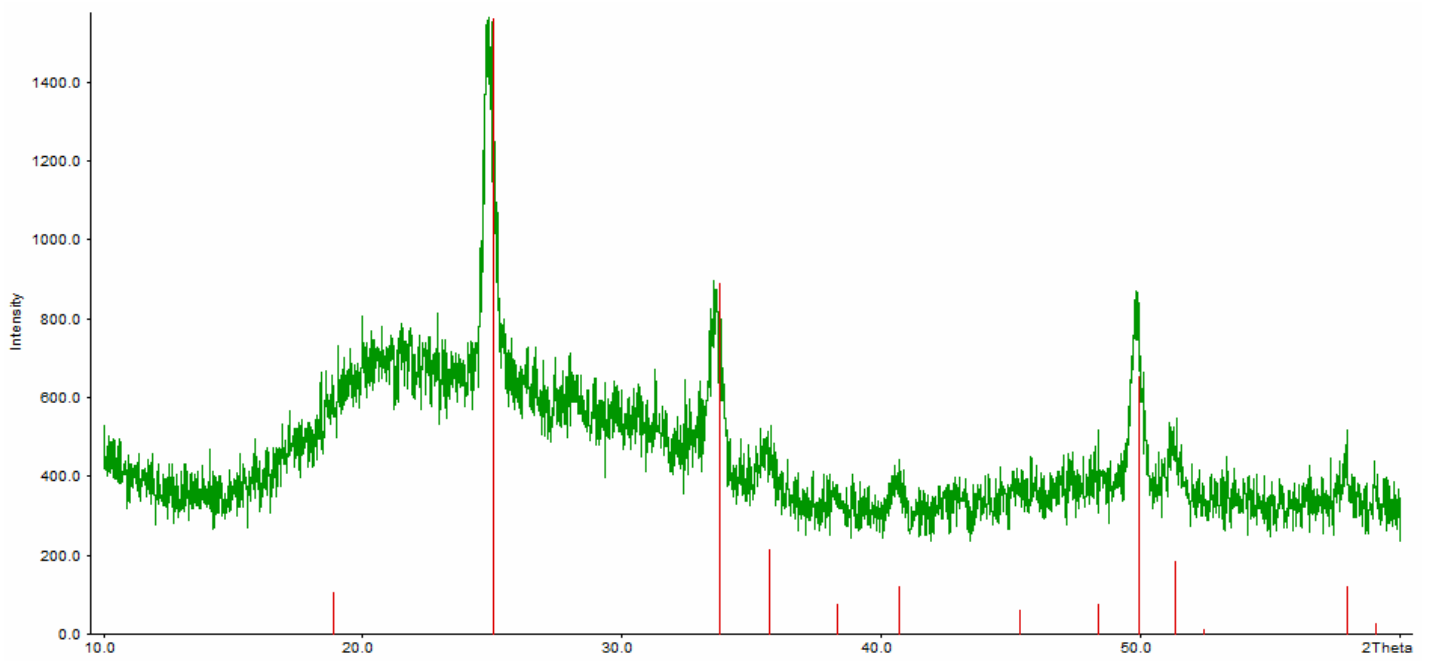


Рис. 2: РФА с введенным ¹¹⁹Sn YCrO4