

Термични характеристики и производство на разтворимост на селенитите на неодима

Милувка Станчева, Веска Матева

Thermal characteristics and solubility product of the neodymium's selenites. Selenites represent an exotic class of compounds existing in the form of crystallohydrates, hydrogen selenites and diselenites. In the literature, there have been limited data on the thermal stability of a series of selenites and the kinetics of their decomposition. The latter is of great importance because during selenites reduction respective high purity selenides have been obtained finding application in microelectronics. Other selenites are used in the glass and ceramics industry as pigments for colouring glasses, enamels and glazes, as well as an addition for the elaboration of high quality glasses for the production of optical lens and fibers.

Key words: Selenites, Selenides, X-ray, DTA

ВЪВЕДЕНИЕ

В литературата сведенията за състава и образуването на селенитите на неодима са оскъдни.

При изучаване на системите $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SeO}_2\text{-H}_2\text{O}$ /Ln=La,Ce,Pr,Nd,Sm,Y, $t=25^\circ\text{C}$ / авторите [1] сочат, че получаването на нормалните селенити се извършва при стехиометрично съотношение на компонентите.

При изучаване на системата $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-SeO}_2\text{-H}_2\text{O}$ се получава $\text{NdH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ при концентрация на H_2SeO_3 от 0,86 до 20 мас. %.

Работа [2] е посветена на получаването на хидрогенселенитите на редкоземните елементи. При взаимодействие на суспензия от основен карбонат и 25%-ен разтвор на селениста киселина се образуват хидрогенселенити с различен брой кристализационна вода: $\text{LnH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, /Ln=Pr, Nd, Sm, Gd, Y/.

Авторите на литературен източник [3] предлагат следната методика за получаване на хидрогенселенитите. При взаимодействие на водни разтвори на LnCl_3 /съдържащи NH_3 / със H_2SeO_3 са получени $\text{LnH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ в кристално състояние /Ln=Pr-Lu, Y/ при престояване на утайката в матерния разтвор едно денонощие.

Авторите на литературен източник [4] определят параметрите на кристалната решетка на тетраселенитите със състав $\text{Nd}_2\text{Se}_{3.5}\text{O}_{10}$, $\text{Er}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$. Същите автори в [5] публикуват параметрите на кристалната решетка и на Ln_2SeO_5 .

Термичните свойства са изследвани от различни автори. Оформя се обща схема на термично разлагане на хидрогенселенитите на редкоземните елементи: дехидратация и степенно отделяне на SeO_2 [5,6,7].

Сведенията за термодинамичните свойства на редкоземните елементи са крайно ограничени.

От различни автори са изследвани топлините на разтваряне на селенитите на Pr, Nd, Sm [8-11]. Въз основа на получените данни са разчетени стандартните енталпии на образуване на съответните съединения.

По данни на производението на разтворимост е изчислена стандартната енергия на Гибс и стандартната ентропия на селенити на La, Ce, Pr, Nd, Sm [12,13].

Авторите [14] изследват разтворимостта на някои селенити на редкоземните елементи във водна среда. Изведена е разтворимостта (S) на $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3$ /Ln=La-Sm/ във вода в съответствие с поредния номер на РЗЕ.

Високата степен на чистота на съединенията на селена се явява необходимо условие за използването им в промишлеността и селското стопанство.

Съединенията трябва да бъдат с доказан състав и свойства.

За правилното тълкуване и провеждане на различните процеси е необходимо да се разполага с пълна диагностична характеристика на различните селениди, селенити, селенати, което се постига с методите на физикохимичния анализ.

Целта на настоящото изследване е получаването и охарактеризирането на селенитите на неодима.

За реализиране на целите е необходимо изпълнението на следните задачи:

- Изследване на условията за синтез на селенитите на неодим;
- Изследване термичната стабилност на получените съединения чрез диференциално-термичен анализ;
- Диагностична характеристика на получените фази чрез методите на химичния и рентгенофазов анализ;
- Определяне на произведението на разтворимост на селенитите на неодима.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Материали и методи на изследване

Като изходни вещества бяха използвани неодимов оксид със съдържание на основно вещество не по-ниско от 99,99 мас.% и солна киселина с висока чистота.

Селенитите на неодима бяха получени по следната методика: Nd_2O_3 бе разтворен в концентрирана солна киселина, излишъкът от която се отстраняваше чрез изпусване на водния разтвор. Така полученият безводен хлорид се разтваряше във вода и към него се прибавяше воден разтвор на натриев селенит, получен също от нас чрез смесване на еквимоларни количества воден разтвор на SeO_2 и NaOH /99,99 мас.%/. Утайката след престояване в матерния разтвор се филтрува, промива до неутрално pH и изсушава на въздуха.

Определянето на Nd като Nd_2O_3 се извършва чрез пряко комплексонометрично титруване с 0,05M разтвор на комплексон III при индикатор ксиленолоранж [15].

Определяне на селенов диоксид се основава на използването йодометричните методи за определяне на селен [16].

Рентгенофазовите анализи се извършваха при стайна температура с апарати ДРОН-ЗХЛ (Русия), снабден с Си тръба и K_β -Ni филтри.

Термогравиметричният анализ е проведен на дериватограф на фирмата MOM (Унгария), тип ОД-102. Използвани са керамични тигли, а като еталон $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Скоростта на нагряване е $10^\circ\text{C}/\text{min}$ в температурния интервал $25\text{-}1000^\circ\text{C}$. Изследванията са проведени във въздушна среда.

Определяне произведението на разтворимост

Определяне концентрацията на Nd^{3+}

Определена проба от наситения разтвор на селенита се титрува с 0,05M разтвор на ЕДТА при $\text{pH}=5,5$ (ацетатен буферен разтвор или уротропин) и индикатор ксиленолоранж.

За изчисляване йонната сила на разтворите μ е използвано уравнение на Дебай и Хюкел: $\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$

където: c – концентрация на йона в mol;

Z – заряда на йона.

Изчислявани коефициентите на активност:

Коефициентите на активност на неодимовите йони в наситените разтвори са определени чрез интерполация при получените стойности за йонната сила на разтворите.

$$\lg f_{\pm}^{\pm} = \frac{-0,312Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

Изчисляване α – коефициентите на страничните реакции.

$$\alpha_{\text{SeO}_3^{2-}(\text{H}^+)} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a2} \cdot K_{a1}}$$

Степенните протолизни константи на H_2SeO_3 са:

$$K_{a1}=2,4 \cdot 10^{-3} \text{ и } K_{a2}=4,8 \cdot 10^{-9}.$$

Изчисляване произведението на разтворимост – K_s .

Използвана е зависимостта.

$$K_s^0 = \frac{\left(\frac{n}{m}\right)^n \cdot [M^{n+}]^{m+n} \cdot f_{M^{n+}}^m \cdot f_{A^{m-}}^n}{\alpha_{M^{n+}}^m \cdot \alpha_{A^{m-}}^n}$$

където: $n=3$, $m=2$, $[M^{n+}]$ - концентрация на неодимови йони.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

При стехиометрично съотношение на компонентите се получава $Nd_2(SeO_3)_3 \cdot 4H_2O$. Селенитът е рентгеноаморфен. При $pH < 7$ се получава хидрогенселенит със състав $NdH(SeO_3)_2 \cdot 2H_2O$. В табл.1 е показан химическия състав на синтезираните селенити.

Таблица 1

Химичен състав на $Nd_2(SeO_3)_3 \cdot 4H_2O$ и $NdH(SeO_3)_2 \cdot 2H_2O$

№	Съединение	Теоретичен състав, мас. %			По данни от химичния анализ, мас. %		
		Nd_2O_3	SeO_2	H_2O	Nd_2O_3	SeO_2	H_2O
1	$Nd_2(SeO_3)_3 \cdot 4H_2O$	45,39	44,90	9,71	45,42	44,86	9,75
2	$NdH(SeO_3)_2 \cdot 2H_2O$	38,66	51,00	10,34	38,72	50,95	10,40

За рентгенографските определения се използваха монокристали на някои хидрогенселенити, на които беше снета Лауеграма, като Sm, Dy.

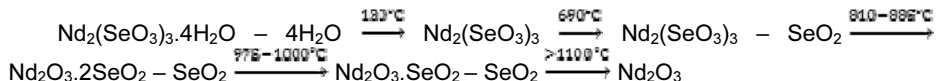
Изхождайки от факта за изоморфизъм между диселенитите, за изчисляването на параметрите на елементарната клетка на $NdH(SeO_3)_2 \cdot 2H_2O$ беше използван праховия метод на Дебай-Шерер.

Кристалографските параметри на селенита са следните: Съединението кристализира в орторомбична сингония, пространствена група – $P2_12_12_1$; параметрите на елементарната клетка са $a=6,718 \text{ \AA}$, $b=7,096 \text{ \AA}$, $c=16,460 \text{ \AA}$; $V=784,6 \text{ \AA}^3$; $z=4$; $D_x=3,687 \text{ g/cm}^3$.

Механизъм на термична дисоциация на $Nd_2(SeO_3)_3 \cdot 4H_2O$

$Nd_2(SeO_3)_3 \cdot 4H_2O$ /фиг.2/ губи 4 мола кристализационна H_2O и е термостабилен до 810°C , като аморфния $Nd_2(SeO_3)_3$ изкристализира при 690°C . В температурния интервал $810-920^\circ\text{C}$ при ендотермична реакция при 885°C протича отделянето на 1 мол SeO_2 и получаването на $Nd_2O_3 \cdot 2SeO_2$. В интервала $975-1000^\circ\text{C}$ се губи още 1 мол SeO_2 и се получава втора основна сол - $Nd_2O_3 \cdot SeO_2$.

Схема на термичната дисоциация на $Nd_2(SeO_3)_3$.

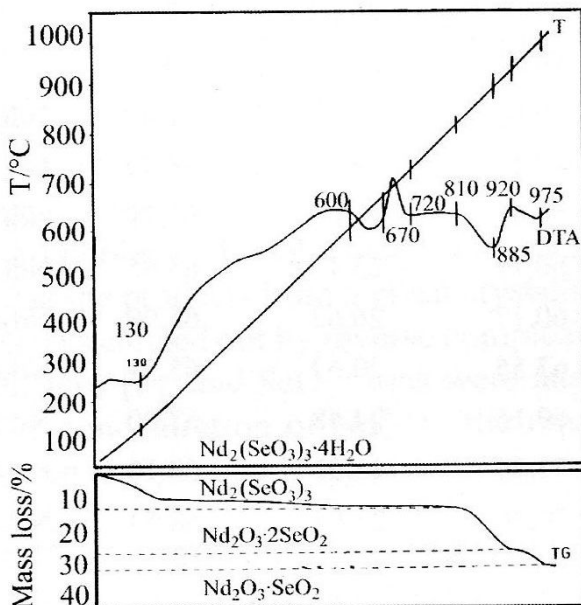


Индивидуалността на всички получени фази е доказана чрез химичен и рентгенофазов анализ при моделиране условията на термичния анализ.

Експерименталните термични и термогравиметрични изследвания на селенитите показват следното:

Термичното разлагане на нормалните селенити на неодима протича по общата схема: Дехидратация - степенно отделяне на SeO_2 с образуването на основни селенити - образуване на съответните оксиди при температури по-високи от $1000-$

1200°C. Дехидратацията на аморфните $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ протича при температури над 120°C и завършва с образуването на рентгеноаморфния $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3$. Кристализацията на аморфната фаза е ясно изразена при неодимовия селенит. Пълното разлагане протича при нагряване над 1000-1200°C.



Фиг.1 Дериватограма на $\text{Nd}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

За определяне произведението на разтворимост на изследваните селенити са извършени по 5 анализа. Резултатите от изследването са нанесени в таблица 2 и са обработени статистически при вероятност $P=95\%$. Стойностите за стандартното и относително отклонения показват добра възпроизводимост на избрания метод.

Таблица 2
Резултати от определянето на произведение на разтворимост на $\text{Nd}_2(\text{SeO}_3)_3$

№	pH	$[\text{H}^+] \cdot 10^4$, mol/l	$c_{[\text{Nd}^{3+}]} \cdot 10^3$, mol/l	μ	f_{\pm}	$\alpha_{\text{SeO}_3^{2-}(\text{H}^+)} \cdot 10^{-4}$	$K_s \cdot 10^{-29}$
1	3,65	2,24	3,79	0,057	0,324	5,11	7,08 - max
2	3,66	2,19	3,50	0,053	0,323	4,98	5,03
3	3,66	2,19	3,56	0,054	0,324	4,98	5,56
4	3,63	2,34	3,52	0,053	0,323	5,35	4,25 - min
5	3,65	2,24	3,50	0,053	0,323	5,11	4,69
							$\overline{K_s} = 5,32 \cdot 10^{-29}$

При: $P = 95\%$, $n = 5$ и $t_{95/4} = 2,78$ стандартното отклонение s има стойност:

$$s = K_n \cdot (x_{\max} - x_{\min}) = K_n \cdot R = 0,430 \cdot 2,83 \cdot 10^{-29} = 1,22 \cdot 10^{-29}$$

$$R = x_{\max} - x_{\min} = (7,08 - 4,25) \cdot 10^{-29} = 2,83 \cdot 10^{-29}$$

$$K_s = \overline{K_s} \pm s \cdot t = (5,32 \pm 1,70 \cdot 10^{-29})$$

Произведението на разтворимост за $\text{Nd}_2(\text{SeO}_3)_3$:

$$K_s (\text{Nd}_2(\text{SeO}_3)_3) = (5,32 \pm 1,70) \cdot 10^{-29}$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получени са нормални и водороден селенити на неодима. Съединенията са доказани чрез химичен и рентгенофазов анализ.

2. Изследвани са термичните свойства на $\text{Nd}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ чрез диференциално – термичен анализ. Доказан е механизма на термична деструкция.

3. Установено бе, че селенита кристализира като тетрахидрат.

4. За пръв път е изчислено произведението на разтворимост на неодимовия селенит, като е отчетено влиянието на страничните реакции, йонната сила на разтворите и рН.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Савченко Г. С., И. В. Тананаев, А. Н. Володина, Изв. АН СССР, Неорган. Материали, 4, (1968), 1097-1107

[2] Giesbrecht E., G. Vicentini, L. Barbieri, Ann. Acad. Brasil. Cienc., 40, (1968), 453-459

[3] Immonen E., M. Koskenlinna L. Ninisto, T. Pakkanen, Finn. Chem. Lett., 3 (1976), 67-70

[4] De Pedro M., I. Rasines, A. Castro, J. Mater. Sci. Lett., 12, (1993), 1637-1640

[5] De Pedro M., J. C. Trombe, A. Castro, J. Mater. Sci. Lett., 14, (1995), 994-997

[6] Nabar M. A., S. V. Paralkar, Therm. Anal. Proc. 6th Intern. Conf. Therm. Anal. Bayreuth FRG, 2, (1980), 175-80

[7] D Assuncao Lasaro Moscardini, Da Costa Marcelo Reis, Ionashico Massao, Eclética quim. 20 (1995), 69-77

[8] Майер А. И., Т. А. Солдатова, М. Х. Карапетънц, Изв. Труды/МХТИ им Менделеева, 62 (1969), 39-42

[9] Карапетънц М. Х., А. И. Майер, Т. А. Солдатова, Изв. АН СССР. Неорган. Материали, 6 (1970), 1118-1122

[10] Смолякова К. Э., В. В. Серебренников, В. кн.: Реакционная способность веществ, Томск: Изд-во Том. Ун-та, 1978, 12-14

[11] Солдатова Т. А., Автореф. Дис. Канд. Хим. Наук. М., МХТИ, 1969

[12] Александрович А. М. В. В. Серебренников, Труды Том. Ун-т. Сер. Химия, 154, (1962), 105-109

[13] Супоницкий Л. Ю., Автореф. дис. канд. хим. Наук. М.: МХТИ, 1967

[14] Майер А. И., Т. А. Ю. Л. Супоницкий, М. Х. Карапетънц, Журн. Физ. химии. М., 1971, 5

[15] Umland V., A. Jansen, P. Tierg, G. Winsch, Theorie und Practische Anwendung von Complexbildner, Dechema, Frankfurt dm Main, 1971

[16] Назаренко И. И., Е. М. Ермаков, Аналитическая химия селена и телура, Наука, М., 1977

Благодарност: Настоящото изследване е проведено с финансовата помощ на МФНИ към МОН, Договор ВУ-ТН-206/2006, за което авторите изказват благодарност.

За контакти:

Доц. д-р Милувка Станчева, Катедра “Химия и химични технологии”, Русенски университет “Ангел Кънчев” – Филиал Разград, e-mail: mstancheva@uni-ruse.bg

Докладът е рецензиран