

Термични характеристики и производство на разтворимост на селенитите на неодима

Милувка Станчева, Цветан Димитров

Synthesis of Gadolinium selenite and selenide. In today days many different compounds of selen find varied practical uses. One of them uses selen compounds I glass and ceramic industry, in o.'scapacity of pigment for coloring of glass's and glazes. On these lines the investigation of selenites f- elements is progression.

The selenites of rare-earth elements are used as new materials in instrument making and semiconductor engineering. Like tellurites, they can also be applied as materials for making lasers. The process of producing rare-earth selenides by reduction of the corresponding selenites has the advantage of taking place at relatively low temperatures and high rate. In this respect , it is necessary to command methods of obtaining high-purity selenites and to obtain data concerning their their thermal stability. A basic task will regard to their use in future. In this work are comment temperature properties of selenites of rare-earth elements with help of DTA. Prepare stages are prove trough chemical and X- ray break- down.

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

ВЪВЕДЕНИЕ

Първите сведения за селенитите на редкоземните елементи датират от миналия век. Пръв Bergselius получава неразтворим цериев селенит.

В по-ново време са разработени различни варианти за получаването на селенитите на редкоземните елементи. Обикновено те се получават при взаимодействие на разтворима сол на редкоземния елемент със селениста киселина или натриев селенит. В резултат на това взаимодействие се образуват соли с различен брой кристализационна вода.

В литературата съществуват откъслечни сведения за състава и образуването на селенити на гадолиний.

Авторите на литературен източник [1] посочват получаването на гадолиниев хидрогенселенит - $GdH(SeO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$ в кристално състояние.

Авторите [2] изследват разтворимостта на някои селенити на редкоземните елементи във водна среда. Изведена е разтворимостта (S) на $Ln_2(SeO_3)_3$ /Ln=La-Sm/ във вода в съответствие с поредния номер на РЗЕ.

На разтворимостта на нормалните селенити в разредени минерални киселини /HCl, H_2SO_4 , HNO_3 / е посветена работа [3].

В литературен източник [4] авторите изследват термичното разлагане на $LnH(SeO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$ /Ln=Y,Gd-Lu/ и $CeH(SeO_3)_2 \cdot H_2O$. Отбелязано е, че диселенитите на тежките редкоземни елементи от Gd-Lu се разлагат без образуване на междинни тетраселенити, вероятно през стадий на образуване на $Ln_2(SeO_3)_3$ и $Ln_2O_3 \cdot SeO_2$ по схемата на разлагане на нормалните селенити.

Целта на настоящата работа е изследване е установяване фазовите състояния на селенитите в трояката система $Gd_2O_3-SeO_2-H_2O$ при 100°C с оглед получаването на информация за всички възможни фази в тази система. Така също предмед на настоящото изследване е синтез и охарактеризиране на селенидите на гадолиний.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Материали и методи на изследване

Като изходни вещества бяха използвани гадолиниев оксид със съдържание на основно вещество не по-ниско от 99,99 мас.% и солна киселина с висока чистота. За зареждане на пробите в системите $Gd_2O_3-SeO_2-H_2O$ бяха използвани $Gd_2(SeO_3)_3$ и SeO_2 , получени по метода, разработена от нас:

Чист SeO_2 се получава по метода, основан на окислението на селен в азотна киселина:



Исходният оксид бе разтворен в концентрирана солна киселина, излишъкът от който се отстраняваше чрез изпушване на водния разтвор. Полученият безводен хлорид се разтваряше във вода и към него се прибавяше воден разтвор на натриев селенит, получен чрез смесване на стехиометричните количества воден разтвор на SeO_2 и NaOH /99,99 мас.%/ за получаване на нормален селенит. Утайката след престояване в матерния разтвор се филтрува, промива до неутрално рН и изсушава на въздуха.

Зареждане на системата

За изследване на системата бяха заредени различен брой ампули с по 2 г селенит и постоянно нарастващи концентрации на селениста киселина от 0 до 85 мас.%. Пробите бяха запоеани в стъклени ампули и държани във въздушен термостат при температура 100°C , която се поддържаше с точност $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Периодично пробите се разклащаха. При това се създаваха условия за допълнителна прекристализация на утайката.

Опитите показаха, че след 15-тия ден се прекратява взаимодействието между компонентите и съставът на течната фаза остава постоянен. При постоянна температура ампулите бяха държани най-малко 30 дни, след което се отваряха и вземаха проби за анализ от течната и твърда фази. При понижаване на температурата разтворимостта във всички области от концентрации не се променяше. Течната фаза оставаше прозрачна, не се изменяше и състава на твърдата фаза.

Определянето на Gd като Gd_2O_3 се извършва чрез пряко комплексонометрично титруване с 0,05M разтвор на комплексон III при индикатор ксиленолоранж [5].

Съдържанието на Gd^{3+} - йони в течна фаза се определя спектрофотометрично на апарат "Спекол-11"- производство на Карл-Цайс, Йена-Германия при индикатор ализарин S, дължина на вълната $\lambda=550\text{ nm}$ и рН на средата 4,67 [6].

Определяне на селенов диоксид се основава на използването йодометричните методи за определяне на селен [7].

Рентгенофазовите анализи се извършваше при стайна температура с апарати ДРОН-ЗХЛ (Русия), снабден с Cu тръба и $\text{K}_\beta\text{-Ni}$ 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 нагриване е $10^\circ\text{C}/\text{min}$ в температурния интервал $25\text{-}1000^\circ\text{C}$. Изследванията са проведени във въздушна среда.

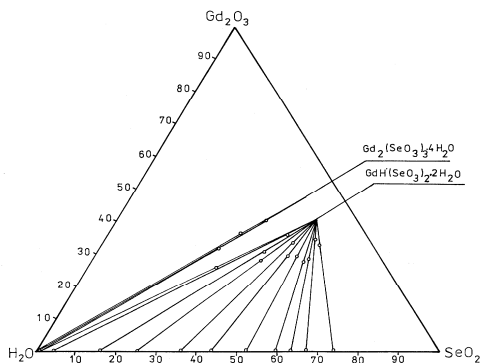
РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

ФАЗОВИ СЪСТОЯНИЯ

Изотерма на разтворимост на системата $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-SeO}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 100°C

Получените данни в системата $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-SeO}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 100°C са представени на фиг.1. Системата е изследвана до 73,68 мас.% SeO_2 в течна фаза. Лъчите на Щрайнемакерс сочат, че в системата кристализират две твърди фази: $\text{Gd}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{GdH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Най-голяма част от диаграмата заема полето на кристализация на $\text{GdH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /от 0,52 до 73,68 мас.%. Съставът на разтворите в евтоничната точка между $\text{Gd}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{GdH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ е 0,52 мас.% SeO_2 и Gd_2O_3 - $6,0 \cdot 10^{-4}$ мас.%.



Фиг. 1 Изотерма на разтворимост на системата Gd_2O_3 - SeO_2 - H_2O при $100^\circ C$.

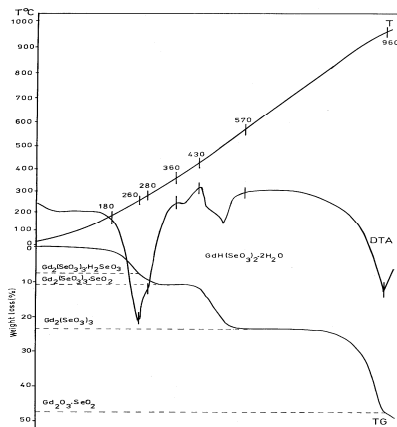
Съставът на отделните твърди фази е потвърден както чрез химичен, така и чрез рентгенофазов анализ. $Gd_2(SeO_3)_3 \cdot 4H_2O$ определен чрез химичен анализ има състав в мас.% Gd_2O_3 - 47,24; SeO_2 - 43,38 и H_2O - 7,38, срещу теоретично изчислени: Gd_2O_3 - 47,35; SeO_2 - 43,32 и H_2O - 7,35. $GdH(SeO_3)_2 \cdot 2H_2O$ има състав в мас.%: Gd_2O_3 - 40,44; SeO_2 - 49,52; H_2O - 10,04 срещу теоретично изчислени: Gd_2O_3 - 40,39; SeO_2 - 49,48 и H_2O - 10,08. Съпоставянето на рентенограмите на твърдите фази потвърди резултатите от изследване диаграмата на състоянието за наличие на две съединения в трояната система.

ФАЗОВИ СЪСТОЯНИЯ НА СЕЛЕНИТИТЕ НА ГАДОЛИНИЯ ПРИ ТЯХНАТА ТЕРМОЛИЗА

Механизъм на термична дисоциация на $GdH(SeO_3)_2 \cdot 2H_2O$

На фиг. 2 е представена дериватограмата на $GdH(SeO_3)_2 \cdot 2H_2O$ / $Gd_2(SeO_3)_3 \cdot H_2SeO_3 \cdot 4H_2O$ /. Солта е термично устойчива до $180^\circ C$, над която температура съединението губи 4 мола H_2O и се превръща в безводен хидрогенселенит със състав: $Gd_2(SeO_3)_3 \cdot H_2SeO_3$. По-нататък в температурния интервал $280-360^\circ C$ се отделя още един мол H_2O и се получава гадолинийв тетраселенит- $Gd_2(SeO_3)_3 \cdot SeO_2$. Загубата в маса съставлява 10,36 срещу 10,04 мас.% теоретично изчислена. В температурния интервал $430-570^\circ C$ тетраселенитът се разлага до $Gd_2(SeO_3)_3$. Загубата в маса е 23,30 срещу 22,42 мас.% теоретично изчислена. В температурния интервал $570-960^\circ C$ последователно се отделят 2 мола SeO_2 и солта се превръща в основна сол $Gd_2O_3 \cdot SeO_2$. Пълното разлагане с отделяне и на следите от SeO_2 се наблюдава при температури $1100-1200^\circ$.

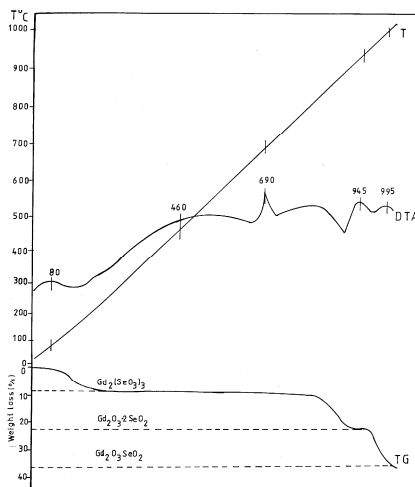
Всички тези превръщания бяха доказани чрез химичен анализ на последователно получените при моделиране условията на разлагане фази, а така също и чрез рентгенофазов анализ и сравняване на рентенограмите на междинните фази.



Фиг.2 Дериватограма на $GdH(SeO_3)_2 \cdot 2H_2O$

Механизъм на термична дисоциация на $Gd_2(SeO_3)_3 \cdot 4H_2O$

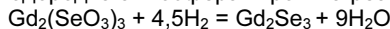
При нагряване на $Gd_2(SeO_3)_3 \cdot 4H_2O$ /фиг.3/ термичната дисоциация протича с отделяне на кристализационната вода в температурния интервал 80-460°C. Деструкцията води до получаването на $Gd_2(SeO_3)_3$, който е рентгеноаморфен.



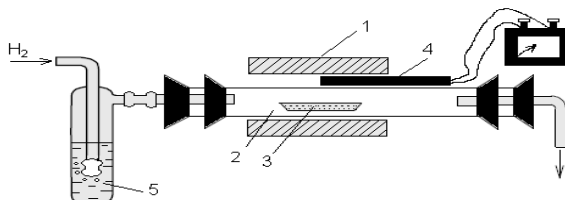
Фиг.3 Дериватограма на $Gd_2(SeO_3)_3 \cdot 4H_2O$

Екзоефектът при 690°C съответствува на кристализацията на аморфния продукт. Това наше твърдение е доказано чрез рентгенофазов анализ. На рентгенограмите на продукт сгрят до температура предхождаща екзотермичния ефект не се наблюдават рефлексии, а при проби нагряти при температури над екзоефекта, такива рефлексии се регистрират. Безводният гадолиниев селенит се разлага по-нататък по схема, описана при хидрогенселенита.

Селенидите на гадолиния са получени при термична редукция на селенитите във водородна атмосфера. Протича реакцията:



Редукцията се осъществява в кварцова реакционна тръба, поставена в тръбна пещ /фиг.4/. Водородът се подава със скорост 4-6 $\text{l}\cdot\text{h}^{-1}$. Извършва се изотермична задръжка от 2-4 часа при температури съвпадащи с температурите на дисоциация на $\text{Gd}_2(\text{SeO}_3)_3$ до $\text{Gd}_2\text{O}(\text{SeO}_2)_2$.



Фиг.4 Схема на редукция: 1- тръбна пещ, 2- кварцова тръба, 3- ладийка, 4- нагревател 5- сушител

На съединенията са определени параметрите на кристалната решетка. Резултатите са публикувани в таблица 2.

Таблица 2

Кристаллографски параметри на селенити и селениди на гадолиний

| Съединение | Сингония | Пр. група | Параметри на елементарната клетка | | | | Обем | Рентг. пл. $\rho_x/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ |
|---|--------------|--------------|-----------------------------------|--------|--------|---------|----------|---|
| | | | a/Å | b/Å | c/Å | β | | |
| $\text{GdH}(\text{SeO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | орторомбична | $P2_12_12_1$ | 6,652 | 6,993 | 16,384 | - | 758,758 | 3,922 |
| $\text{Gd}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ | моноклинна | $P2_1/m$ | 14,655 | 11,933 | 5,263 | 95,84 | 914,989 | 5,852 |
| $\text{Gd}_2(\text{SeO}_3)_3$ | моноклинна | $P2_1/c$ | 17,125 | 9,867 | 12,018 | 106,12 | 1950,824 | 2,368 |
| Gd_2SeO_5 | орторомбична | $Imma$ | 18,696 | 12,889 | 5,416 | - | 1305,174 | 4,817 |
| Gd_2Se_3 | ромбична | $Inma$ | 11,182 | 10,984 | 4,052 | - | 497,679 | 6,904 |
| Gd_3Se_4 | кубична | $143d$ | 8,718 | - | - | - | 662,599 | 7,89 |

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучена е цялостно диаграмата на състоянието на системата $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{SeO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 100° . В системата се образуват два селенита. Установени са полетата на равновесно съществуване на отделните съединения. Съставът им е установен по методите на Щрайнемакерс и чрез химичен, рентгенофазов и кристалооптически методи.

2. Синтезирани са Gd_2Se_3 и Gd_3Se_4 чрез редукция на селенити във водородна атмосфера.

3. Определени са кристаллографските параметри на синтезираните фази.

4. Изследвана е термичната дисоциация на $\text{Gd}_2(\text{SeO}_3)_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{GdH}(\text{SeO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Механизмът на термична деструкция е доказан чрез химичен анализ и рентгенофазов анализ.

5. Получените съединения са с доказана висока чистота. Те могат да послужат, като материали с полупроводникови свойства.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Immonen E., M. Koskenlinna, L. Ninisto, T. Pakkanen, Finn. chem. Lett., 3, (1976), 67-70
- [2] Серебренников В. В., В. Г. Попова, Изв. Вузов. Физика, N1 (1958), 173-174
- [3] Александрович А. М., В. В. Серебренников, Труды Том. ун-т. Сер. химия, 154, (1962), 105-109
- [4] De Pedro M., I. Rasines, A. Castro, J. Mater. Sci. Lett., 12, (1993), 1637-1640
- [5] Umland V., A. Jansen, P. Tierg, G. Winsch, Theorie und Practische Anwendung von Complexbilduer, Dechema, Frankfurt dm Main, 1971
- [6] Ермаков А. Н., Сборник научных трудов: Аналитическая химия редких элементов, Наука, М., 1988
- [7] Назаренко И. И., Е. М. Ермаков, Аналитическая химия селена и телура, Наука, М., 1977

Благодарност: Настоящото изследване е проведено с финансовата помощ на НФНИ 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, тел.: e-mail:mstancheva@uni-ruse.bg

Докладът е рецензиран