

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СОЛЕЙ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Нитраты, ацетаты, карбонаты, оксалаты редкоземельных элементов (РЗЭ) и их гидроксиды используются как дозаторы различных оксидных материалов, находящих все более широкое применение в развитии техники и технологии.

С целью определения влияния условий получения оксидов РЗЭ (Ln_2O_3) на их структуру и свойства было изучено термическое разложение некоторых солей и гидратов РЗЭ (где Ln — Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb).

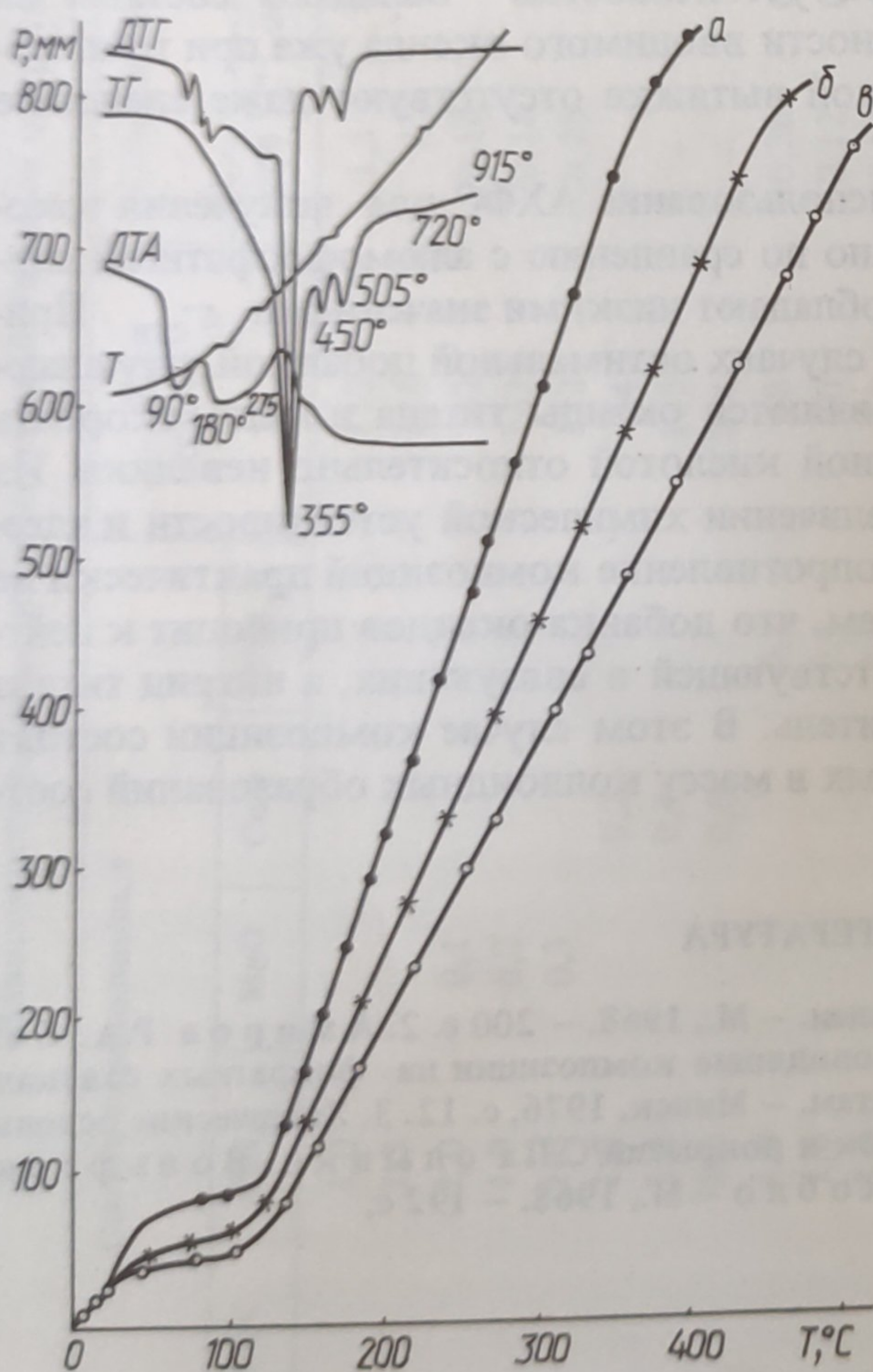


Рис. 1. Кривые термического разложения $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (опытные кр. а, б, в) соответствуют уменьшению соотношения mV^{-1} (m — навеска соли, V — объем мембранной камеры).

Результаты термогравиметрического изучения термического разложения кристаллогидратов нитратов РЗЭ, представленные на рис. 1 в качестве примера для $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, показывают, что при температуре примерно 90°C они плавятся, а при дальнейшем нагревании теряют воду и оксиды азота (процесс эндотермический).

Термогравиметрические кривые нитратов $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ имеют четыре эндотермических эффекта в интервалах температур $80-100$, $110-205$, $270-410$ и $410-460^\circ\text{C}$ (скорость нагрева печи дериватографа $8-10$ град/мин).

Первый и второй эффекты соответствуют потере воды кристаллогидратами. Химические анализы на присутствие РЗЭ и азота показали, что относительное содержание их после сушки при $80-100^\circ\text{C}$ практически не меняется и соответствует уменьшению количества молекул воды в гидрате.

Процесс дегидратации, судя по кривым нагревания, протекает ступенчато. Состав получаемых промежуточных продуктов термически установить не

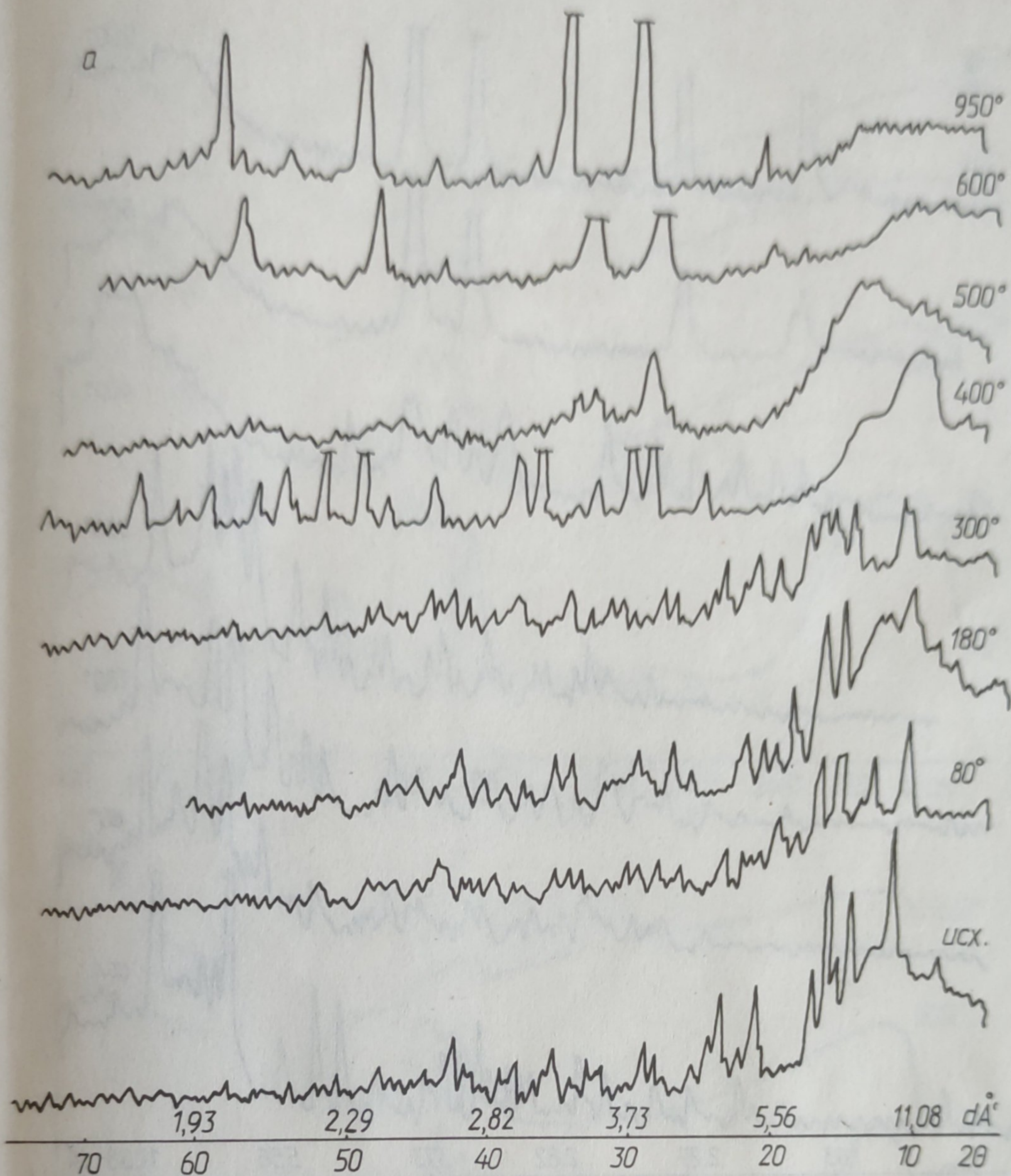


Рис. 2, а. Рентгенограмма $Gd(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ и продуктов его разложения.

представляется возможным, так как выделение газообразных продуктов происходило по линейной зависимости $P = f(T)$. Наличия безводных нитратов зафиксировано не было. Вероятно, потеря последних молекул воды происходит одновременно с разрушением кристаллической решетки нитрата.

Процесс превращения соответствующих нитратов в оксиды связан со значительной перестройкой решетки и идет медленно. Начало его отмечено уже при температурах выше $300^\circ C$, а полное завершение — при температурах выше $520^\circ C$.

Эндотермические эффекты в интервалах температур $270-410$ и $410-460^\circ C$ отвечают разложению соли с образованием оксидов Ln_2O_3 . До $270^\circ C$ происходит разложение соли с выделением оксидов азота; выше $410^\circ C$ образуется решетка оксида соответствующего элемента.

Исходные кристаллогидраты и продукты термического разложения изучались рентгенографически на дифрактометре УРС-50ИМ ($Fe-K_\alpha$ -излучение с марганцевым фильтром). Рентгенограммы, представленные в качестве приме-

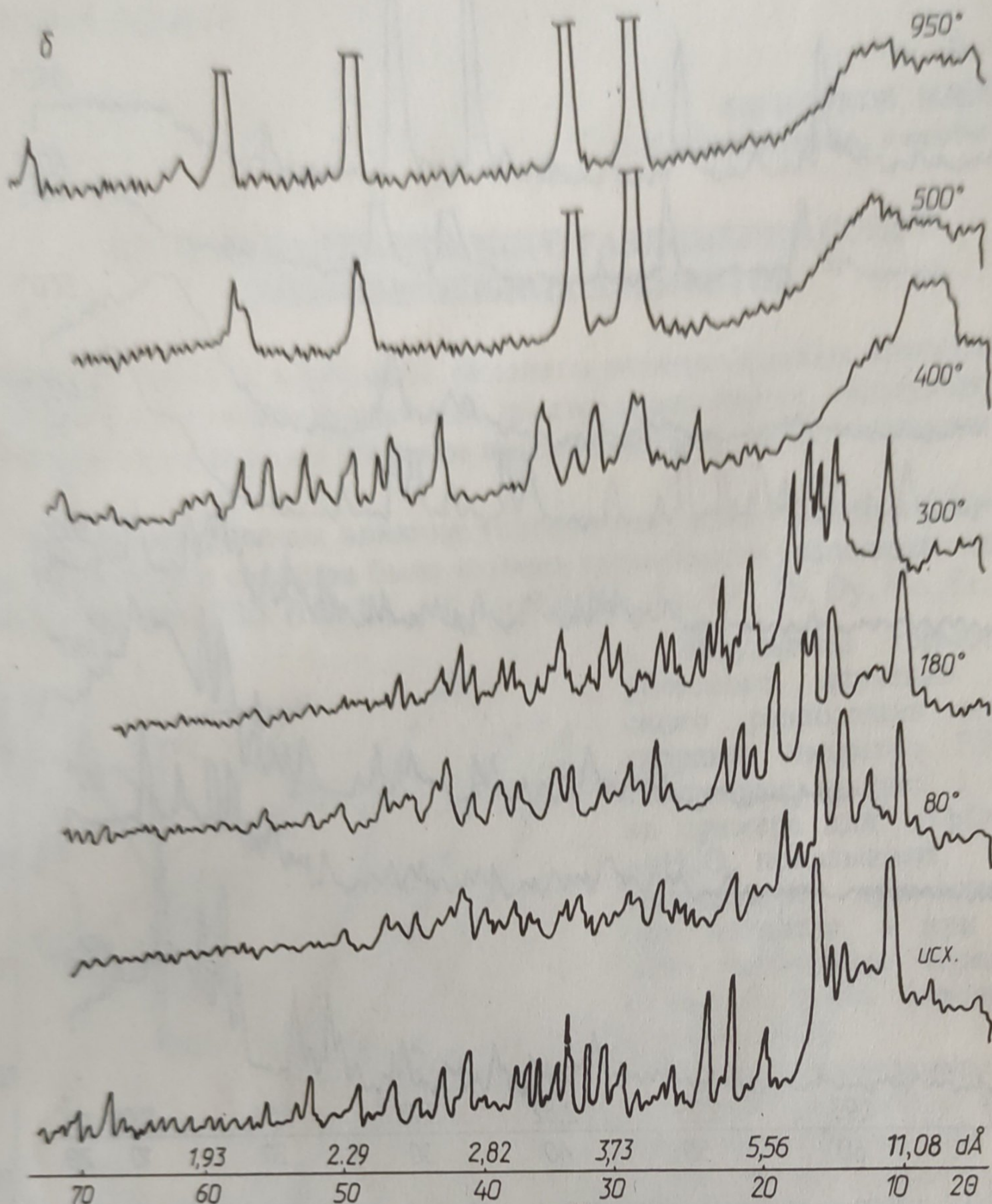


Рис. 2,б. Рентгенограмма Tb(NO₃)₃·nH₂O и продуктов его разложения.

ров на рис. 2 а, б, позволяют сделать следующие выводы: два первых эндоэффекта соответствуют ступенчатой потере воды. При этом решетка гидрата сохраняется. У продуктов нагрева нитратов при 80 и 180 °С рентгенограммы в основном не отличаются. Отмечается схожая система линий, характеризующих решетку гидратов нитратов соответствующих редкоземельных элементов. Разрушению решетки соли отвечает эндоэффект 270–410 °С. Так, рентгенограммы образцов, полученные при 400 и особенно при 500 °С, резко отличаются от предыдущих: на них заметно появление новых фаз и исчезновение решетки исходных нитратов. Завершению процесса формирования решетки оксида РЗЭ соответствует термический эффект при температурах выше 460–510 °С. Рентгенограммы продуктов разложения нитратов при более высоких температурах показывают четкие линии оксидов соответствующих элементов.

Вышеприведенную схему термического разложения нитратов РЗЭ подтверждает их ИК-спектроскопическое изучение. На рис. 3 представлены соот-

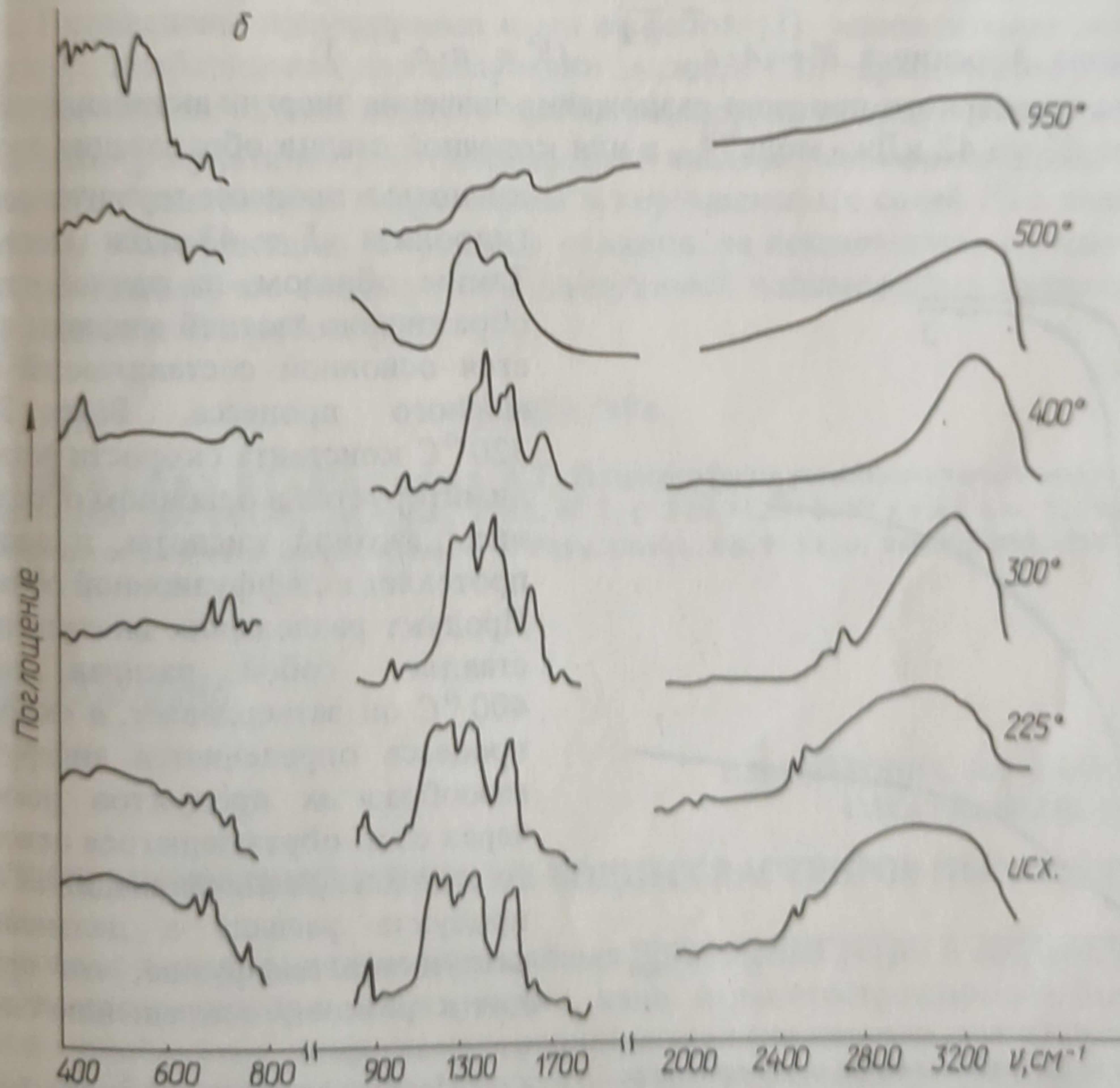
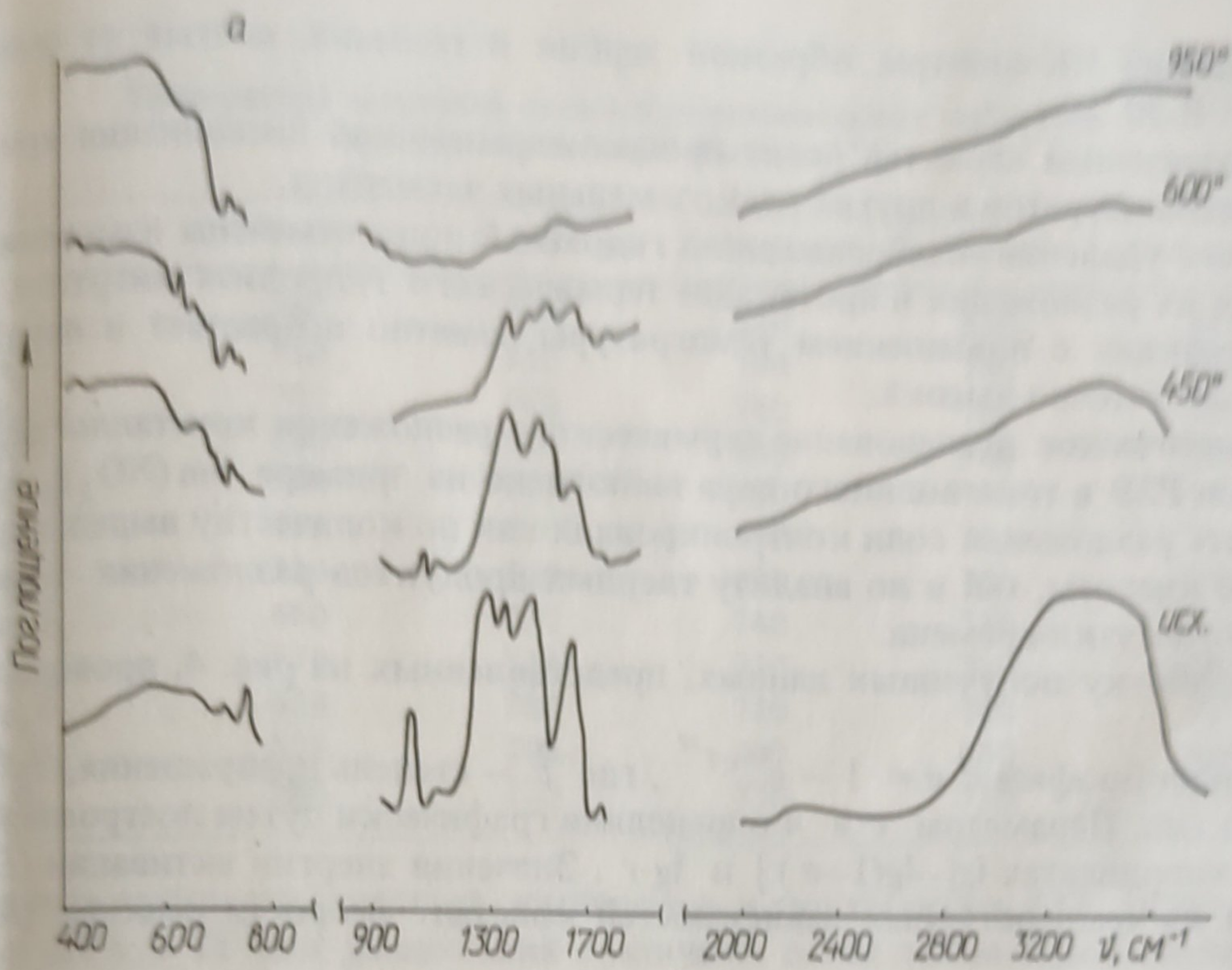


Рис. 3. ИК-спектры $Tb(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ (а), $Ho(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ (б) и продуктов их разложения при различных температурах.

ветствующие ИК-спектры образцов тербия и гольмия, снятые на спектрометре UR-20.

Аналогичный характер носит процесс термической диссоциации кристаллогидратов нитратов и других редкоземельных элементов.

После удаления слабосвязанной гидратной воды отмечены изменение механизма их разложения и протекание термического гидролиза нитратов. Скорость реакции с повышением температуры заметно возрастает и при 350–400 °С достаточно высока.

Кинетическое исследование термического разложения кристаллогидратов нитратов РЗЭ в токе водяного пара выполнено на примере $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Скорость разложения соли контролировали как по количеству выделяющейся азотной кислоты, так и по анализу твердых продуктов разложения в различные промежутки времени.

Обработку полученных данных, представленных на рис. 4, проводили по

уравнению Ерофеева: $\alpha = 1 - e^{-c\tau^n}$, где α — степень превращения, τ — время реакции. Параметры c и n определяли графически путем построения кривых в координатах $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ и $\lg \tau$. Значения энергии активации (E) находили из температурных зависимостей констант скорости реакции (K) по

уравнению Аррениуса $K = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$, ($K = n \cdot c^{1/n}$).

Для суммарного процесса разложения значения энергии активации составляли от 55 до 42 кДж·моль⁻¹, а для конечной стадии образования азотной

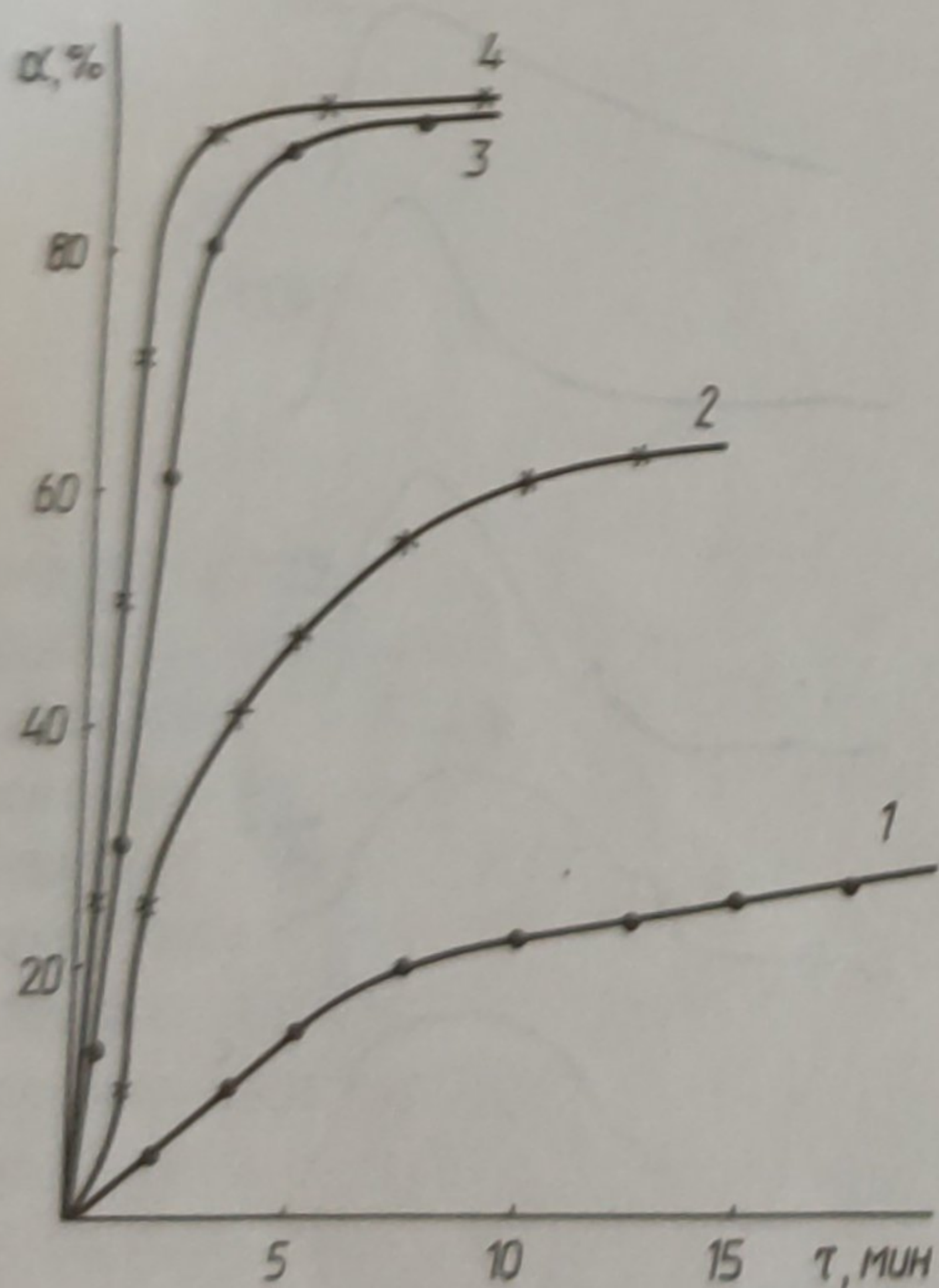


Рис. 4. Степень превращения кристаллогидрата нитрата самария в зависимости от температуры (скорость образования конденсата 0,6 мл/мин): 1 — 210 °С, 2 — 280, 3 — 350, 4 — 400 °С.

кислоты в процессе термического гидролиза $E = 43$ кДж·моль⁻¹. Таким образом, на данной стадии образование азотной кислоты является основной составляющей суммарного процесса. Выше 300–320 °С константа скорости реакции лимитируется в основном образованием азотной кислоты, и процесс протекает в диффузионной области. Продукт разложения вначале представляет собой расплав, выше 400 °С он затвердевает, и скорость процесса определяется диффузией газообразных продуктов реакции через слой образующегося основного нитрата. Увеличивающийся слой продукта распада в дальнейшем затрудняет диффузию, что приводит к резкому сокращению скорости реакции.

Нами термогравиметрически было также изучено термическое

Температура получения оксидов редкоземельных элементов при термическом разложении, °С

Оксид	Нитрат	Карбонат	Оксалат	Ацетат	Гидроксид
La ₂ O ₃	780	850	830	850	840
Nd ₂ O ₃	810	810	760	780	830
Sm ₂ O ₃	760	760	740	750	750
Eu ₂ O ₃	760	750	680	760	720
Tb ₂ O ₃	780	750	750	760	740
Gd ₂ O ₃	780	750	740	750	750
Pu ₂ O ₃	730	710	690	700	700
Ho ₂ O ₃	660	730	740	720	710
Er ₂ O ₃	630	710	720	710	700
Tm ₂ O ₃	630	700	720	700	710
Yb ₂ O ₃	620	700	700	680	650
Y ₂ O ₃	680	730	730	730	750

разложение оксалатов, ацетатов, карбонатов и гидроксидов РЗЭ. Полученные кривые ДТА и ТГ для разложения различных солей лантаноидов идентичны. В табл. 1 приведены полученными нами и в работе [1] минимальные значения температур, необходимых для получения оксидов РЗЭ термическим разложением различных исходных веществ при нагревании их со скоростью 8° в 1 мин.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, конечными продуктами термического разложения гидроксидов и перечисленных солей РЗЭ являются кубические модификации (С-формы) оксидов, за исключением оксидов лантана и празеодима, что согласуется с диаграммой полиморфных превращений Ln₂O₃, описанной в работе [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Глушкова В.Г., Боганов А.Г. Полиморфизм редкоземельных полуторных оксидов. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, № 7, с. 113—138.
2. Warsaw I., Roy R. Polymorphism of rare earth sesquioxides. — J. Phys. Chem., 65, N 11, p. 2048—2051, 1961.

УДК 621.357.035.48

В.А.ПЕТРОВИЧ, Л.В.ТАБУЛИНА,
С.И.АРЖАНКОВ (МРТИ)

РЕГЕНЕРАЦИЯ СОЛЕЙ РЕНИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПЕРРЕНАТОВ

В связи с возрастающими масштабами применения рения и сплавов на его основе в электротехнике, электронике, авиа- и ракетостроении все большее значение приобретают вопросы его рационального использования и регенерации уже отработанного технологического сырья, поскольку рений относится к группе редких и рассеянных элементов.

Разработанные ионообменные и экстракционные методы извлечения рения