

Х.А.Черчес, докт.хим.наук, профес-
сор, Н.И.Близнюк, ассист. (БПИ)

ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ФОРМЫ ПИРОСИЛИКАТА ЕВРОПИЯ ИЗ СООСАЖДЕННОЙ ШИХТЫ

В зависимости от кристаллического строения пиросиликаты лантаноидов $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \approx \text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ подразделяют на пять структурных типов: I, I', II, IIIa, IIIb [1, 2].

В ряду La - Eu наблюдается структурный тип I - высокотемпературная форма, образующаяся при 1500-1600°C, и I' - низкотемпературная, формирующаяся при 1300°C.

Результаты работ по синтезу и изучению свойств силикатов европия приведены в работе [3].

В данной работе изложен экспериментальный материал по получению низкотемпературной формы пиросиликата европия из соосажденной шихты.

Для получения шихты смешивали одномолярные растворы кристаллогидратов хлорида европия (х.ч.) и силиката натрия (ч.д.а.) в соотношении 2:3. Выпавший осадок промыли водой до удаления ионов хлора и натрия, сушили в течение 3 ч при 110-125°C, затем прокаливали при 1200°C в течение 2 ч и подвергали анализу. Европий определяли в растворе после обработки прокаленного осадка соляной кислотой трилометрическим методом, кремний определяли весовым методом, а натрий - пламенно-спектроскопическим. Анализ подтвердил, что осадок соответствует составу $\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$, а первоначально выпавший осадок, прогретый при 125°C, имел состав $\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 5,9\text{H}_2\text{O}$. Содержание натрия в осадке в пересчете на Na_2O равнялось 0,03%. Следует отметить, что молярное отношение $\text{Eu}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ в осадке соответствует 1:3 независимо от взятых для реакции объемов растворов.

Это подтверждается данными, приведенными на рис. 1, из которых следует, что рассчитанный и фактический вес осадков, полученных из различных количеств взаимодействующих веществ и прогретых при 1200°C в течение 3 ч, в пределах ошибок опытов вполне совпадают, т. е. состав осадка соответствует метасиликату европия. Однако молярное соотношение оксида европия и кремнезема 1:3 может наблюдаться и в том случае, если осадок будет состоять из $2\text{Eu}(\text{OH})_3$ и $3\text{H}_2\text{SiO}_3 \cdot (\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$.

Такое предположение подтверждается данными по реакции

свежеприготовленного осадка и продуктов его термической обработки с трилоном Б и 5%-ным раствором карбоната натрия, а также литературными сведениями, относящимися к вопросу о взаимодействии многовалентных катионов с раствором силиката натрия [4]. В табл. 1 приведены результаты опытов по определению количества Eu_2O_3 , реагирующего при комнатной температуре с трилоном Б, и содержание свободного кремнезема, определенного путем взаимодействия его с раствором карбоната натрия [5]. Условия проведения опытов отражены в работе [6].

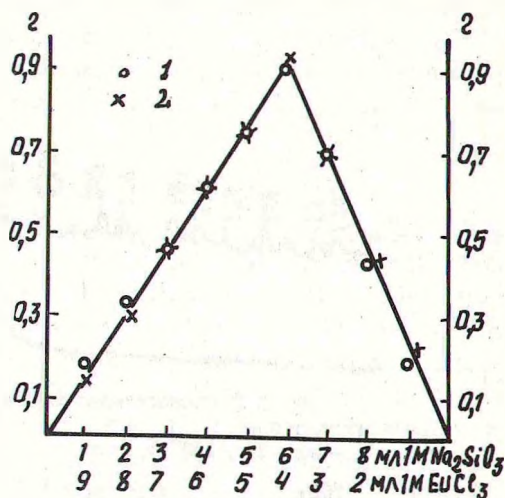


Рис. 1. Вес продуктов, образовавшихся при взаимодействии хлорида европия и силиката натрия: 1 — расчетные; 2 — опытные данные.

Из таблицы видно, что в прогретых осадках при 200–800°C в течение 3 ч основное содержание Eu_2O_3 и SiO_2 реагирует с трилоном Б и раствором соды. Это дает основание полагать, что они находятся в несвязанном состоянии. При 1200°C практически весь Eu_2O_3 связан в пиросиликат $\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Соосажденную измельченную шихту внесли в тигель и нагрели в электрической печи при 1100–1200°C в течение 3 ч.

Т а б л. 1. Содержание несвязанных Eu_2O_3 и SiO_2 в осадках, подвергнутых термообработке в течение 3 ч

Температура, °C	Прореагировало Eu_2O_3 с трилоном Б, %	Содержание свободного кремнезема, %
200	100,0	100,0
600	98,5	—
800	98,5	88,8
1000	90,5	—
1200	0,5	32,8

Измельченную, частично спекшуюся массу подвергли рентгенофазовому анализу. На рис. 2 представлены рентгенограммы образцов, прогретых при 800 и 1200°C.

На рис. 3 приведен ИК-спектр образца, прогретого при 1200°C. Спектр снимали на спектрофотометре UR-20 методом прессовки в КВч. На этом же рисунке приведен ИК-спектр низкотемпературной формы пиросиликата европия по [7]. Сравнение спектров свидетельствует о том, что в описанных условиях образуется низкотемпературная форма пиросиликата европия.

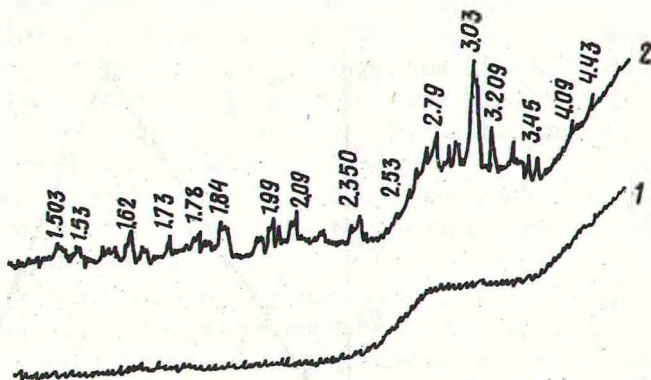


Рис. 2. Рентгенограммы сосажденного продукта, прогретого при:
1 - 800; 2 - 1200°C.

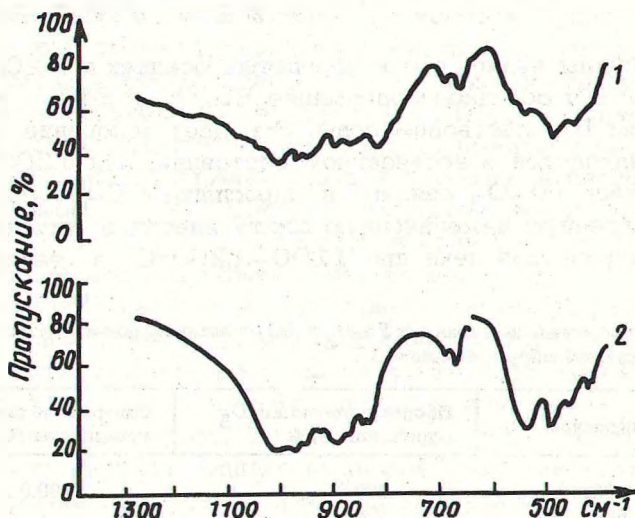


Рис. 3. Инфракрасные спектры низкотемпературной формы пиросиликата европия:
1 - полученного из сосажденной шихты (прессовка в КВч, 1 мг); 2 - по литературным данным (прессовка в КВч, 5 мг).

Обращает на себя внимание факт, что рефлексы рентгенограммы и полосы поглощения в ИК-области образцов низкотемпературной формы пирросиликата европия очень близки к такой же форме пирросиликата самария [8], что подтверждает отнесение их к одному и тому же структурному типу I'.

Таким образом, полученные экспериментальные данные подтверждают, что при взаимодействии хлорида европия с силикатом натрия в водном растворе выпадает соосажденный продукт гидроксида европия и кремниевой кислоты в соотношении 2:3 независимо от объемов взятых реагентов. При термической обработке соосажденной шихты в течение 3 ч при 1100–1200°C образуется низкотемпературная форма пирросиликата европия, относящаяся к структурному типу I', и до 10–11 мас. % свободного кремнезема.

Л и т е р а т у р а

1. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. - Л., 1968. - 346 с.
2. Warsaw J., Roy R. Progress in the science and technology of the rare earth. V. 1. - Pergamon Press, 1964. - 203 p.
3. Торопов Н.А., Бондарь И.А. Синтез новых силикатов редкоземельных элементов. - ДАН СССР, 1964, т. 158, № 1, с. 173–175.
4. Айлер Р.К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. - М., 1959. - 288 с.
5. Методы изучения осадочных пород / Под ред. акад. Н.М.Страхова. - М., т. 2, 1957. - 421 с.
6. Черчес Х.А., Близнюк Н.И., Дашинский Л.Г. О взаимодействии хлорида неодима с силикатом натрия. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, вып. 9, 1980, с. 99–102.
7. Силикаты редкоземельных элементов и их аналоги / Н.А.Торопов, И.А.Бондарь, А.Н.Лазарев и др. - Л., 1971. - 230 с.
8. Черчес Х.А., Близнюк Н.И. Получение низкотемпературной формы пирросиликата самария. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, вып. 9, 1980, с. 102–105.