

СИНТЕЗ СИЛИКАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

К. Г. АСЛАНЯН, А. К. НАДЖАРЯН, Р. Б. НИКОГОСЯН и
 К. Г. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 IX 1978

Разработан новый способ [1] получения силикатов редкоземельных элементов путем «сжигания» в токе кислорода расплавленных хлоридных соединений редкоземельных элементов в присутствии аморфного SiO_2 или жидкого SiCl_4 . При «сжигании» расплавов K_3LaCl_6 , K_3NdCl_6 и K_3GdCl_6 при 950—1100° и исходном мольном отношении $\text{SiO}_2:\text{TR}_2\text{O}_3=1:2$ получены ортосиликаты лантана La_2SiO_5 , неодима Nd_2SiO_5 и гадолиния Gd_2SiO_5 .

Полученные соединения исследованы методами кристаллооптического, рентгенометрического и химического анализов.

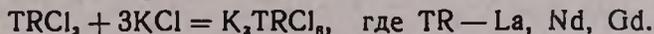
Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 9.

Силикаты редкоземельных элементов (РЗЭ) применяются в производстве новых керамических материалов и специальных стекол [2]. Материалы на основе редких земель представляются весьма перспективными для интенсивно развивающихся областей новой техники [3].

В имеющейся литературе приводятся данные о методах получения силикатов РЗЭ путем термической обработки исходных окислов при температуре выше 1500—1600° [4—5] и гидротермальных способах их кристаллизации [6—8].

Нами разработан новый способ получения силикатов РЗЭ путем «сжигания» в токе кислорода хлоридных расплавов, содержащих безводные хлориды РЗЭ при 950—1100°. Полученные результаты приводятся в настоящей статье.

В опытах использовались LaCl_3 , NdCl_3 , GdCl_3 , KCl , аморфная SiO_2 и SiCl_4 . Для получения труднолетучих соединений указанные безводные хлориды РЗЭ расплавлялись с KCl с образованием их калиевых гексахлоридов по реакции



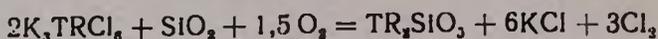
С целью повышения устойчивости K_3TRCl_6 полученные расплавы разбавлялись соответствующим количеством KCl до 10—20 вес. % по TRCl_3 .

Для проведения опытов тонкоизмельченные хлоридный плав и аморфная SiO_2 тщательно смешивались и загружались в кварцевый реактор, помещаемый в электропечь.

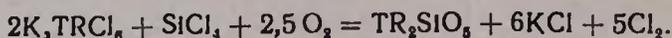
При использовании в качестве кремнийсодержащего соединения SiCl_4 тонкоизмельченный плав «орошался» расчетным количеством жидкого четыреххлористого кремния и после выдерживания в течение 10—15 мин. смесь загружалась в реактор.

«Сжигание» хлоридного расплава в смеси с SiO_2 или SiCl_4 осуществлялось при $950\text{--}1100^\circ$ в токе газообразного кислорода, подаваемого из баллона со скоростью 10—16 л/час на 100 г смеси и барботируемого через расплав. Анализ кислорода показал содержание в нем 2,7% азота, что не влияет на процесс.

Образование силиката РЗЭ при «сжигании» расплава может быть представлено следующим образом:



или



После окончания опыта полученная смесь охлаждалась, образующийся силикат отмывался от KCl горячей дистиллированной водой и высушивался. Были использованы хлоридные расплавы, содержащие 10 и 20 вес. % TRCl_3 с получением в смеси мольных отношений $\text{SiO}_2 : \text{TRCl}_3 = 2$ и 1.

В табл. 1 приводятся экспериментальные данные, характеризующие кинетику процесса «сжигания» расплава K_3LaCl_6 с применением в качестве кремнийсодержащих соединений SiO_2 и SiCl_4 при мольном отношении в смеси $\text{SiO}_2 : \text{La}_2\text{O}_3 = 1$.

Как видно из таблицы, повышение температуры от 950 до 1100° , а также применение SiCl_4 взамен SiO_2 приводят к значительной интенсификации процесса образования силиката РЗЭ. Аналогично протекает процесс и при «сжигании» расплавов K_3NdCl_6 и K_3GdCl_6 , а также при увеличении мольного отношения $\text{SiO}_2 : \text{TR}_2\text{O}_3$ до 2.

Поскольку реакция «сжигания» хлорида осуществляется путем диффузии хлорида к поверхности газовых пузырьков с последующим химическим взаимодействием хлорида с кислородом, то для диффузионных процессов характерна прямая зависимость скорости «сжигания» от скорости газового потока, что и наблюдается в данном случае. С увеличением скорости газового потока с 10 до 16 л/час на 100 г смеси скорость реакции возрастает примерно в 1,5 раза.

Исследование полученных продуктов реакции методами рентгенографии, кристаллооптического и химического анализов показало следующее. При «сжигании» расплава K_3LaCl_6 в указанных в табл. 1 условиях образуется ортосиликат лантана (La_2SiO_5), представленный бесцветными и прозрачными игольчато-призматическими кристаллами размером от 3×5 до 10×100 мкм (рис., а). Кристаллы проявляют сильное двойное лучепреломление и имеют показатели светопреломления $n_o = 1,855$,

$n_e = 1,843$. Пикнометрическая плотность полученного La_2SiO_5 равна $5,73 \text{ г/см}^3$. Химический анализ показал содержание вес. %: $\text{La}_2\text{O}_3 = 84,48$, $\text{SiO}_2 = 15,51$.

Таблица 1

Изменение степени „сжигания“ расплава K_2LaCl_6 от температуры и продолжительности при использовании SiO_2 и SiCl_4

Температура опыта, °С	Продолжительность опыта, мин	Степень „сжигания“ расплава, %	
		с применением SiO_2	с применением SiCl_4
950	10	12,6	18,7
950	30	22,4	37,6
950	50	44,0	70,5
950	70	65,4	83,4
1000	10	16,3	28,0
1000	30	32,0	51,5
1000	50	54,6	80,4
1000	70	79,4	95,9
1050	10	24,4	38,1
1050	30	40,7	71,8
1050	50	53,7	94,6
1050	70	86,4	—
1100	10	35,5	51,3
1100	30	55,0	96,1
1100	50	76,2	—
1100	70	93,2	—

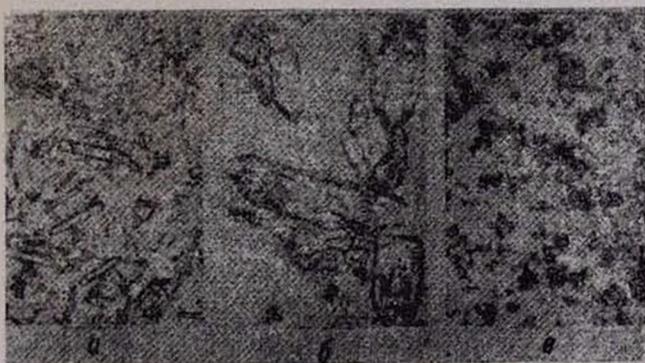


Рис. Микрофотографии кристаллов ортосиликатов РЗЭ: α — La_2SiO_5 , β — Nd_2SiO_5 , σ — Gd_2SiO_5 . Увеличено в 200 раз.

При «сжигании» в тех же условиях расплава K_3NdCl_6 образуется ортосиликат неодима (Nd_2SiO_5), представленный под микроскопом прозрачными и хорошо ограниченными крупными бипирамидально-призматическими кристаллами размером от 15×60 до 45×180 мкм (рис., б). Кристаллы имеют стеклянный блеск, проявляют сильный плеохроизм (от бледно-розового по n_e до красно-фиолетового по n_o). Двойное лучепреломление сильное. Показатели светопреломления: $n_o = 1,912$, $n_e = 1,894$. Пикнометрическая плотность кристаллов равна $5,962$ г/см³. Химический анализ показал содержание вес. %: $Nd_2O_3 = 84,87$, $SiO_2 = 15,14$.

При «сжигании» K_3GdCl_6 в тех же условиях образуется ортосиликат гадолиния (Gd_2SiO_5). Под микроскопом он представлен короткопризматическими, прозрачными кристаллами со стеклянным блеском и размером около 3×15 мкм (рис., в). Кристаллы имеют сильное двойное лучепреломление. Показатели светопреломления: $n_o = 1,998$, $n_e = 1,979$. Химический анализ показал содержание (вес. %): $Gd_2O_3 = 85,78$, $SiO_2 = 14,20$.

Таблица 2

Порошковые рентгенограммы ортосиликатов РЗЭ, Fe-антикатод, без фильтра

La_2SiO_5		Nd_2SiO_5		Gd_2SiO_5		La_2SiO_5		Nd_2SiO_5		Gd_2SiO_5	
<i>J</i>	<i>d/n</i>										
4	3,799	5	3,351	4	3,322	1	1,867	2	1,690	6	1,601
1	3,649	4	3,212	7	3,285	3	1,832	1	1,638	3	1,539
1	3,495	2	3,074	10	2,977	2	1,737	5	1,578	4	1,500
2	3,344	7	3,018	5	2,792	1	1,627	6	1,555	6	1,383
2	3,211	6	2,809	4	2,696	1	1,588	1	1,508	5	1,347
5	3,030	10	2,567	3	2,308	2	1,421	1	1,483	6	1,302
6	2,957	2	2,346	5	2,197	2	1,391	1	1,456	3	1,249
1	2,889	5	2,245	2	2,145	2	1,254	2	1,353	4	1,234
2	2,716	3	2,160	6	2,101	—	—	1	1,296	4	1,214
5	2,599	2	2,095	3	1,926	—	—	1	1,273	3	1,191
10	2,363	7	1,997	2	1,849	—	—	4	1,230	5	1,164
2	2,209	4	1,975	8	1,818	—	—	—	—	4	1,155
4	2,073	2	1,855	5	1,774	—	—	—	—	6	1,146
2	2,012	1	1,800	3	1,715	—	—	—	—	3	1,120
6	1,945	1	1,778	3	1,687	—	—	—	—	6	1,107
2	1,889	1	1,762	4	1,630	—	—	—	—	5	1,092

В табл. 2 приводятся рентгеновские данные полученных ортосиликатов La, Nd и Gd, хорошо совпадающие с литературными. Высокие показатели светопреломления и большая плотность полученных кристаллов ортосиликатов РЗЭ обусловлены компактностью их кристаллических структур.

Изменение концентрации хлоридов PЗЭ в исходном расплаве и соответствующие изменения мольного отношения $\text{SiO}_2 : \text{TR}_2\text{O}_3$ от 1 до 2 в изученных условиях не приводят к изменению состава и структуры образующихся силикатов PЗЭ. Очевидно, это можно объяснить тем, что образование ортосиликатов с плотной структурой, содержащей изолированные кремнекислородные тетраэдры, в значительной мере обусловлено структурными особенностями составляющих компонентов хлоридного расплава изученных составов.

ՀԱԶՎԱԳՅՈՒՏ ՀՈՂԵՐԻ ՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Կ. Գ. ԱՍԼԱՆՅԱՆ, Ա. Կ. ՆԱՋԱՐՅԱՆ, Ր. Բ. ՆԻԿՈՂՈՍՅԱՆ
և Կ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Թթվածնի հոսքում քլորիդային հալոցքների աչրումով» ամորֆ SiO_2 -ի կամ հեղուկ SiCl_4 -ի առկայությամբ մշակված է հազվագյուտ հողերի սիլիկատների ստացման նոր եղանակ:

Քլորիդային հալոցքների K_3LaCl_6 , K_3NdCl_6 և K_3GdCl_6 -ի աչրման ժամանակ $950-1100^\circ$ -ում և SiO_2 -ի և TR_2O_3 -ի 1:2 հարաբերության պայմաններում հալոցքում առաջանում են լանթանի, նեոդիումի և գադոլինիումի օրթոսիլիկատներ (La_2SiO_5 , Nd_2SiO_5 , Gd_2SiO_5):

Ստացված միացությունները ուսումնասիրված են բյուրեղաօպտիկական ու ռենտգենաչափական մեթոդներով և քիմիական անալիզով:

SYNTHESIS OF SILICATES OF RARE-EARTH ELEMENTS

K. G. ASLANIAN, A. K. NAJARIAN, R. B. NICOHOSSIAN
and K. G. GRIGORIAN

A new method for preparing silicates of rare-earth elements by "burning" the melted chloride compounds of the latter in an oxygen stream and in the presence of amorphous silica or liquid silicon tetrachloride has been proposed.

Lanthanum, neodymium, and gadolinium orthosilicates have been obtained during the "burning" process of K_3LaCl_6 , K_3NdCl_6 and K_3GdCl_6 at $950-1100^\circ\text{C}$, and at an initial molar ratio of $\text{SiO}_2 : \text{TR}_2\text{O}_3 = 1 : 2$.

The obtained compounds have been investigated by methods of crystalloptical, X-ray, and chemical analysis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. Г. Асланян, А. К. Наджарян, И. И. Елфимов, Р. Б. Никогосян, Способ получения силикатов двухвалентных металлов, Авт. свид. СССР, № 604817, 1976, Бюлл. изобр. № 16, 1978.

2. Н. А. Торопов, И. А. Бондарь, Силикаты редкоземельных элементов и их аналоги, Изд. «Наука», Л., 1971, стр. 189.
3. Н. А. Торопов, Химия силикатов и оксидов. «Изд. «Наука», Л., 1974, стр. 122.
4. Т. В. Пермякова, И. С. Лилеев, Получение силикатов лантана, ЖНХ, 9, 925 (1964).
5. Н. А. Торопов, Ф. Я. Галахов, С. Ф. Коновалова, Силикаты редкоземельных элементов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1981, 539.
6. Э. К. Келер, А. К. Кузнецов, Образование оксиортосиликата иттрия, ЖПХ, 35, 250 (1962).
7. А. Б. Андреева, Э. К. Келер, Свойства силикатов лантана, ЖПХ, 36, 2605 (1963).
8. R. O. Miller, Joun. Amer. Ceram. Soc., 47, 653 (1964).
9. Керамический материал из силикатов РЗЭ. Пат. США, № 3798047, 1974.