



Полиморфизм некоторых окислов редкоземельных элементов и их взаимодействие с водой

К. И. Портной, В. И. Фадеева, Н. И. Тимофеева

В статье рассматривается полиморфизм окислов самария, европия и гадолиния. Установлено наличие двух модификаций у этих окислов и определена температура фазового перехода. Показано, что активность окислов по отношению к кипящей воде изменяется в зависимости от их структуры. Приведены количественные закономерности растворения окислов редкоземельных элементов при кипячении в воде.

В связи с использованием в современной технике некоторых окислов редкоземельных элементов значительно возрос интерес к их физико-химическим свойствам. За последнее время опубликован ряд работ, посвященных физическим свойствам и структуре наиболее применимых окислов редкоземельных элементов, а также их поведению при нагреве. Однако данные о кристаллической структуре окислов весьма противоречивы.

По имеющимся данным [1] структура окислов самария и гадолиния в исходном состоянии представляет собой смесь двух кубических фаз. Кристаллическая структура модификации, оказавшейся стабильной после обжига при 1300°C , не интерпретирована. В работе [2] сообщается о трех полиморфных модификациях окислов самария, европия и гадолиния:

1. Форма *C*, имеющая объемноцентрированную кубическую решетку, устойчива до 750°C ; параметры решетки: $5,453 \text{ kX}$ для Sm_2O_3 и $5,398 \text{ kX}$ для Gd_2O_3 .

2. Форма *B*, имеющая тетрагональную решетку, устойчива до температуры $1100\text{--}1300^\circ\text{C}$.

3. Форма *A*, имеющая гексагональную решетку, устойчива до температуры плавления.

В результате исследований, проведенных позднее с окисью европия [3], обнаружены две модификации: 1) низкотемпературная с объемноцентрированной кубической решеткой ($a = 10,86 \text{ kX}$), устойчивая до температуры 1050°C ; 2) высокотемпературная с моноклинной решеткой, сохраняющейся до температуры плавления ($2050 \pm 50^\circ\text{C}$). Однако в опубликованной

позднее работе [4] вновь сообщается о существовании трех модификаций (формы *A*, *B*, *C*) окислов самария, гадолиния и неодима.

В настоящей работе была исследована кристаллическая структура окислов самария, европия, гадолиния и диспрозия в исходном состоянии и после ряда высокотемпературных обжигов, а также их активность к кипящей воде в зависимости от структуры и агрегатного состояния. Чистота исследуемых окислов составляла: $99,83\%$ для Sm_2O_3 , $99,70\%$ для Eu_2O_3 , $99,80\%$ для Gd_2O_3 и Dy_2O_3 .

Первые три окисла заводского производства в исходном состоянии оказались двухфазными, что, по-видимому, объясняется высокой температурой их разделения. Для получения однофазного исходного продукта окислы растворялись в минимальном количестве разбавленной соляной кислоты и осаждались аммиаком в виде гидроокисей, которые затем прокаливались при температуре $700\text{--}750^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. Обработанные таким образом окислы содержали одну фазу с объемноцентрированной кубической решеткой. На рис. 1, *a* приведена рентгенограмма кубической модификации окиси самария (съемка в камере Дебая на $\text{FeK}\alpha$ -излучении). Были найдены параметры решеток для окислов: самария $10,88 \text{ kX}$, европия $10,84 \text{ kX}$, гадолиния $10,78 \text{ kX}$ и диспрозия $10,64 \text{ kX}$.

Для определения момента появления второй модификации брикеты, спрессованные из исследуемых окислов, обжигались при температурах $800\text{--}1700^\circ\text{C}$ в течение 6 ч с интервалом в 100°C . Обжиг проводился на воздухе и в вакууме, однако разницы в фазовом составе образ-

цов не обнаружили. Обожженные окислы изучались методом рентгеноструктурного анализа. Рентгенограммы снимались по методу Дебая — Шерера на FeK_{α} -излучении.

В результате исследования было обнаружено, что у окислов самария, европия и гадолиния существует стабильная высокотемпературная модификация с моноклинной решеткой. Окис

в кипящей воде. Кроме того, при изучении керамических свойств окиси европия [3] было установлено, что наибольшая устойчивость в кипящей воде наблюдалась у брикетов окиси европия, обожженных при $1500^{\circ}C$ в токе кислорода, тогда как окисел, обжигавшийся в восстановительной среде, взаимодействовал с кипящей водой. В работах [4, 5] указывается,

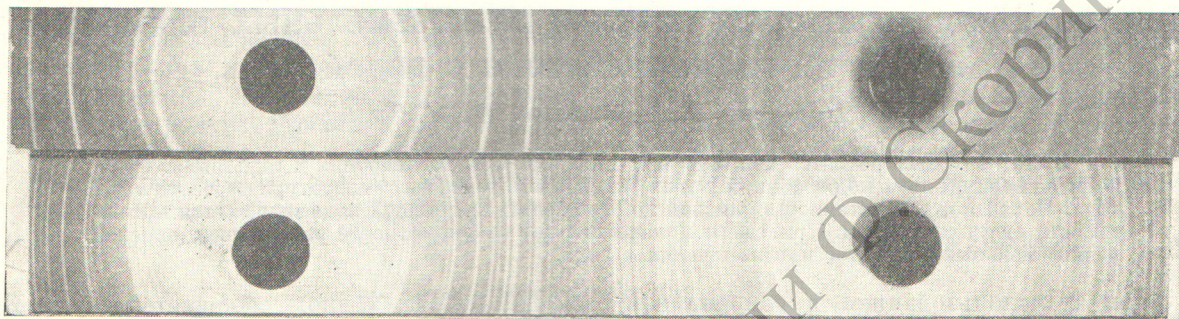


Рис. 1. Рентгенограммы окиси самария, снятые на FeK_{α} -излучении: а — кубическая модификация; б — моноклинная модификация.

диспрозия в отличие от них сохраняет кубическую модификацию вплоть до температуры плавления. Превращение кубической модификации в моноклинную для окиси самария происходит в интервале температур $900-1000^{\circ}C$, для окиси европия $900-1100^{\circ}C$ и для окиси гадолиния $1000-1300^{\circ}C$. Во всем интервале указанных температур это превращение протекает очень медленно, однако с повышением температуры обжига скорость перехода значительно возрастает. Обратный переход, по-видимому, идет настолько медленно, что ни для одного из окислов даже при самых минимальных скоростях охлаждения не удается получить из моноклинной модификации кубическую.

На рис. 1, б приведена рентгенограмма высокотемпературной модификации окиси самария. Были рассчитаны параметры решетки для моноклинной модификации исследуемых окислов: для окиси самария $a=14,08$ кХ, $b=3,64$ кХ, $c=8,23$ кХ, $\beta=98^{\circ}56'$; для окиси европия $a=13,95$ кХ, $b=3,52$ кХ, $c=8,65$ кХ, $\beta=98^{\circ}25'$; для окиси гадолиния $a=13,94$ кХ, $b=3,55$ кХ, $c=9,23$ кХ, $\beta=99^{\circ}01'$.

Известно, что изменение температуры обжига окислов влияет не только на их структуру, но и на их взаимодействие с водой. Так, в работе [1] показано, что брикеты окислов самария и гадолиния, обожженные при 1300 и $1500^{\circ}C$, имеют различную механическую прочность

что скорость гидратации окислов редкоземельных элементов определяется их структурой и основностью.

Однако во всех этих работах отсутствуют количественные сравнения по взаимодействию окислов с водой, а полученные результаты дают лишь качественные представления. Поэтому целесообразно было изучить взаимодействие окислов с водой и определить количественные закономерности.

Из порошков окислов самария, европия, гадолиния и диспрозия методом холодного прессования изготовлялись брикеты диаметром 6 мм и высотой $8-10$ мм. Брикет обжигались по следующим режимам:

Температура обжига, $^{\circ}C$	Время обжига, ч	Среда
800	6	Воздух
1100	6	»
1200	6	»
1400	6	Вакуум
1650	6	»

Кристаллическая структура обожженных окислов контролировалась методом рентгеноструктурного анализа. Для кипячения в воде использовались окислы в виде порошков или

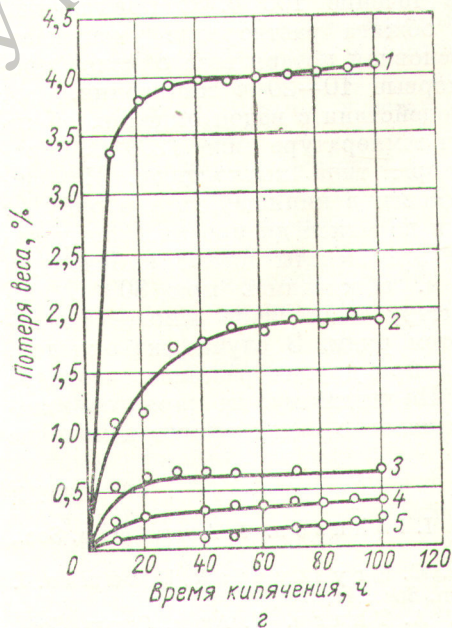
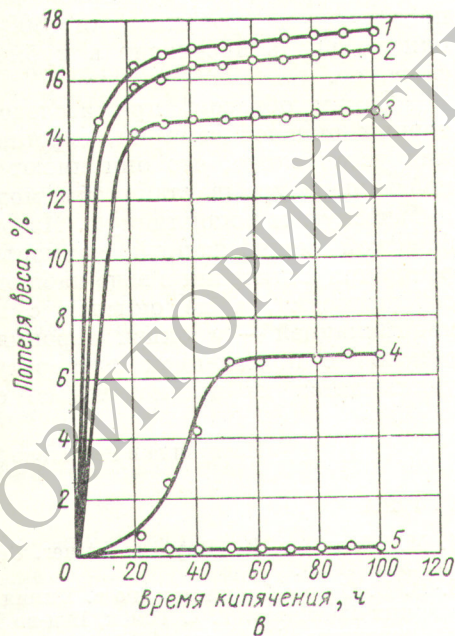
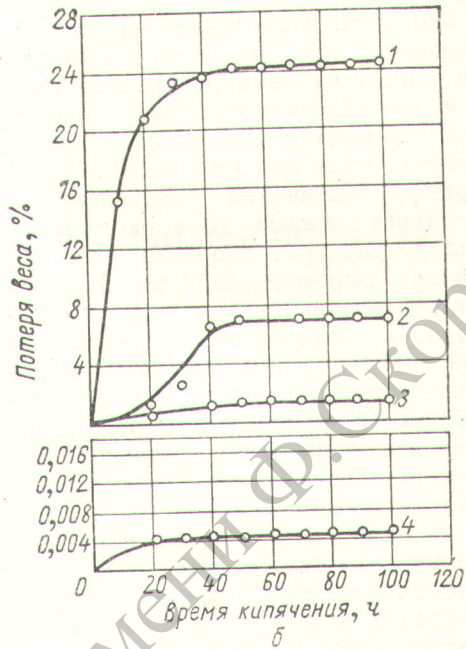
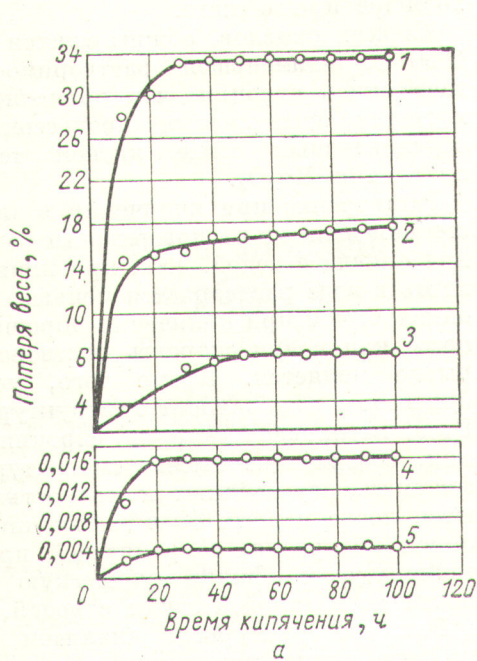


Рис. 2. Растворение в кипящей воде порошков Sm_2O_3 (а), Eu_2O_3 (б), Gd_2O_3 (в) и Dy_2O_3 (г). Температура обжига, °С:
1 — 800; 2 — 1100; 3 — 1200; 4 — 1400; 5 — 1650.

брикетов. Для приготовления порошков брикеты растирались в ступке и просеивались через сито 320 меш. Измерение зернистости порошков показало, что они остаются мелкодисперсными при всех температурах обжига.

Брикеты и соответствующие им порошки взвешивались и помещались в стаканы с 200 мл дистиллированной воды для кипячения. Объем воды в процессе кипячения поддерживался постоянным. Через каждые 10 ч раствор отфильтровывался, фильтрат использовался для количественного определения редкоземельного элемента, а осадок подвергался дальнейшему кипячению. Определение редкоземельного элемента проводилось объемным или колориметрическим методом анализа с индикатором ксиленоловым оранжевым при pH среды, равной 5,4, с использованием ацетатного буфера. Процентное содержание редкоземельного элемента, найденное в фильтрате, пересчитывалось на окись и относилось к навеске исходного порошка или брикета.

При кипячении порошков окислов самария, европия, гадолиния и диспрозия наблюдалось частичное растворение. На рис. 2 приведены данные по вымываемости окислов в воде при кипячении в течение 100 ч. С повышением температуры обжига растворение уменьшается, причем основная потеря веса окислов происходит в первые 10—20 ч кипячения.

При взаимодействии с водой окислов, обжигавшихся при температуре ниже 1200°С, образуются растворы типа коллоидных. Изменение растворимости в кипящей воде в ряду от окиси самария до окиси диспрозия (при условии, что все эти окислы имеют кубическую решетку, т. е. обжигались при 800°С) по своему характеру аналогично изменению основности в этом ряду. В случае же окислов, обжигавшихся при других режимах, этого не наблюдается. По-видимому, на характер взаимодействия окислов с водой влияет изменение

структуры окислов, а также процессы, происходящие при обжиге.

Из всех окислов, обжигавшихся при 1100—1650°С, наименьшей растворимостью обладает окись европия, что объясняется происходящим интенсивным процессом спекания, обусловленным более низкой температурой плавления Eu_2O_3 .

Растворение при кипячении в значительной степени зависит от поверхности соприкосновения окисла с водой. Так, при кипячении брикетов в воде растворяется меньшее количество окислов, чем при кипячении порошков. В процессе кипячения скорость растворения непрерывно меняется. Кроме того, устойчивость брикетов в воде зависит от структуры окислов. Брикеты окислов самария, европия и гадолиния, содержащие высокотемпературные модификации, неустойчивы и полностью рассыпаются после первых 10 ч кипячения. Брикеты окиси диспрозия, сохраняющей при высоких температурах обжига кубическую структуру, почти не взаимодействуют с водой.

Рентгеноструктурным анализом установлено, что после кипячения в воде структура окислов отличается от первоначальной и при последующем прокаливании (600—700°С) все окислы вновь переходят в кубическую модификацию.

Таким образом, при исследовании полоторных окислов самария, европия и гадолиния установлено, что они имеют при комнатной температуре две стабильные модификации — кубическую и моноклинную. Из окислов с кубической модификацией наименьшее растворение при кипячении в воде наблюдается у окиси диспрозия, а из окислов с моноклинной модификацией — у окиси европия. Для всех окислов с повышением температуры обжига уменьшается их взаимодействие с водой.

Поступила в Редакцию 27/VIII 1962 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Curtis, I. Johnson. J. Amer. Ceram. Soc., 40, 45 (1957).
2. G. Ploetz, C. Krystyniak, H. Dumas. J. Amer. Ceram. Soc., 41, 551 (1958).
3. C. Curtis, A. Tharp. J. Amer. Ceram. Soc., 42, 45 (1959).
4. M. Shafer, R. Roy. J. Amer. Ceram. Soc., 42, 563 (1959).
5. В. В. Серебряников. Химия редкоземельных элементов. Т. 2. Томск, Изд-во Томского университета, 1961, стр. 775.

