



УКРАЇНА

(19) UA (11) 72100 (13) A

(51) 7 C30B7/04, C01F17/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальністю
власника
патенту**(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ТЕТРАГІДРАТІВ ТРИПЕРЕНАТІВ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ**

1

(21) 20031110589
(22) 24.11.2003
(24) 17.01.2005
(46) 17.01.2005, Бюл. № 1, 2005 р.
(72) Демидьонук Олена Анатоліївна, Перепелиця Олександр Петрович, Самчук Анатолій Іванович, Фоменко Веніамін Васильович
(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ
(57) Спосіб одержання монокристалів тетрагідратів триперенатів рідкісноземельних еле-

2

ментів (РЗЕ), який включає розчинення оксидів РЗЕ у розчині перенатної кислоти при нагріванні з наступним охолодженням, додаванням 96 % етилового спирту і ізотермічним випаровуванням одержаного розчину над поглиначем в ізольованому об'ємі, який відрізняється тим, що 96 % етиловий спирт додають у кількості 30-65 об'ємних % від загального об'єму розчину, призначеного для одержання монокристалів, а рН цього розчину встановлюють перенатною кислотою у межах 0,5-3,2.

Винахід відноситься до вирощення монокристалів неорганічних речовин з розчинів, а, саме до вирощення монокристалів тетрагідратів триперенатів рідкісноземельних елементів (РЗЕ) складу $R(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ із водно-спиртових розчинів методом ізотермічного випаровування. Він може бути використаний для одержання нелінійних, сегнетоелектричних і п'єзоелектричних монокристалівних матеріалів.

Найближчим технічним рішенням до запропонованого є спосіб одержання триперенатів РЗЕ (Ворфоломеев Н.Б., Илюхин В.В. Кислородные соединения РЗЭ и рения // Коорд. химия. 1982. Т. 8, № 5. - С. 579), у відповідності до якого оксиди РЗЕ розчиняють у водному розчині перенатної кислоти з наступною кристалізацією $R(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, R - іон РЗЕ.

Недоліком відомого способу є утворення кристалів малого розміру (до 2-3 мм), їх низька якість (непрозорість) і наявність домішок Феруму.

В основу винаходу поставлено завдання покращити якість монокристалів тетрагідратів триперенатів РЗЕ, що відкриває можливість їх практичного використання.

Поставлена задача вирішується шляхом кристалізації тетрагідратів РЗЕ з водних розчинів, що містять 96 % етиловий спирт в об'ємі 30-65 % від

загального об'єму розчину, з якого здійснюють кристалізацію, при рН розчину рівному 0,5-3,2. Кислотність реакційного розчину створюють введенням перенатної кислоти.

Причинно-наслідковий зв'язок між запропонованими ознаками і технічним результатом полягає у наступному: пропонується до водного розчину триперенату РЗЕ прибавити 96 % етиловий спирт у кількості 30-65 об'єми. % загального одержуваного розчину і створити рН цього розчину 0,5-3,2 прибавлянням розведеної (~2 %) перенатної кислоти.

Спирт введений у зазначеному об'ємі створює легкість парів реакційного розчину і викликає рівномірний ріст кристалів, що забезпечує їх прозорість. Значення рН реакційного розчину у межах 0,5-3,2, викликане введенням у розчин для кристалізації перенатної кислоти, сприяє тому, що у процесі росту монокристалів домішка Феруму залишається у розчині, і кристали тетрагідратів триперенатів РЗЕ мають менший вміст домішок, ніж тоді, коли рН лежить поза цими межами.

Якщо у розчин для кристалізації не прибавляти спирт або прибавляти його в об'ємі, який відрізняється від оптимального, то утворюються зростки кристалів (при концентрації спирту > 65 об'єми. %). Якщо концентрація спирту менша 30

(13) A

(11) 72100

(19) UA

об'єми. %, то процес кристалізації сповільнюється, а кристали утворюються низької якості,

При одержанні монокристалів тетрагідратів триперенатів РЗЕ за умов, коли рН реакційного розчину більше 3,2, кристали забруднюються домішкою Феруму. Якщо рН реакційного розчину менше 0,5, то кристалізація триперенатів РЗЕ приводить до їх забруднення домішкою перенатної кислоти.

Наслідком використання у складі реакційного розчину етилового спирту є суттєве підвищення якості кристалів цільового продукту. Саме введення етилового спирту в об'ємній кількості 30-65 % викликає таку швидкість випаровування розчину триперенату РЗЕ, яка створює сприятливі умови для одержання помітно великих (до 14 мм у довжину і 5 мм у ширину) і прозорих кристалів.

Наявність у розчині, з якого одержують кристали, ренієвої кислоти, що створює рН -0,5-3,2 дозволяє одержати кристали із пониженим вмістом домішок ренієвої кислоти (якщо рН не менше 0,5) і Феруму (якщо рН цього розчину не більше 3,2).

Монокристали тетрагідратів триперенатів РЗЕ одержують наступним чином. Спочатку одержують розчин перенатної кислоти, для цього розраховану наважку порошку ренію кваліфікації "технічний" розчиняють у нагрітому до 90-95 °С 20 % розчині дигідрогенпероксиду H_2O_2 , одержаний розчин кип'яють 15-20 хв. для розкладання дигідрогенпероксиду. Після цього його охолоджують і фільтрують через щільний фільтр. Тверді домішки залишаються на фільтрі, а перенатна кислота переходить у фільтрат. Щоб одержати триперенат РЗЕ, розраховану наважку оксиду РЗЕ обережно всипають малими порціями у кип'ячий розчин ~20 % перенатної кислоти при постійному перемішуванні. Оксид РЗЕ реагує з перенатною кислотою, утворюючи триперенат РЗЕ. Одержаний розчин повільно і обережно упарюють при темпе-

ратурі не вищій 90 °С до третини його початкового об'єму, охолоджують і приливають до нього 2 %-ий розчин перенатної кислоти або насипають оксид РЗЕ до рН = 0,5-3,2 і приливають до нього 96 % розчин етилового спирту в об'ємі, що становить 30-65 % від загального об'єму розчину, який буде одержано після змішування. Перевіряють рН одержаного водно-спиртового розчину, ці значення не повинні виходити за інтервал 0,5-3,2. Тоді розчин наливають у б'юкс на 10-50 мл, переносять його в ексикатор, де ставлять над гранулами кристалічного калій гідроксиду, тоді ексикатор закривають. Температуру ексикатора підтримують у межах 18-20 °С.

Через 5-6 днів у б'юксі, який знаходиться в ексикаторі, починають формуватись маленькі кристали тетрагідратів триперенатів РЗЕ. Протягом наступних 7-10 днів вони збільшуються у розмірі і досягають величини до 14 мм у довжину і до 5 мм у ширині. Кристали прозорі, мають вигляд зрізаних огранених призм з гострими вершинами і чіткими ребрами. Процес кристалізації ведуть до тих пір, поки об'єм розчину з кристалами не зменшиться порівняно з об'ємом до початку кристалізації на 65-80 %. Тоді б'юкс з кристалами і залишком розчину забирають з ексикатора, виливають залишок розчину з б'юксу в колбу. Кристали тетрагідрату триперенату РЗЕ переносять в окрему пробірку, яку герметично закривають і у такому стані зберігають. Вихід монокристалів складає ~66-79 %, бо частина тетрагідрату триперенату РЗЕ разом з домішками залишається у розчині. Хімічну індивідуальність одержаних монокристалів встановлюють рентгенографічне (установка ДРОН УМ 1, мідне випромінювання), порівнюючи одержані дані з даними картотеки ASTM.

Приклади вирощення монокристалів тетрагідрату триперенату лантану наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Приклади одержання монокристалів тетрагідрату триперенату $La(ReO_4)_3 \cdot 4H_2O$

№ п/п	Маса La_2O_3 , взятого для синтезу	Об'ємний % спирту в розчині для росту кристалів	Значення рН розчину для кристалізації	Вихід, %	Примітки	Висновки
1	0,4486	30	0,4	76	$HReO_4$ є у уростах Fe - не визнач.	Кристали містять домішку $HReO_4$
2	0,4486	30	0,5	68	$HReO_4$ - сліди Fe - не визнач	Кількість домішок у кристалах мінімальна
3	0,4486	54	2,0	71	"-	"-
4	0,4486	63	3,2	74	"-	"-
	0,4486	65	3,3	66	Fe ~ 0,01 %	У кристалах едомішка Феруму
	0,4486	25	2,0	68	Fe - сліди $HReO_4$ - сліди	Якість кристалів низька
7	0,4483	70	2,5	79	Fe - сліди $HReO_4$ - сліди	Якість кристалів низька

