

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени М.В.ЛОМОНОСОВА

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

о т ч е т п о д е с я т и н е д е л ь н о м у п р а к т и к у м у

**ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСВОРОВ
ОКСИДА ХРОМА (III) В ДИОКСИДЕ ОЛОВА**

Выполняли:

Батук Д.Н.

Саполетова Н.А.

Руководители:

к.х.н. Баранов А.И.

к.х.н. Вересов А.Г.

Москва 2003

Содержание

1.	Введение	2
2.	Обзор литературы	3
2.1.	Свойства оксида олова (IV)	3
2.2.	Свойства оксида хрома (III)	4
3.	Экспериментальная часть	6
3.1.	Получение твердых растворов оксида хрома (III) в диоксиде олова спеканием хромаммонийных квасцов ($\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) и оксалата олова ($\text{SnC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	6
3.2.	Получение твердых растворов оксида хрома (III) в диоксиде олова спеканием триоксалатохромата (III) аммония ($(\text{NH}_4)_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и оксида олова (IV)	7
4.	Результаты и их обсуждение	8
5.	Выводы	9
6.	Список литературы	10
7.	Приложение	11

1. Введение

При синтезе оксидных керамических материалов со структурно чувствительными свойствами важна высокая степень однородности распределения компонентов. Существует много методов гомогенизации: соосаждение, криохимический синтез, алкоксотехнология, спекание и др. Метод выбирают в зависимости от химической природы синтезируемых материалов и прекурсоров, целей и задач синтеза.

Из литературы известно только то, что методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии изучены образцы, полученные спеканием смеси SnO_2 и Cr_2O_3 при температуре 1300 °С в течение 1-4 часов [1]. После выдержки при температуре 1300 °С образцы закалялись. Установлено, что в данной системе соединений при 1300 °С не образуется, но имеются твердые растворы, содержащие 7-28 мол. % Cr_2O_3 .

Целью нашего практикума было получение гомогенных фаз системы Sn – Cr – O методом сплавления и изучение полученных образцов методами рентгенофазового анализа и спектроскопии в видимой области.

2. Обзор литературы

2.1. Свойства оксида олова (IV)

SnO_2 – бесцветные кристаллы, кристаллическая решетка тетрагональная типа рутила (рис. 1) ($a=0,4738$ нм, $c=0,3188$ нм, $z=4$, пространственная группа $P4_2/nmm$). Температура плавления 1630°C ; плотность $7,0096$ г/см³; $C_p=52,2$ Дж/(моль·К); $\Delta_f H^\circ=-577,63$ кДж/моль; $S^\circ_{298}=49,01$ кДж/(моль·К). Испаряется преимущественно в виде SnO , в парах присутствуют также O_2 и оксиды Sn_nO_n $n=2,3$ или 4 ; уравнения зависимости давления пара: $\lg P(\text{O}_2, \text{Па})=13,22-20000/T$. Не растворим в воде; устойчив в водных растворах кислот, солей, щелочей различных восстановителей. При сплавлении со щелочами карбонатами образует станнаты $\text{M}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$; при нагревании в присутствии восстановителей превращается в металл. SnO_2 – полупроводник n-типа, ширина запрещенной зоны $3,54$ эВ (300 К); подвижность электронов $7\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$; концентрация носителей заряда $3,5\cdot 10^{14}\text{см}^{-3}$; ρ $3,4\cdot 10^3$ Ом·см. При легировании элементами V группы (например Sb) электрическая проводимость SnO_2 увеличивается в 10^3 - 10^5 раз. SnO_2 прозрачен для видимого света и отражает ИК излучение с длинной волны больше 2 мкм.

В природе SnO_2 – минерал касситерит (оловянный камень). Поликристаллический SnO_2 получают прокаливанием солей олова (IV) на воздухе, осаждением оловянных кислот из растворов солей олова и их последующим прокаливанием на воздухе при температуре до 1230°C . Монокристаллы SnO_2 получают выращиванием из паровой фазы с использованием процессов окисления, пиролиза или гидролиза соединений Sn , из растворов гидротермальным синтезом. Пленки SnO_2 получают окислением пленок Sn , методом химических транспортных реакций из хлоридов Sn или оловоорганических соединений с их последующим пиролизом или гидролизом на подложках, конденсацией SnO_2 в вакууме из паровой фазы содержащей олово, кислород и оксид олова (II).

Используют SnO_2 в виде порошков и керамики в производстве прозрачных, электропроводящих и теплоотражающих материалов, также как белый пигмент в производстве стекла и жаропрочных эмалей и глазури. SnO_2 – катализатор реакций замещения и гидролиза. Пленки SnO_2 напыленные на стеклянные и полиэтиленовые подложки используются в качестве антиобледенителей в самолетах, автомобилях и других видах транспорта; теплоизоляционных окнах в помещениях обогреваемых солнечным светом, прозрачных проводящих покрытий в электронных приборах. Касситерит – сырье в производстве олова [2].

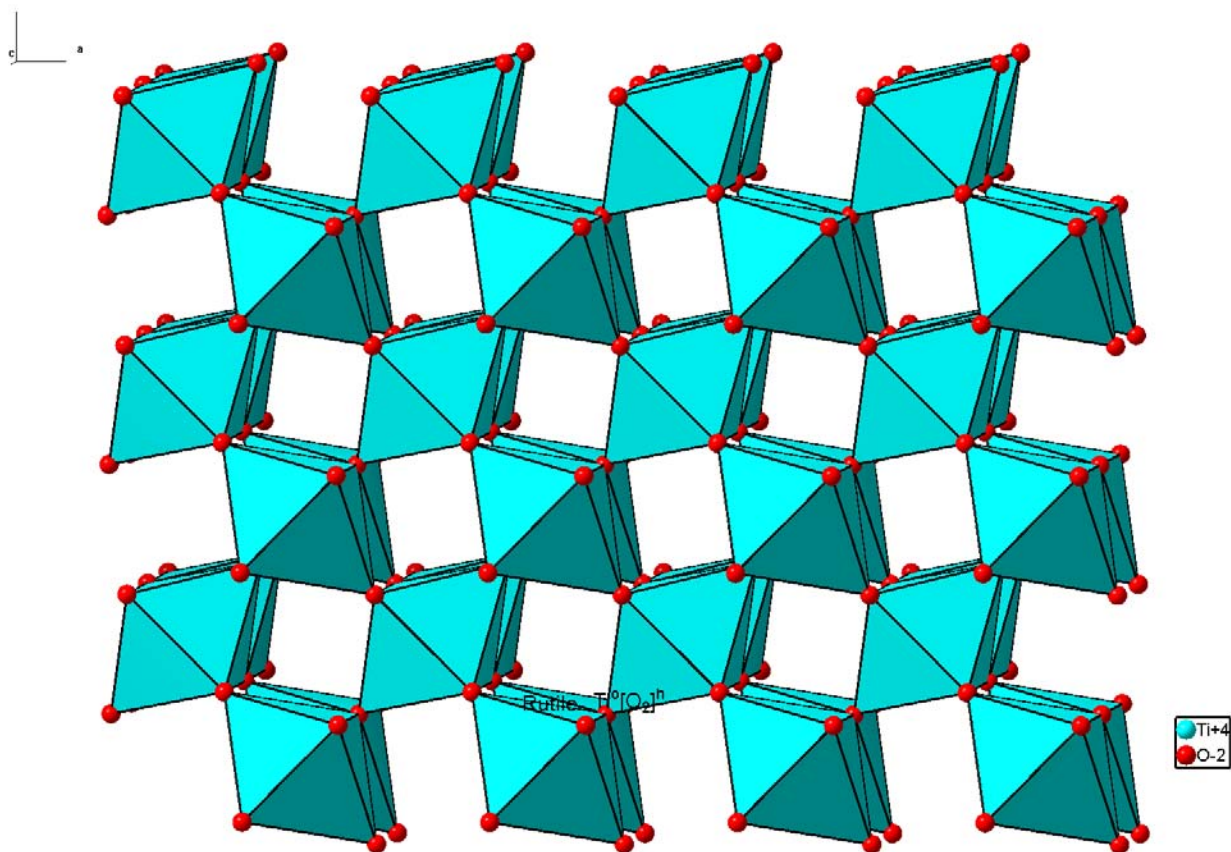


Рис. 1. Структура рутила.

2.2. Свойства оксида хрома (III)

Cr_2O_3 (минерал эсколаит) имеет структуру типа корунда (рис. 2.) (α -форма). Сингония тригональная, параметры ячейки: $a=0,049576$ нм, $c=1,35874$, $z=6$, пространственная группа $R\bar{3}c$, температура плавления 2334°C ($T_{\text{кип}} 3000^\circ\text{C}$), плотность $5,21$ г/см³, $C_p=119$ Дж/(моль·К); $\Delta_f H^\circ=-1141$ кДж/моль; $S^\circ_{298}=81$ кДж/(моль·К). Его цвет меняется от светло-зеленого в тонкодисперсном материале до почти черного в больших кристаллах. При нагревании зеленый цвет обратимо переходит в коричневый. Существует аморфный Cr_2O_3 а также метастабильная кубическая γ -форма со структурой типа шпинели ($a=0,836$ нм) коричневого цвета. Описана также тетрагональная модификация ($a=0,9480$ нм, $c=0,5160$ нм), устойчивая выше 1000°C . Cr_2O_3 заметно летуч выше 1200°C . испаряется инконгруэнтно с диссоциацией в парах; уравнение температурной зависимости давления пара $\lg P$ (мм рт. ст.)= $10,62-25300/T$ ($1504 - 1821$ K); парамагнетик, при 32 K (точка Нееля) переходит в антиферромагнитное состояние, ΔH перехода $0,8$ кДж/моль. Полупроводник с шириной запрещенной зоны $3,4$ эВ; твердость по шкале Мосса 9 .

Cr_2O_3 химически малоактивен. Не растворяется в воде и органических растворителях, не взаимодействует с растворами щелочей, растворяется в сильных кислотах лишь при длительном нагревании, окисляется и переходит в раствор при действии горячих растворов персульфатов или хлоратов, а также 70%-ной HClO_4 . Окисляется расплавами KNO_3 и KClO_3 , взаимодействует с расплавами щелочей на воздухе. При спекании с оксидами или карбонатами металлов образует хромиты. Взаимодействует с хлором в присутствии углерода при 650-850 °С. Выше 1500 °С восстанавливается до металла действием H_2 , C , CO , Si , Al , Ca , Mg и т.п.

Получают Cr_2O_3 термическим разложением гидроксида или гидратированного хромихромата, CrO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, прокаливанием дихроматов Na или K с углем с последующим выщелачиванием, сжиганием Cr в O_2 . Оксид высокой чистоты получают окислением хроморганических соединений, например этилбензолхрома. Используют Cr_2O_3 для получения металлического хрома и его карбидов. Также Cr_2O_3 используют как пигмент, катализатор в органическом синтезе (окисление крекинг, гидрирование и дегидрирование), полировальный материал, компонент огнеупоров, ферритов [2].

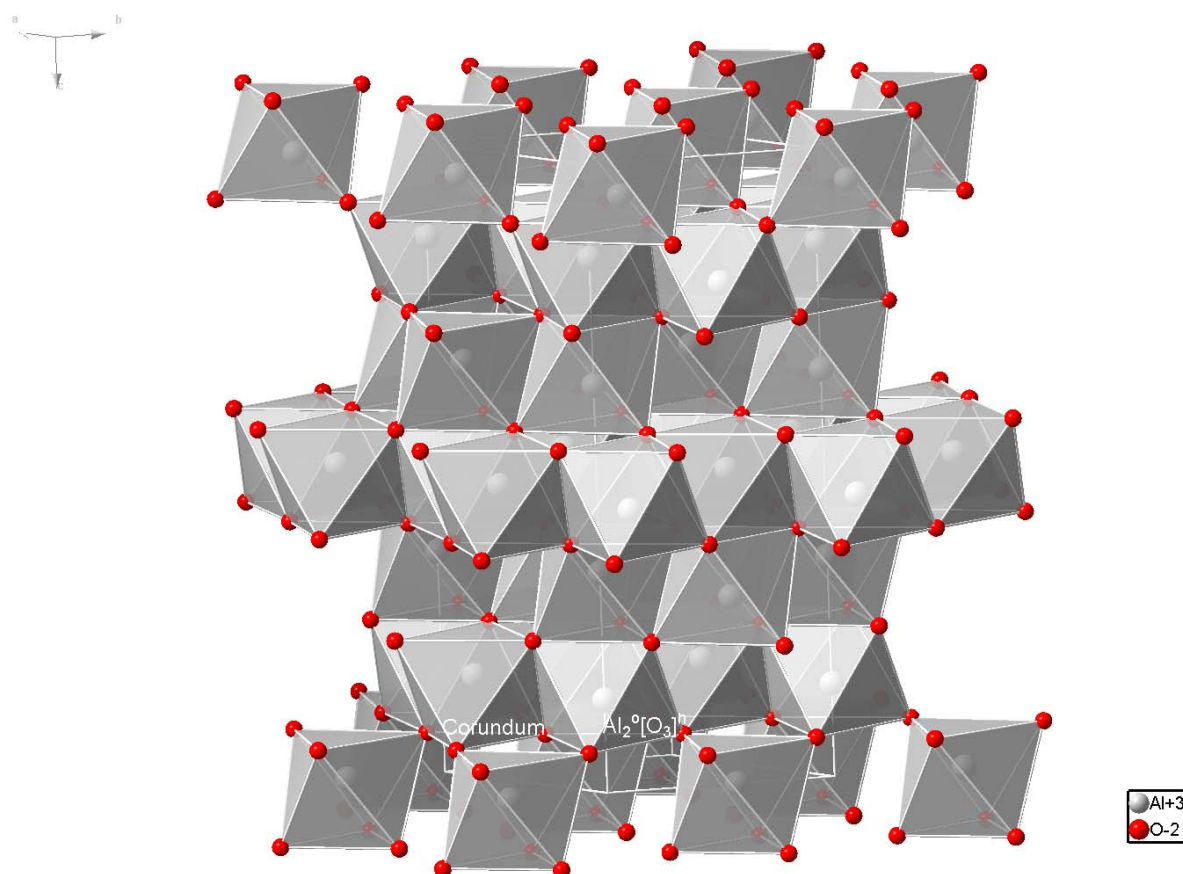


Рис. 2. Структура корунда.

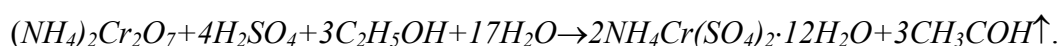
3. Экспериментальная часть

3.1. Получение твердых растворов оксида хрома (III) в диоксиде олова спеканием хромаммонийных квасцов $(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ и оксалата олова $(\text{SnC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$

Для получения хромаммонийных квасцов взяли 3,245 г дихромата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 5,5 мл концентрированной серной кислоты (в двойном избытке по сравнению с теоретическими расчетами), 2,3 мл этилового спирта, 8,2 мл воды.

К раствору дихромата аммония приливали небольшими порциями серную кислоту, помешивая [3]. Затем, в охлаждаемый холодной водой раствор по каплям приливали этиловый спирт. Наблюдали разогревание реакционной смеси. По мере охлаждения раствора до комнатной температуры наблюдали постепенное выпадение кристаллического осадка [4]. Полученную смесь кристаллов и раствора квасцов отфильтровали на стеклянном фильтре. Полученные кристаллы были окрашены в фиолетовый цвет.

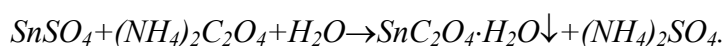
Уравнение реакции:



Вышеописанным способом получили 6,143 г хромаммонийных квасцов. Выход реакции составил 81,9%.

Для получения оксалата олова взяли 9,550 г сульфата олова, 5,12 г оксалата аммония. Приготовили насыщенные растворы обоих веществ, для этого сульфат олова растворили в 125 мл воды а оксалат аммония в 50 мл воды. Затем, к раствору сульфата олова прилили раствор оксалата аммония. Наблюдалось активное выпадение белого тонкодисперсного осадка $(\text{SnC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$. Полученную взвесь отфильтровали на плотном стеклянном фильтре.

Уравнение реакции:



В результате получили 8,651 г оксалата аммония. Выход реакции составил 86,5 %.

Получали образцы следующих составов:

1. 5% Cr_2O_3 95% SnO_2 . Для его получения взяли 0,182 г $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и 1,621 г $\text{SnC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. (Так как количество хромаммонийных квасцов было значительно меньше количества оксалата аммония, для достижения большей однородности смеси после помещения ее в фарфоровый тигель добавили несколько капель воды, т.е. получили “взвесь” оксалата в растворе квасцов. Затем воду выпарили, а оставшийся порошок прокалили на горелке.). Масса полученного образца составила 1,075 г.

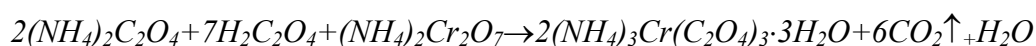
2. 10% Cr₂O₃ 90% SnO₂. (0,371 г NH₄Cr(SO₄)₂·12H₂O и 1,570 г SnC₂O₄·H₂O).
Масса образца: 1,083 г.
3. 15% Cr₂O₃ 85% SnO₂. (0,569 г NH₄Cr(SO₄)₂·12H₂O и 1,396 г SnC₂O₄·H₂O).
Масса образца: 1,019 г.
4. 20% Cr₂O₃ 80% SnO₂. (0,778 г NH₄Cr(SO₄)₂·12H₂O и 1,462 г SnC₂O₄·H₂O).
Масса образца: 1,012 г.
5. 35% Cr₂O₃ 65% SnO₂. (1,467 г NH₄Cr(SO₄)₂·12H₂O и 1,279 г SnC₂O₄·H₂O).
Масса образца: 1,068 г.
6. 50% Cr₂O₃ 50% SnO₂. (2,270 г NH₄Cr(SO₄)₂·12H₂O и 1,067 г SnC₂O₄·H₂O).
Масса образца: 1,057 г.

3.2. Получение твердых растворов оксида хрома (III) в диоксиде олова спеканием триоксалатохромата (III) аммония (NH₄)₃Cr(C₂O₄)₃·3H₂O и оксида олова (IV)

Для получения триоксалатохромат (III) аммония взяли 2,237 г дихромата аммония, 7,830 г дигидрата щавелевой кислоты и 1,622 г оксалата аммония. Щавелевую кислоту и оксалат аммония растворили в 100 мл воды.

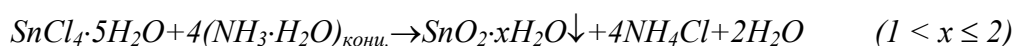
Полученный раствор оксалата аммония и щавелевой кислоты перенесли в фарфоровую чашку. Небольшими порциями, перемешивая, добавляли дихромат аммония. Наблюдали выделение пузырьков газа (CO₂). По окончании добавления дихромата аммония раствор приобрел темно-фиолетовую окраску. Когда реакция закончилась (прекратилось выделение углекислого газа), начали выпаривать раствор на водяной бане. Выпаривание продолжали до тех пор, пока раствор не перешел в густую вязкую массу, которую отфильтровали на стеклянном фильтре. Получившиеся кристаллы просушили.

Уравнение реакции:



Для получения диоксида олова взяли 7,7 г хлорида олова (IV) (SnCl₄·5H₂O). Приготовили насыщенный раствор SnCl₄ для чего соль растворили в минимальном количестве воды [4]. В приготовленный раствор приливали концентрированный раствор аммиака, при этом наблюдали выпадение белого осадка (SnO₂·xH₂O, 1 < x ≤ 2). Приливали аммиак до тех пор, пока pH раствора не стал щелочным.

Уравнение реакция:



Полученный осадок содержал примесь хлорида аммония. Для отчистки осадок промыли 5 раз (до тех пор, пока при добавлении к маточнику раствора нитрата серебра не перестал выделяться белый осадок (AgCl)). Осадок отфильтровали и просушили. Сухой порошок имел неизвестный гидратный состав ($\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $1 < x \leq 2$). Для получения безводного диоксида олова порошок прокалили на воздуходувной горелке.

Получили 2,8731 г SnO_2 . Выход реакции составил 87%

Получали образцы следующих составов:

1. 5% Cr_2O_3 95% SnO_2 . Для его получения взяли 0,0833 г $(\text{NH}_4)_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 0,5622 г SnO_2 . (Так как количество триоксалатохромата (III) аммония было значительно меньше количества диоксида олова, для достижения большей однородности смеси после помещения ее в фарфоровый тигель добавили несколько капель воды, т.е. получили “взвесь” SnO_2 в растворе $(\text{NH}_4)_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$. Затем воду выпарили, а оставшийся порошок прокалили на горелке.). Масса полученного образца составила 0,5692 г.
2. 10% Cr_2O_3 90% SnO_2 . (0,1667 г $(\text{NH}_4)_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 0,5330 г SnO_2).
Масса образца: 0,5557 г.
3. 15% Cr_2O_3 85% SnO_2 . (0,2500 г $(\text{NH}_4)_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 0,5033 г SnO_2).
Масса образца: 0,5407 г.
4. 20% Cr_2O_3 80% SnO_2 . (0,3333 г $(\text{NH}_4)_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 0,4736 г SnO_2).
Масса образца: 0,5283 г.
5. 35% Cr_2O_3 65% SnO_2 . (0,5834 г $(\text{NH}_4)_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 0,3849 г SnO_2).
Масса образца: 0,4834 г.
6. 50% Cr_2O_3 50% SnO_2 . (0,8333 г $(\text{NH}_4)_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 0,2960 г SnO_2).
Масса образца: 0,4398 г.

4. Результаты и их обсуждение

На дифрактометре “ДРОН-3М” был проведен рентгенофазовый анализ следующих образцов: $\text{Cr}_{0,05}\text{Sn}_{0,95}\text{O}_{1,975}$ (полученных способами описанными в разделах 3.1. и 3.2.), $\text{Cr}_{0,1}\text{Sn}_{0,9}\text{O}_{1,95}$, $\text{Cr}_{0,15}\text{Sn}_{0,85}\text{O}_{1,925}$, $\text{Cr}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}\text{O}_{1,9}$ (полученных первым способом).

По результатам исследования можно заключить [5], что твердые растворы типа $\text{Cr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{2-0.5x}$ в исследуемой нами системе образуются лишь при малых содержаниях хрома (5-15%). При содержаниях хрома 15%-20% на рентгенограмме присутствуют наиболее интенсивные пики чистого Cr_2O_3 , что свидетельствует о присутствии двух фаз (приложение рис. 1).

По данным РФА построены графики зависимости параметров a и c кристаллической решетки и объема элементарной ячейки от содержания хрома (приложение рис. 2). По зависимостям можно заключить об увеличении параметров кристаллической решетки и объема элементарной ячейки по сравнению с соответствующими для чистого SnO_2 .

Образцы с теоретическим содержанием хрома 5, 10, 20, 35, 50 %, полученные первым способом исследовали методом спектроскопии в видимой области спектра (Perkin-Elmer, Lambda-35) (приложение рис. 3).

Полученные данные объясняют изменение цвета образцов от светло-розового до зеленого в образцах: интенсивность поглощения света с длиной волны 750 нм, соответствующей красному цвету, возрастает с увеличением процентного содержания хрома от 5% до 50%. Были построены графики зависимости коэффициента поглощения от волнового числа для данного ряда образцов, а также для чистых Cr_2O_3 и SnO_2 , которые подтверждают результаты РФА (приложение рис. 4).

Максимумы поглощения на спектрах образцов с процентным содержанием Cr_2O_3 20, 35, 50% повторяют максимумы для чистого Cr_2O_3 , что свидетельствует о существовании для данных образцов механической смеси состава $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2$. Максимумы поглощения на спектрах образцов с процентным содержанием 5, 10% Cr_2O_3 сдвигаются в сторону больших энергий по сравнению с пиками чистого Cr_2O_3 , что говорит об образовании твердых растворов. По результатам СДО была рассчитана ширина запрещенной зоны (E_g) для образцов с процентным содержанием Cr_2O_3 5, 10, 20% (приложение рис. 5). Значение ширины запрещенной зоны – 3,25-3,6 эВ для разных образцов, E_g уменьшается с увеличением содержания Cr_2O_3 .

5. Выводы

1. Были получены 12 образцов системы оксидов SnO_2 и Cr_2O_3 с теоретическим содержанием хрома 5; 10; 15; 20; 35; 50 мол. % двумя способами.
2. Полученные образцы были проанализированы методами спектроскопии в УФ и видимой области спектра и рентгенофазового анализа.
3. Параметры ячейки:

%Cr	a	c
5%(1)	4.745(2)	3.192(2)
5%(2)	4.753(4)	3.193(3)
10%(1)	4.745(2)	3.190(2)
15%(1)	4.763(4)	3.195(4)
20%(1)	4.746(3)	3.191(3)

4. Можно сделать вывод о существовании твердых растворов типа $\text{Cr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{2-0,5x}$ в области x от 0,05 до 0,1. При больших концентрациях хрома образуется механическая смесь оксидов состава $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$.

6. Список литературы

1. Справочник ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДОВ, под ред. *Ф.Я. Галахова*, т. 5, книга 4, стр.56, Ленинград “Наука”, 1988.
2. ХИМИЧЕСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ, под ред. *И.Л. Кнунянца*, т. 3, стр. 311-313, стр. 380-381, научное издательство “Большая российская энциклопедия”, Москва, 1998.
3. ПРАКТИКУМ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, под ред. *В.П. Зломанова*, изд-во Московского университета, 1994.
4. СПРАВОЧНИК ХИМИКА, под ред. *Б.П. Никольского*, т. 3, издательство химической литературы, 1952.
5. *С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев*, РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ И ЭЛЕКТРОННО-ОПТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, изд-во МИСИСа, 1994.

7. Приложение

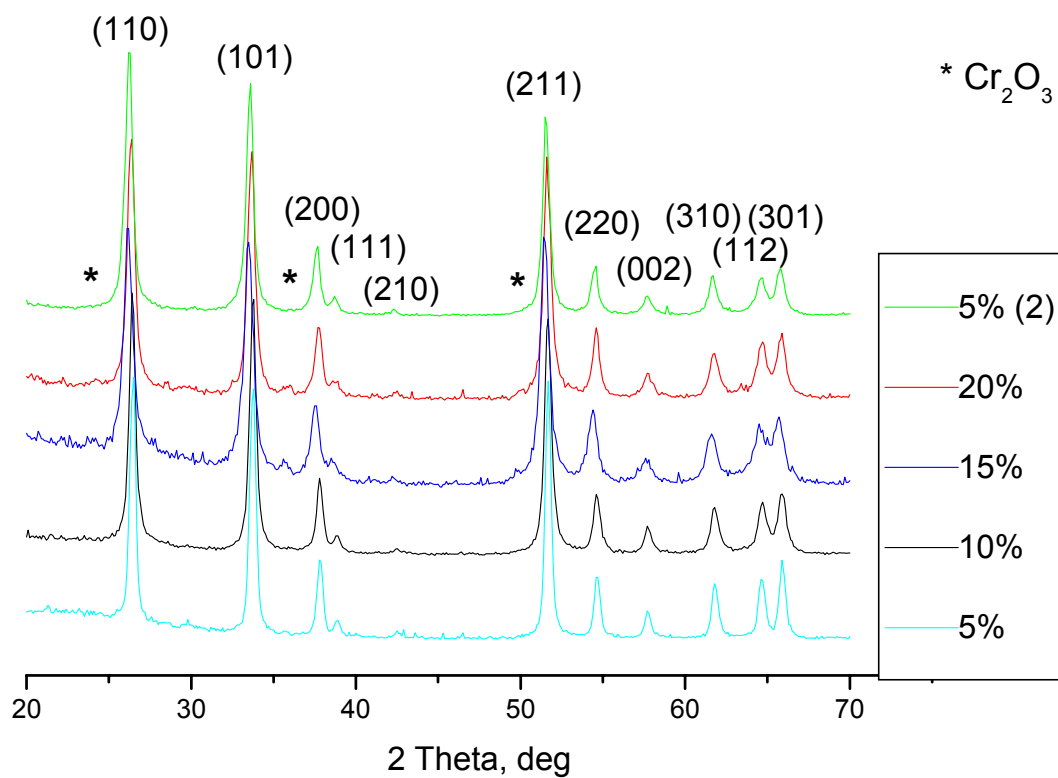


Рис. 1. Рентгенограмма образцов.

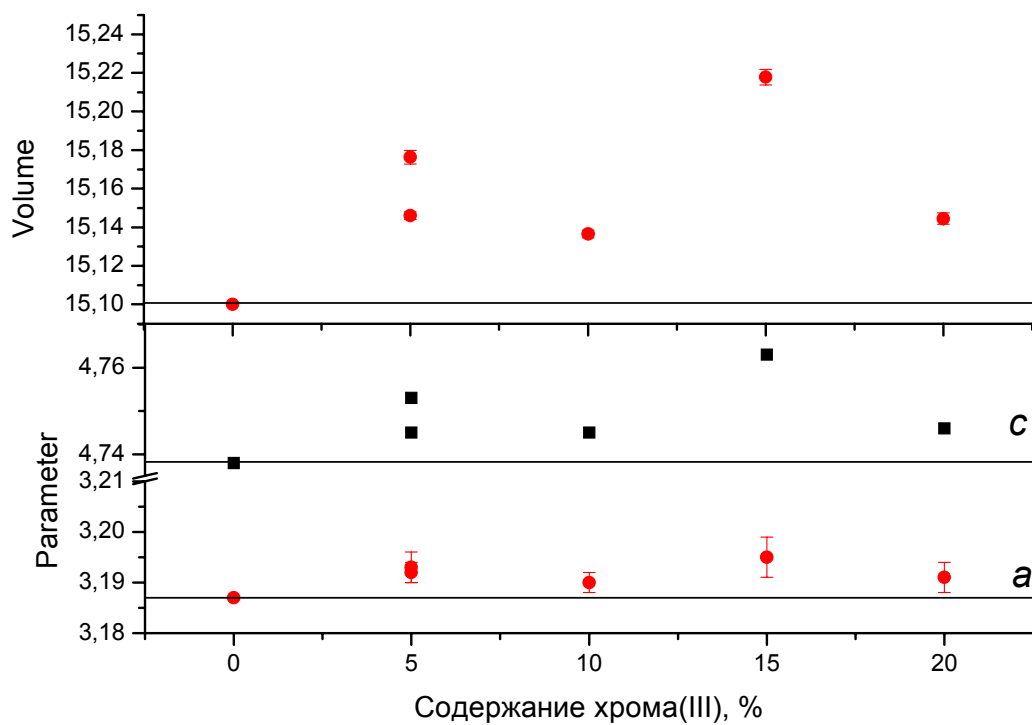


Рис. 2. Зависимость параметров и объема ячейки от процентного содержания хрома (III).

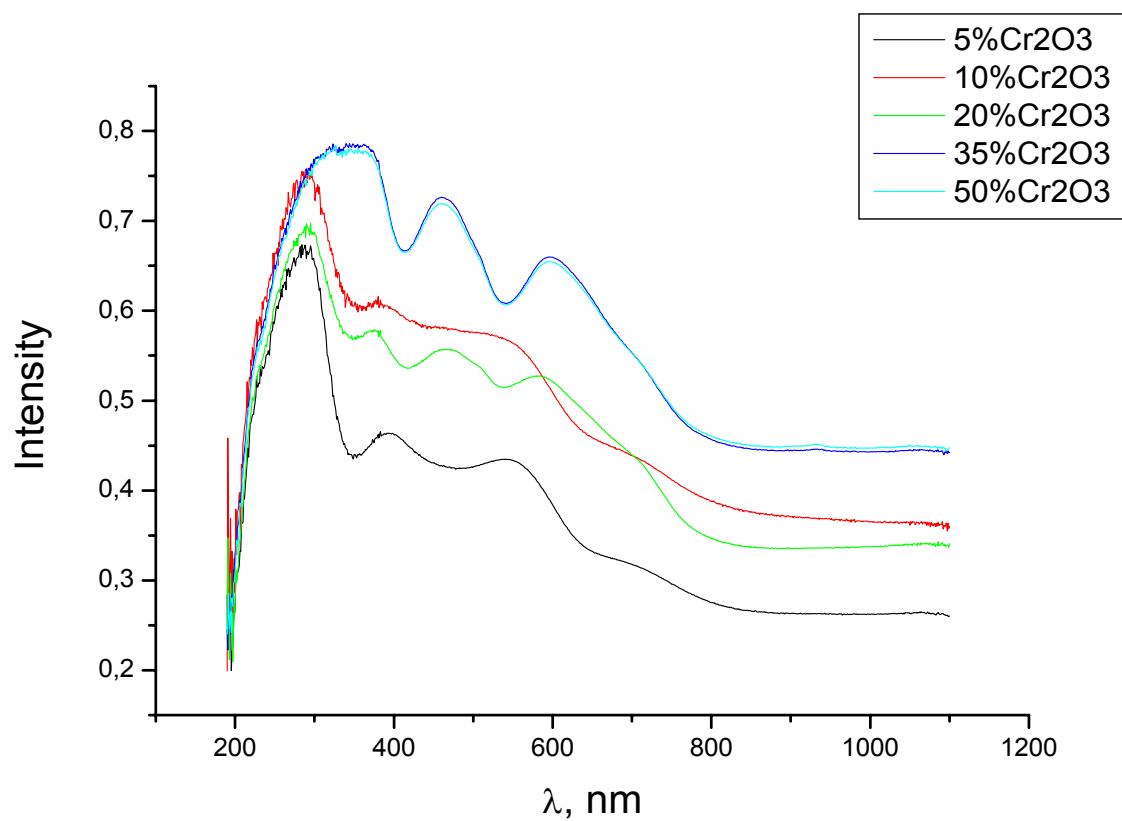


Рис. 3. Спектры образцов.

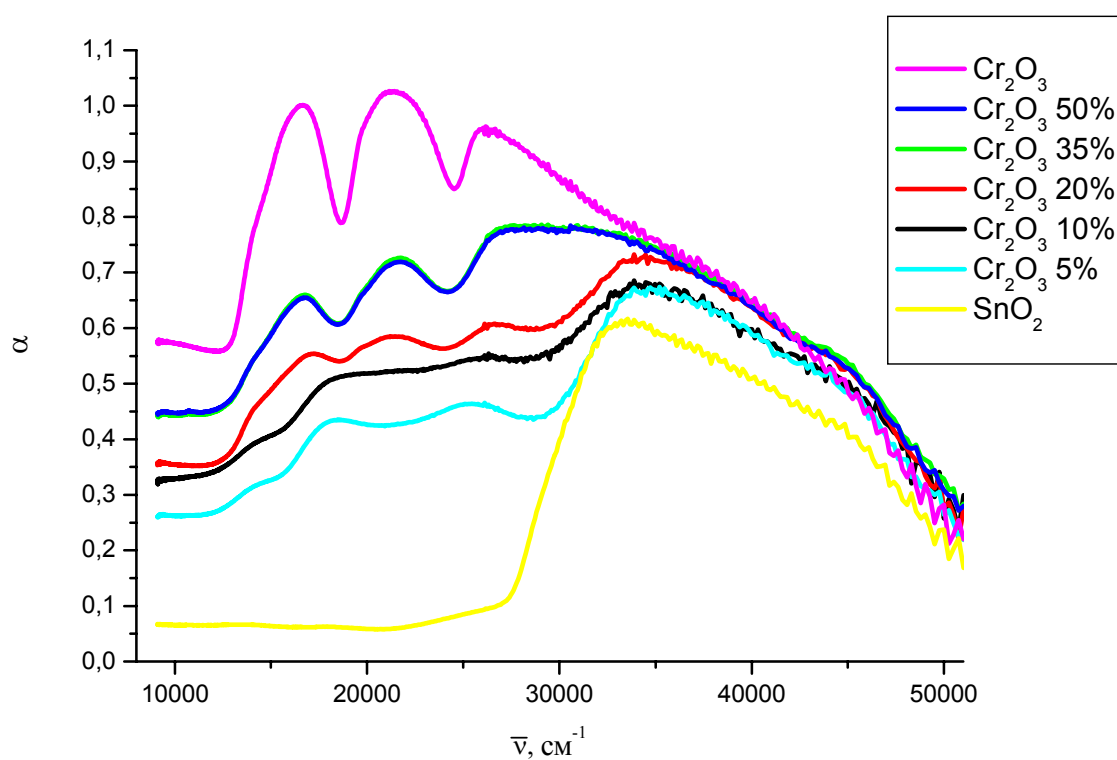


Рис. 4. Зависимость коэффициента поглощения от волнового числа.

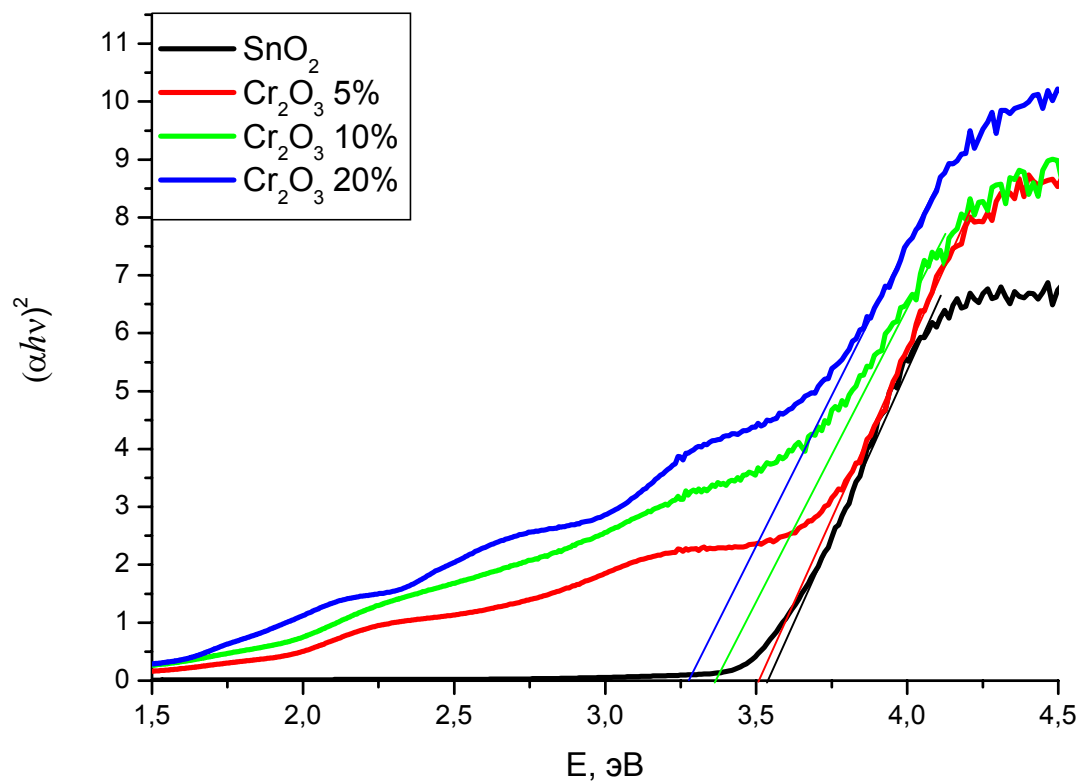


Рис. 5. Расчет ширины запрещенных зон образцов.