

Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова

Факультет наук о материалах

ОТЧЁТ ПО ДЕСЯТИНЕДЕЛЬНОМУ ПРАКТИКУМУ

Исследование системы



Выполнили студенты 1-го
курса ФНМ:

Кушнир Сергей
Михайлин Александр

Научные руководители:

Баранов А.И.
Жиров А.И.



МОСКВА

2003

Содержание.

Содержание	2
Введение	3
Синтез хромоаммонийных квасцов	3
Первый способ получения	4
Второй способ получения	5
Третий способ получения	6
Обсуждение результатов	7
Выводы	11
Список литературы	12

Введение.

Главной целью данной работы было приобретение основных навыков практической работы в практикуме в процессе получения и исследования твердых растворов оксида хрома (III) в оксиде олова(IV).

В природе оксид олова(IV) встречается в кристаллах (касситерит или оловянный камень) дипирамидального таблитчатого и столбчатого (до игольчатого) облика. Касситерит обладает — коричневым, чёрным, серым, реже жёлтым, оранжевым, красным или зелёным цветом, однако не содержит в себе хромсодержащих примесей. Касситерит имеет структуру рутила и обладает тетрагональной сингонией с параметрами решётки: $a=4.7382\text{\AA}$ и $c=3.1871\text{\AA}$. В порошке имеет белый цвет.

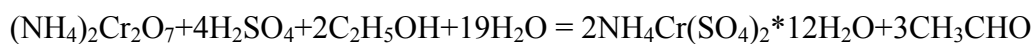
Оксид хрома обладает отличной от касситерита кристаллической решёткой, обладая ромбоидальной сингонией с параметрами решётки: $a=4.95876$ и $c=13.5942$. Оксид хрома имеет тёмно-зелёный цвет.

По разным данным, область гомогенности твёрдых растворов изучаемой системы лежит в пределах 17-30 мольных процентов хрома.

Частичное замещение Sn на Cr в касситерите приводит к искажению элементарной ячейки, при этом вероятно возникновение дырочной проводимости, т.е. проводника p-типа, т.к. Cr и Sn обладают различной электронной конфигурацией внешнего энергетического уровня.

Получение хромоаммонийных квасцов.

Во всех способах получения использовались хромоаммонийные квасцы $(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$, синтезированные, подобно хромкалиевым квасцам (с. 202 [1], используя данные по растворимости из [3]), следующим образом. К дихромату аммония приливалась серная кислота, затем по каплям добавлялся этиловый спирт. Смена окраски с оранжевой на сине-фиолетовую свидетельствовала о восстановлении дихромата по реакции:



Спирт приливался до тех пор, пока очередная капля не переставала вызывать нагрев раствора и не переставал ощущаться запах уксусной кислоты (образовывавшейся далее из альдегида). Температура всё время не должна была превышать 40°C , чтобы не образовался сульфатный комплекс хрома, поэтому спирт приливался очень медленно при постоянном контроле температуры с помощью охлаждения на водяной бане. Содержимое стакана, в котором проводился синтез, было оставлено на ночь для выпадения квасцов в осадок. Затем

полученный осадок был отфильтрован на стеклянном фильтре при помощи водоструйного вакуумного насоса.

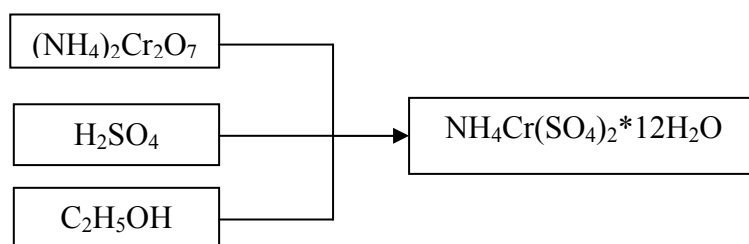


Схема получения хромоаммонийных квасцов. (Рис. 1)

Для синтеза использовалось 50мл H_2O , 30мл H_2SO_4 , 12,6г $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 10мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. В результате было получено 10,1г хромоаммонийных квасцов выход составил 20%.

Первый способ получения.

Данный способ заключался в совместном осаждении цитратного комплекса олова и хромоаммонийных квасцов.

Для получения цитратного комплекса олова была использована методика описанная в [2]. При использовании гранул олова в качестве реагента, течение реакции при нормальной температуре было незаметно, а при нагревании происходило образование нерастворимого оксида олова. Поэтому для ускорения течения реакции гранулы олова были превращены в тонкие пластины (фольгу) при помощи плавления в тигле на горелке с последующим прессованием (при этом в фольгу превращалось менее половины исходного олова, т.к. образовывался оксид олова(IV)). При использовании фольги в качестве реагента было заметно выделение газа с поверхности олова. Для осуществления реакции было использовано 90мл H_2O , 35мл концентрированной азотной кислоты и 26,27г $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 5,746г олова в виде фольги. После окончания реакции (всё олово растворилось) раствор был разбавлен до объёма 250мл, для облегчения в дальнейшем определения количества олова в объёме раствора.

Растворенные в воде квасцы смешивались с раствором комплекса олова, после чего осаждались аммиаком. При этом выпадал голубой осадок гидрооксидов олова и хрома, который при кипячении менял цвет на белый (но при большом содержании(30% и 40%) Cr большая часть осадка быстро растворялась, придавая маточному раствору сначала красный, а затем зеленоватый цвет). Для отчистки осадка от примесей маточного раствора проводилась декантация, после чего осадок фильтровали на беззольном фильтре. Фильтр сжигался в тигле на горелке, затем, для полного сжигания фильтра, тигель с веществом

ставился в печь на 2 часа при температуре 900°C. После прокаливания в печи вещество не выглядело гомогенным (смесь порошка с более светлыми тонкими хлопьями, видимо образовавшимися после полного сгорания пепла). Поэтому, после перетирания в ступке, образец ещё раз отжигался в печи при 900°C 2 часа. При прокаливании в печи протекали реакции:

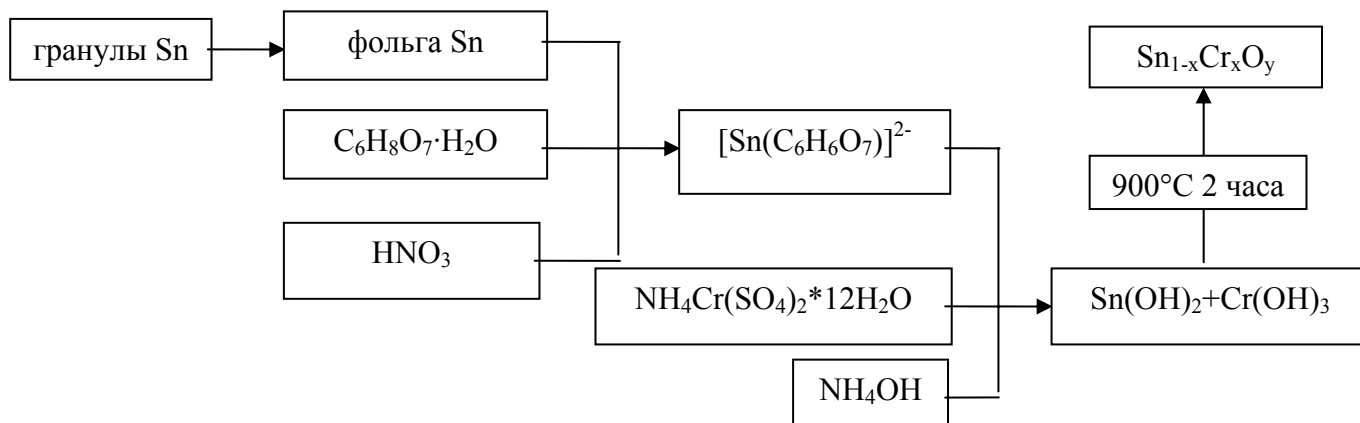
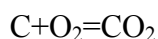
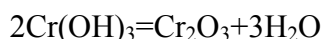
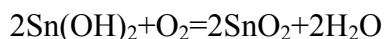


Схема синтеза первым способом. (Рис. 2)

Состав, %Cr	Цвет	Получили, г	Выход продукта, %
1	розовый	0,695	88
8	лиловый	0,733	85
15	тёмно-лиловый	0,705	75
30	светло-коричневый	0,22	19

Сводная таблица первого способа получения. (Таблица 1)

Второй способ получения.

В данном способе производилась классическая твёрдофазная реакция прокаливания сульфата олова(II) и хромоаммонийных квасцов.

Хромоаммонийные квасцы перетирались в фарфоровой ступке с сульфатом олова(II), после чего прокаливались в тигле на газовой горелке (при этом происходило разложение хромоаммонийных квасцов), затем вещество помещалось в печь на два часа при температуре 1200C. Такая температура была выбрана из-за неполного протекания реакции после режима 900°C 4 часа (неполнота протекания была зафиксирована по изменению цвета (с коричнево-

пепельного до светло-розового) у образца после дополнительного отжига при температуре 1200°C).

При прокаливании протекали реакции:

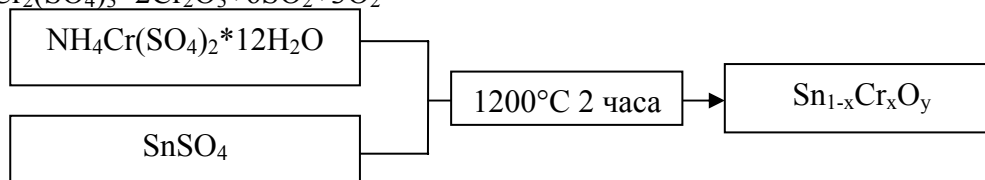
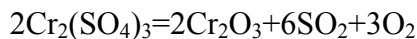
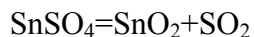


Схема синтеза вторым способом. (Рис.3)

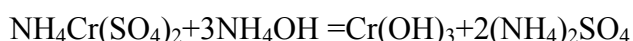
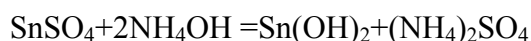
Состав, %Cr	Цвет	Получили, г	Выход продукта, %
8	светло-розовый	0,373	35
15	светло-розовый	0,278	26

Сводная таблица второго способа получения. (Таблица 2)

Третий способ получения.

Данный способ заключался в совместном осаждении аммиаком сульфата олова(II) и хромоаммонийных квасцов.

Растворенные в воде квасцы смешивались с раствором сульфата олова(II) на магнитной мешалке, после чего осаждались в избытке аммиака.



При этом выпадал зеленоватый осадок. При нагревании осадок становился белым, а раствор - розовым. Для отчистки осадка проводилась декантация до отрицательного результата теста на наличие сульфат ионов, после чего осадок фильтровали на бумажном фильтре, затем сушили фильтр в сушильном шкафу. Тигель с веществом ставился в печь при температурном режиме 1200°C, 2 часа. При прокаливании в печи протекали реакции:

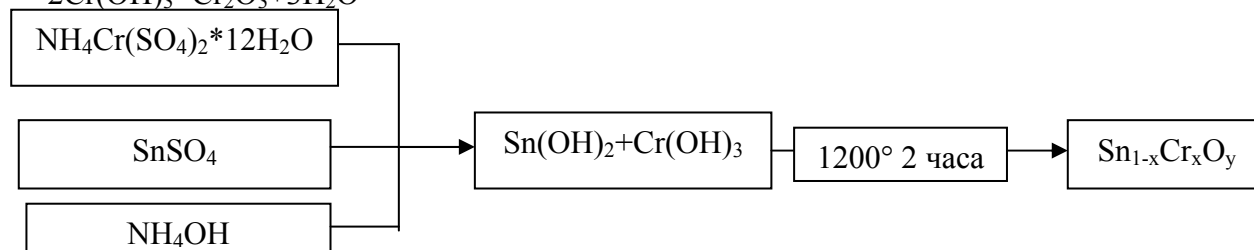
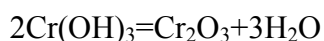
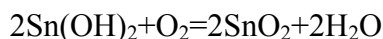


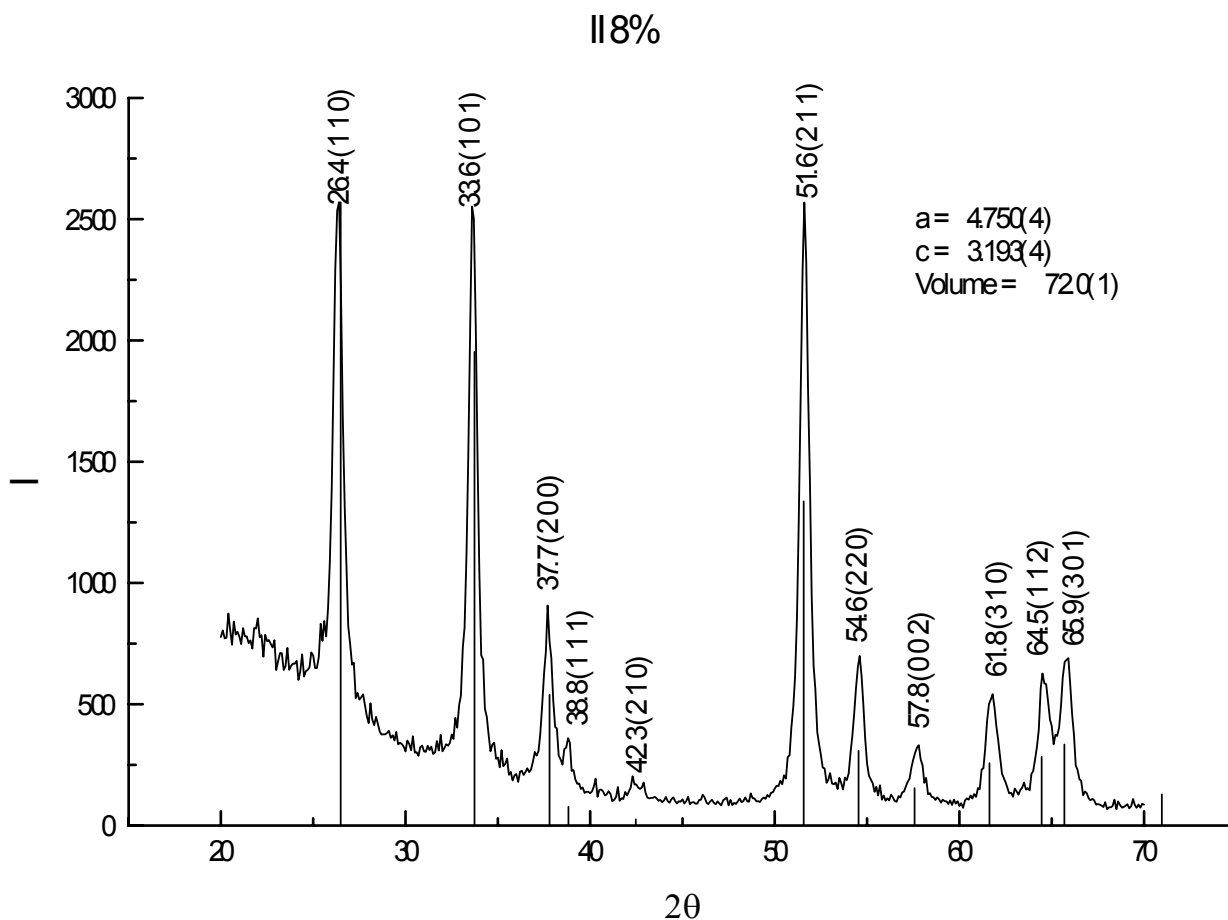
Схема синтеза вторым способом. (Рис.4)

Состав, %Cr	Цвет	Получили, г	Выход продукта, %
8	пепельный	0,423	40
15	бирюзовый	0,213	20
30	бирюзовый	0,445	42
40	грязно-зелёный	0,625	59

Сводная таблица третьего способа получения. (Таблица 3)

Обсуждение результатов.

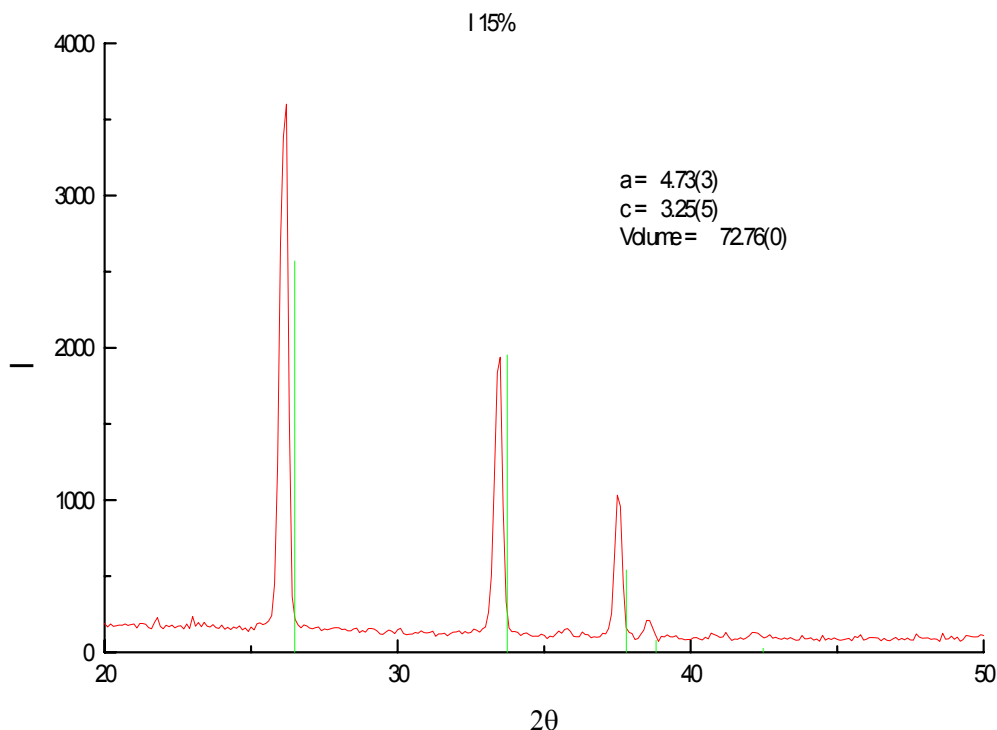
Для двух образцов был проведён рентгенофазовый анализ (Рис.5,6).



Результаты рентгенофазового анализа для образца, полученного вторым способом, с содержанием хрома 8%. (Рис. 5).

Пики на рентгенограмме (рис. 5) хорошо совпадают с пиками SnO_2 (вертикальные линии), что говорит об однофазности системы. По результатам этого анализа при помощи

программы Powder2 были рассчитаны параметры тетрагональной решётки синтезированного соединения ($a=4.750(4)\text{\AA}$ $c=3.198(4)\text{\AA}$), которые оказались незначительно больше соответствующих параметров для SnO_2 .

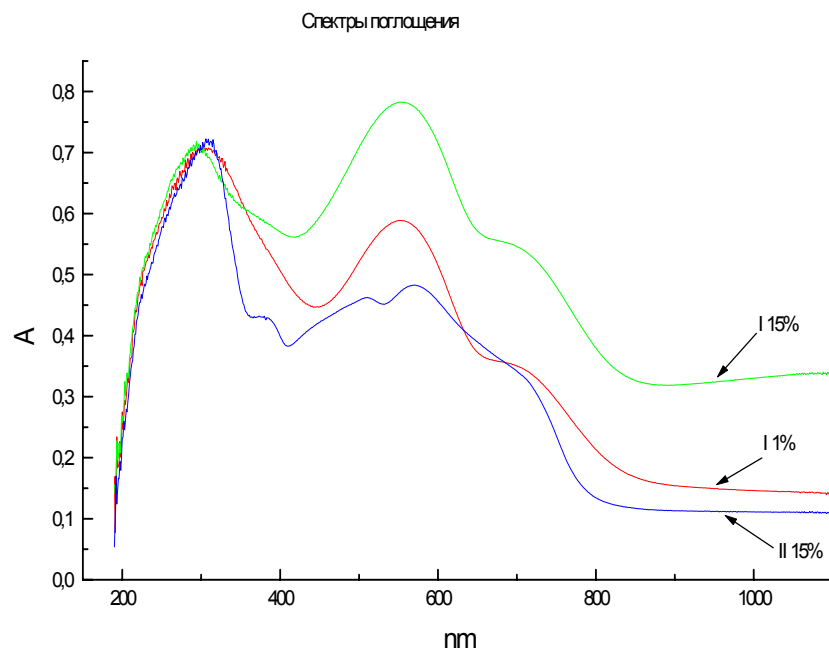


Результаты рентгенофазового анализа для образца, полученного первым способом, с содержанием хрома 15%. (Рис. 6).

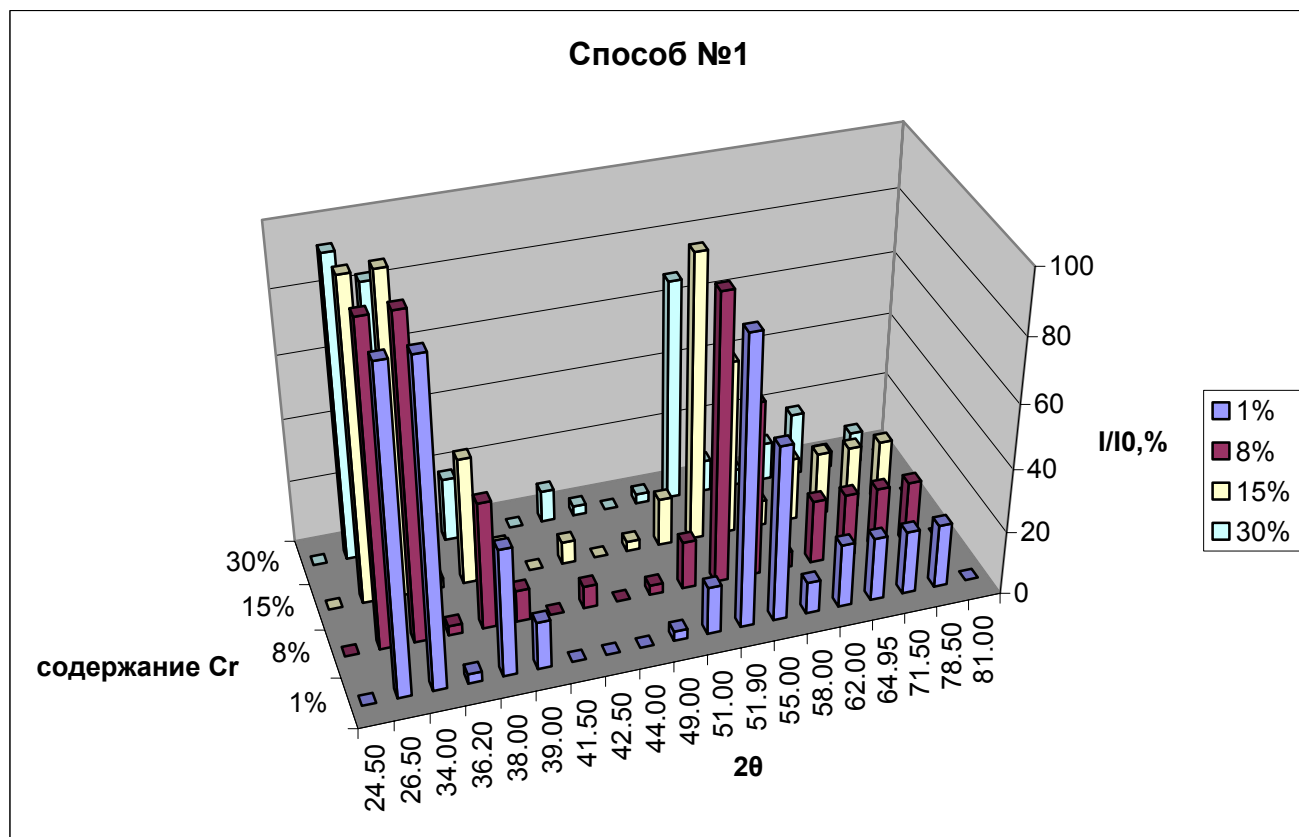
На рентгенограмме (Рис. 6) пики сдвинуты влево на $0,2^\circ$ относительно пиков SnO_2 . Т.к. заметны только четыре пика, то рассчитанные параметры решётки имеют большую погрешность ($a=4.73(3)\text{\AA}$ $c=3.25(5)\text{\AA}$), в которую попадают значения для SnO_2 .

Для трёх образцов были получены спектры поглощения (Рис. 7). Первый пик (левый) соответствует спектру SnO_2 , главный пик соответствует главному пику для Cr_2O_3 , усиление пиков оксида хрома соответствует увеличению его содержания в веществе (для первого способа). Отсутствие выраженного пика для второго способа получения объясняется значительно меньшей (по сравнению с первым способом) гомогенизацией.

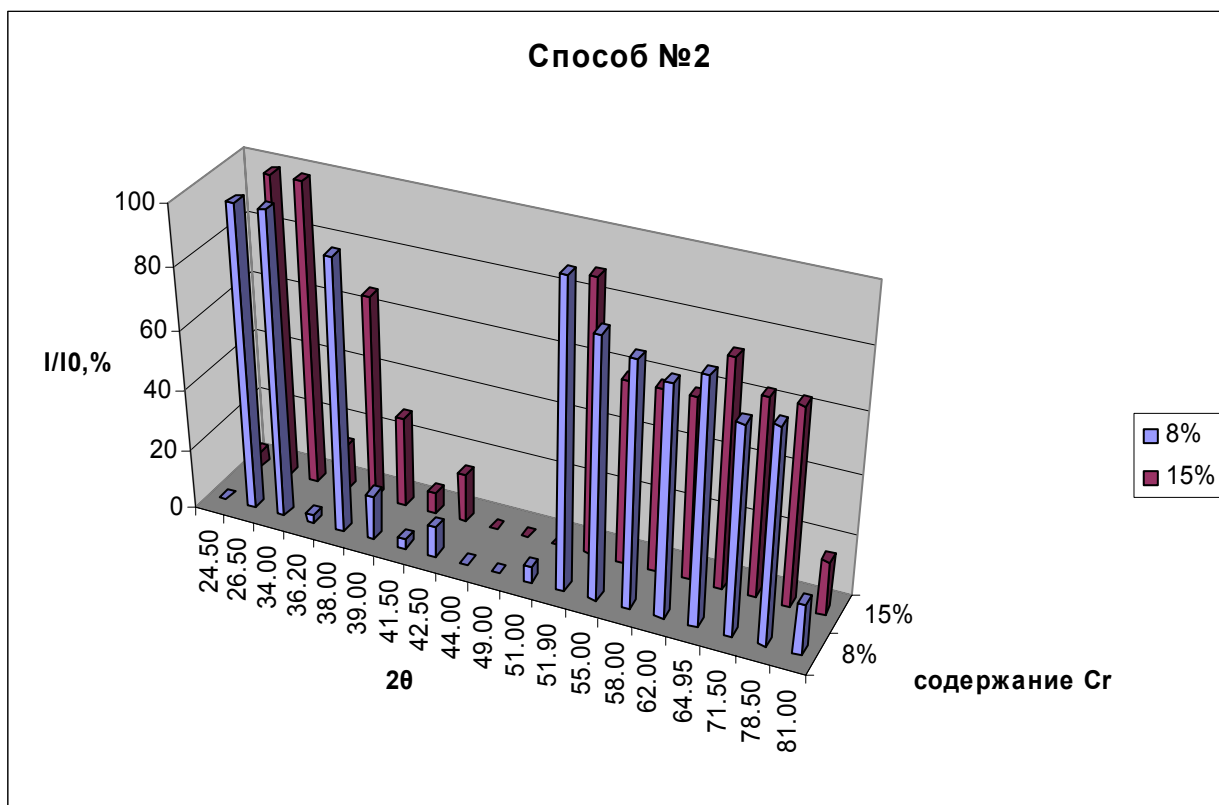
Проведённый рентгеноструктурный анализ методом Гинье (Рис. 8,9,10) показал сходство полученных образцов с имеющимся в базе данных веществом $\text{SnCr}_{0.14}\text{O}_x$. У образцов полученных первым способом, а так же у образца с 40% содержанием хрома, полученного третьим способом, наблюдается размытость пиков, что говорит о низкой кристалличности полученных образцов.



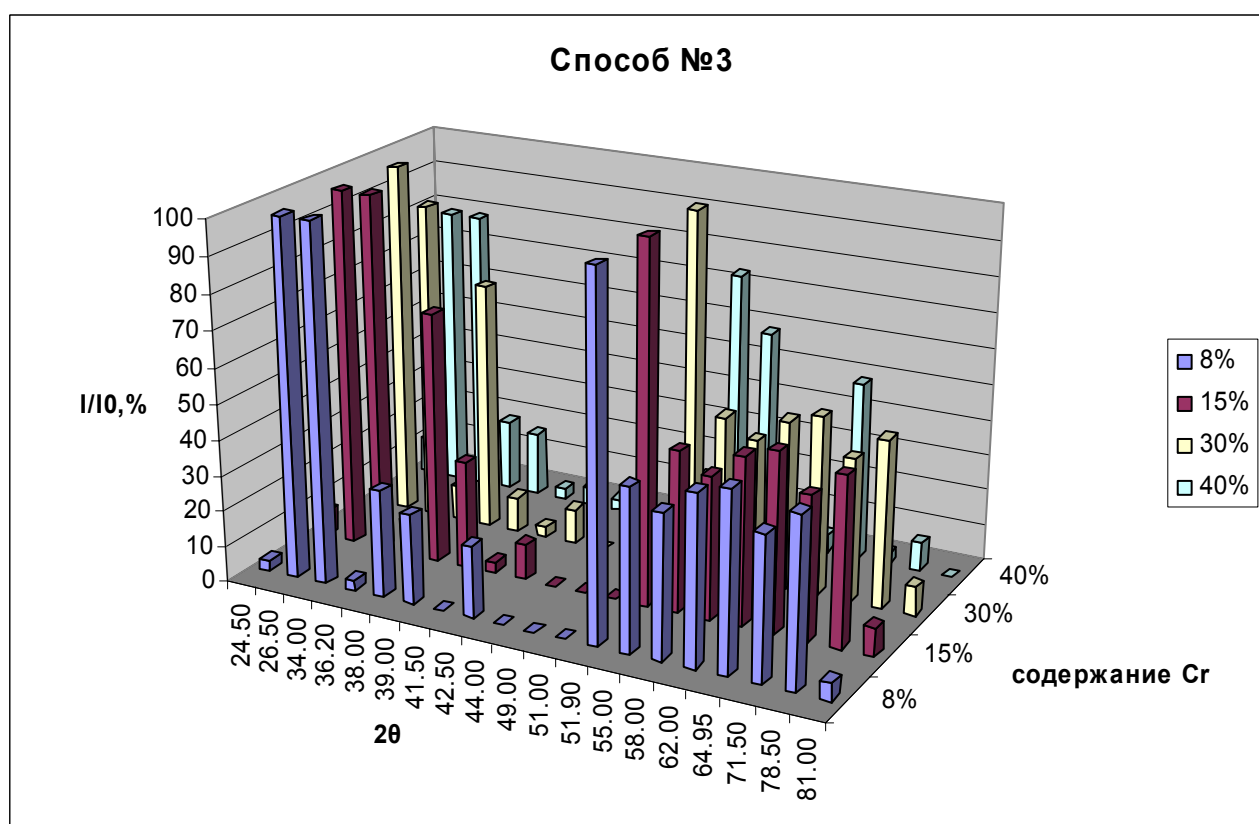
Спектры поглощения для образцов полученных первым способом (1% и 15%) и вторым способом (15%). (Рис.7)



Результаты рентгеноструктурного анализа. (Рис. 8)



Результаты рентгеноструктурного анализа. (Рис. 9)



Результаты рентгеноструктурного анализа. (Рис. 10)

По резкому изменению цвета полученных образцов можно говорить о переходе через предел растворимости оксида хрома в оксиде олова, т.е. по полученным данным этот предел лежит от 15% до 30%.

Выводы.

Нами была исследована ранее не изученная система на основе полученных тремя разными способами десяти образцов. В области гомогенности, по мере увеличения содержания хрома, наблюдается увеличение насыщенности цвета (фиолетовый для первого способа). Первый способ показал высокий выход при содержании хрома не более 15%, высокую степень гомогенизации, но низкую степень кристалличности. Второй способ совмещает в себе малый выход с малой степенью гомогенизации, но с высокой степенью кристалличности. Третий способ показал средний выход с высокой степенью кристалличности и гомогенизации. Полученные образцы были исследованы с помощью РФА, СДО и РСА. СДО показали преимущество первого способа получения над остальными. По данным РФА были рассчитаны параметры решётки. Метод РСА хорошо объясняет зависимость степени кристалличности вещества от температуры отжига.

Таким образом, имеет смысл применять первый (для увеличения кристалличности следует увеличить температуру отжига) и второй способы для получения веществ из изучаемой системы.

Возможное продолжение исследования системы.

1. Исследовать область гомогенности системы в интервале 15-30% (используя так же данные полученные Батуком Дмитрием и Саполетовой Ниной).
2. Исследовать зависимость проводимости в области твёрдых растворов от содержания хрома.
3. Исследовать систему при содержании Sn в веществе менее 10%.
4. Изучить зависимость системы от структуры получающегося SnO_2 (ромбическая и гексогональная модификация), т.к. в условиях описанных синтезов конечного продукта получается SnO_2 с тетрагональной структурой.

Список литературы.

1. Практикум по неорганической химии (под руководством Зломанова В.П.) Издательство МГУ 1994
2. Синтез и исследование сверхпроводящих композитов на основе Bi-2212 фазы с Sn -содержащими добавками. Дипломная работа. Шуба Р.А. МГУ 1999
3. Справочник химика (т. 3) М: Химия 1965
4. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон «Современная неорганическая химия», Мир, Москва, 1969 т. II стр. 306-335.
5. Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе «Неорганическая химия» т. II стр. 707