

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА.

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

отчет по десяти недельному практикуму:

**ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  
ОКСИДОВ МАРГАНЦА В ДИОКСИДЕ ОЛОВА.**

Выполняли:

Гетьман Ю.А.

Коложвари Б.А.

Руководители:

Жиров А.И.

Москва 2004

## Содержание

1. Введение	2
2. Обзор литературы	3
2.1. Свойства оксида олова (IV)	3
2.2. Свойства оксидов марганца	4
3. Экспериментальная часть	5
3.1. Первый способ получения твердых растворов оксидов марганца в диоксиде олова	5
3.2. Второй способ получения твердых растворов оксидов марганца в диоксиде олова	6
3.3. Третий способ получения твердых растворов оксидов марганца в диоксиде олова.	6
4. Анализ результатов	7
5. Выводы	9
6. Возможное продолжение исследования системы.	9
6. Список литературы	9

## 1. Введение.

Целью нашего практикума было получение гомогенных фаз системы Sn–Mn–O методом сплавления и изучение полученных образцов методами рентгенофазового анализа.

Предварительный анализ возможных составов твердых растворов в данной системе не дает окончательного ответа.

С точки зрения минимальной дефектности структуры в SnO<sub>2</sub> должен растворяться оксид марганца (IV), имеющий ту же кристаллическую решетку, что и SnO<sub>2</sub>, и меньший ионный радиус центрального атома, или оксид марганца (III) имеющий схожую кристаллическую решетку и приблизительно равный ионный радиус центрального атома.

С точки зрения термической устойчивости при температурах отжига > 900°C термодинамически устойчив только смешанный оксид марганца (II, III) Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, но ионный радиус Mn<sup>+2</sup> >> Sn<sup>+4</sup>

## 2. Обзор литературы.

### 2.1. Свойства оксида олова (IV)

$\text{SnO}_2$  – 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  $1630$  °С ; плотность  $7,0096$  г /см<sup>3</sup> ;  $C_p=52,2$  Дж/(моль\*К);  $\Delta_f H^\circ =-577,63$  кДж/моль ;  $S^\circ_{298}=49,01$  кДж /(моль\*К ). Испаряется преимущественно в виде  $\text{SnO}$ , в парах присутствуют также  $\text{O}_2$  и оксиды  $\text{Sn}_n\text{O}_n$ , где  $n=2,3$  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  $M_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ ; при нагревании в присутствии восстановителей превращается в металл .  $\text{SnO}_2$  – полупроводник n-типа, ширина запрещенной зоны  $3,54$  эВ ( $300$  К); подвижность электронов  $7$  см<sup>2</sup> /(В\*с); концентрация носителей заряда  $3,5 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup>;  $\rho=3,4 \cdot 10^3$  Ом\*см. При легировании элементами V группы (например  $\text{Sb}$ ) электрическая проводимость  $\text{SnO}_2$  увеличивается в  $10^3 -10^5$  раз .  $\text{SnO}_2$  прозрачен для видимого света и отражает ИК излучение с длиной волны больше  $2$  мкм.

В природе  $\text{SnO}_2$  – минерал касситерит (оловянный камень). Поликристаллический  $\text{SnO}_2$  получают прокаливанием солей олова (IV) на воздухе, осаждением оловянных кислот из растворов солей олова и их последующим прокаливанием на воздухе при температуре до  $1230^\circ\text{C}$ . Монокристаллы  $\text{SnO}_2$  получают выращиванием из паровой фазы с использованием процессов окисления, пиролиза или гидролиза соединений  $\text{Sn}$ , из растворов гидротермальным синтезом. Пленки  $\text{SnO}_2$  получают окислением пленок  $\text{Sn}$ , методом химических транспортных реакций из хлоридов  $\text{Sn}$  или оловоорганических соединений с их последующим пиролизом или гидролизом на подложках, конденсацией  $\text{SnO}_2$  в вакууме из паровой фазы содержащей олово, кислород и оксид олова (II).

Используют  $\text{SnO}_2$  в виде порошков и керамики в производстве прозрачных, электропроводящих и теплоотражающих материалов, также как белый пигмент в производстве стекла и жаропрочных эмалей и глазури .  $\text{SnO}_2$  – катализатор реакций замещения и гидролиза. Пленки  $\text{SnO}_2$ , 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].

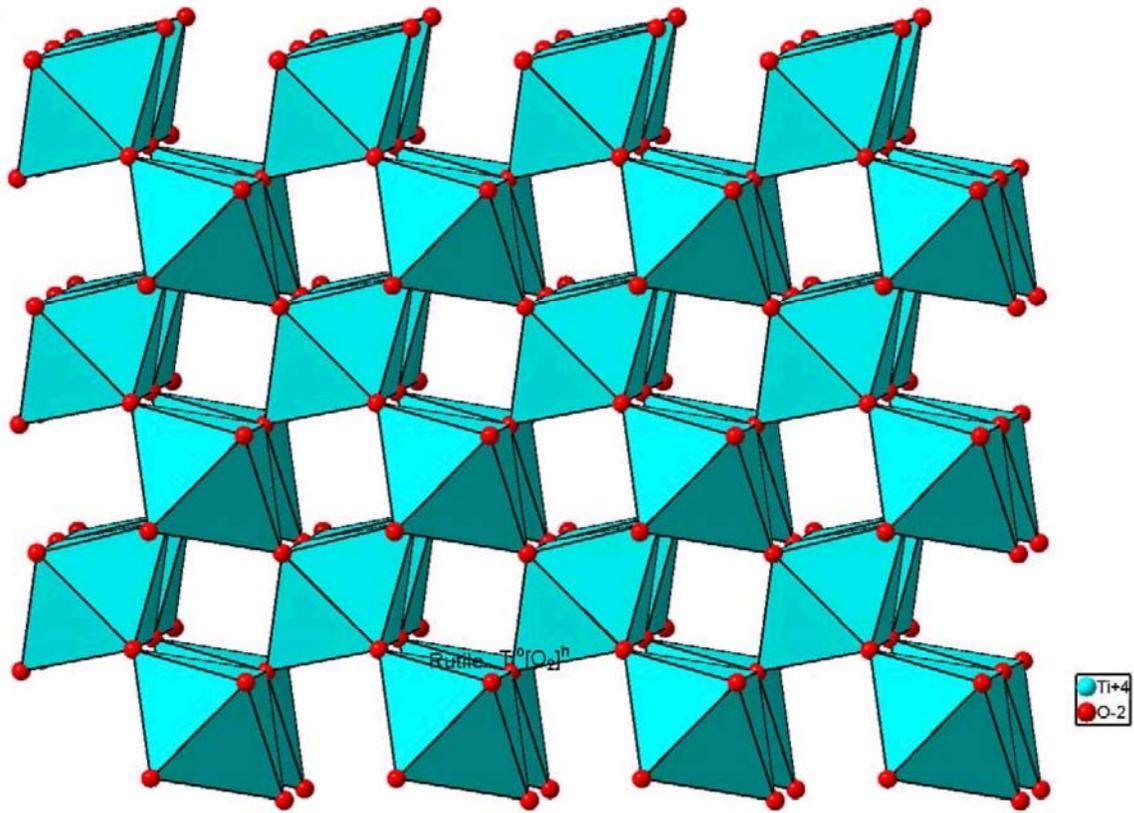


Рис. 1. Структура рутила.

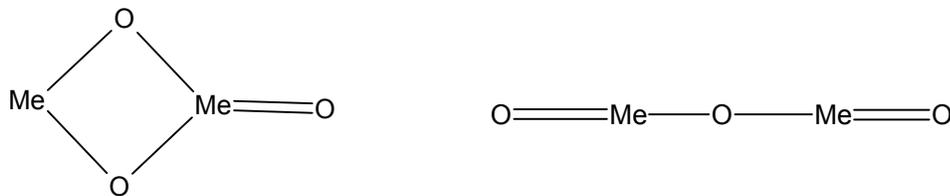
## 2.2 Свойства оксидов марганца.

$\text{MnO}_2$  - черные, коричнево-черные кристаллы, имеющие структуру рутила (см рис.1) параметры решетки  $a=4.4041$  нм.  $c=2,8765$  нм.  $z=2$ , пространственная группа  $R4_2/mnm$ .  $\Delta_f H^\circ_{298} = -521.5$  кДж/моль,  $S^\circ_{298} = 53.1$  Дж/моль\*К. Плотность  $5,03$  г/см<sup>3</sup>. Разлагается при температуре  $535^\circ$  С.  $(x+y)\text{MnO}_2 \rightarrow x\text{Mn}_2\text{O}_3 + y\text{MnO}_2 + x/2\text{O}_2 \rightarrow (x+y)\text{Mn}_2\text{O}_3 + (x+y)/2 \text{O}_2$ . Преимущественно существует в форме нерастворимых в воде гидратов.

В природе  $\text{MnO}_2$  – минерал пиролюзит, являющийся основным источником марганца. Не растворим в воде и растворах кислот и щелочей в отсутствие окислительно-восстановительного взаимодействия. Применяется в стекольной промышленности для окисления различных сернистых соединений и производных железа, придающих стеклу темную окраску. При добавлении пиролюзита к льняному маслу каталитически ускоряет его окисление на воздухе, обуславливающее его высыхание. Поэтому  $\text{MnO}_2$  часто вводят в состав олифы, на которой готовятся масляные краски. На каталитическом действии  $\text{MnO}_2$  основано его применение в специальных противогасах для защиты от окиси углерода. Применяется при изготовлении некоторых типов гальванических элементов, где его роль заключается в

окислении водорода, образующегося при работе элемента. Значительное количество  $MnO_2$  применяется в спичечном производстве

$Mn_2O_3$  – черные кристаллы тетрагональной кубической сингонии, параметры решетки  $a=9.43$  нм.  $z=16$ , пространственная группа  $Ia\bar{3}$ . Плотность  $4,51$  г/см<sup>3</sup>. Окислы марганца состава  $Mn_2O_3$  могут отвечать две структурные формулы:



с различными степенями окисления марганца. Одна – продукт разложения пиролюзита, другая – продукт окисления  $MnO$  кислородом воздуха. Разлагается при температуре  $1080^\circ C$ .  $6Mn_2O_3 \rightarrow 4Mn_3O_4 + O_2$ .

Природный минерал браунит, отвечающий составу  $Mn_2O_3$ , является производным  $Mn^{+2}$  и  $Mn^{+4}$ .

$Mn_3O_4$  – черные кристаллы с тетрагональной ромбической сингонией  $a=9,5564$  нм.  $b=9,79963$  нм.  $c=3,024$  нм.  $z=4$  пространственная группа  $Pmab$ . Температура плавления  $1560^\circ C$ ;  $\Delta_f H_{298} = -1387,6$  кДж/моль;  $S^\circ_{298} = 154,8$ . Плотность  $4,70$  г/см<sup>3</sup>. Представляет собой  $(Mn^{+2})_2 MnO_4$ .

### 3. Экспериментальная часть.

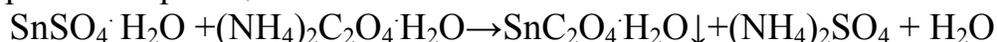
#### 3.1. Первый способ получения твердых растворов оксидов марганца в диоксиде олова.

3.1.1. Суть способа: Получение твердых оксидов путем термического разложения смеси  $SnC_2O_4 \cdot H_2O$  и  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ , прокаливанием на воздухе.

3.1.2. Предварительный синтез  $SnC_2O_4 \cdot H_2O$ .

Для получения оксалата олова взяли  $10$  г сульфата олова,  $4,975$  г оксалата аммония. Приготовили растворы обоих веществ, для этого сульфат олова растворили в  $100$  мл воды, а оксалат аммония в  $50$  мл воды. Затем, к раствору сульфата олова прилили раствор оксалата аммония. Наблюдалось активное выпадение белого тонкодисперсного осадка ( $SnC_2O_4 \cdot H_2O$ ). Полученную взвесь отфильтровали на плотном стеклянном фильтре.

Уравнение реакции:



В результате получили  $7,934$  г оксалата олова, при расчетной массе  $9,675$ . Выход реакции составил  $82,0$  %.

3.1.3. Получение образцов твердых растворов.

По уравнениям реакции  $MnSO_4 \cdot 5H_2O \rightarrow MnO + SO_3 (r) + 5 H_2O (r) \rightarrow MnO_2$   
 $SnC_2O_4 \cdot H_2O \rightarrow SnO + CO_2 + H_2O \rightarrow SnO_2$

А) 7,5 %  $\text{MnO}_2$  / 92,5 %  $\text{SnO}_2$ . Для его получения взяли: 0,75 г.  $\text{SnC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 0,07 г.  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . (Так как количество сульфата марганца было значительно меньше количества оксалата аммония, для достижения большей однородности смеси после помещения ее в фарфоровый тигель добавили несколько капель воды. Затем смесь прокалили на горелке.). Режим прокаливания 900 °С 2 часа не дал результата (сохранился серовато-кремовый цвет смеси). В результате прокаливания при режиме 1200 °С 2 часа образец приобрел ярко-красный цвет. Масса образца 0,5 г.

Б) 15 %  $\text{MnO}_2$  / 85 %  $\text{SnO}_2$ . (0,761 г.  $\text{SnC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 0,088 г.  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) Масса образца 0,53 г.

В) 22 %  $\text{MnO}_2$  / 78 %  $\text{SnO}_2$ . (0,67 г.  $\text{SnC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 0,204 г.  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Масса образца 0,52 г.

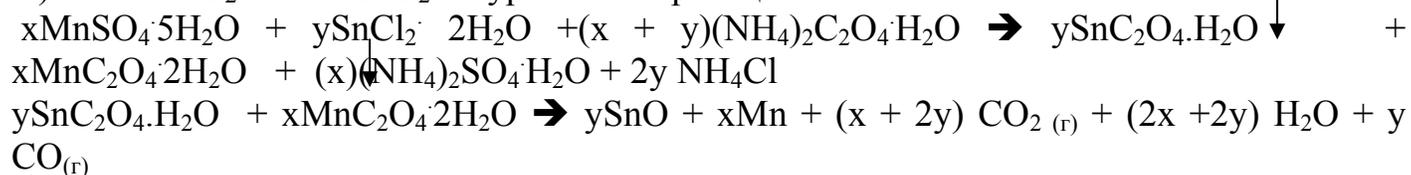
Г) 28 %  $\text{MnO}_2$  / 72 %  $\text{SnO}_2$  (0,67 г.  $\text{SnC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 0,2911 г.  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Масса образца 0,56 г.

### 3.2. Второй способ получения твердых растворов оксидов марганца в диоксиде олова.

3.2.1. Суть способа: Термическое разложение смеси, полученной соосаждением оксалатов марганца и олова.

3.2.2. Получение образцов твердых растворов.

А) 40 %  $\text{MnO}_2$  / 60 %  $\text{SnO}_2$  по уравнению реакции:



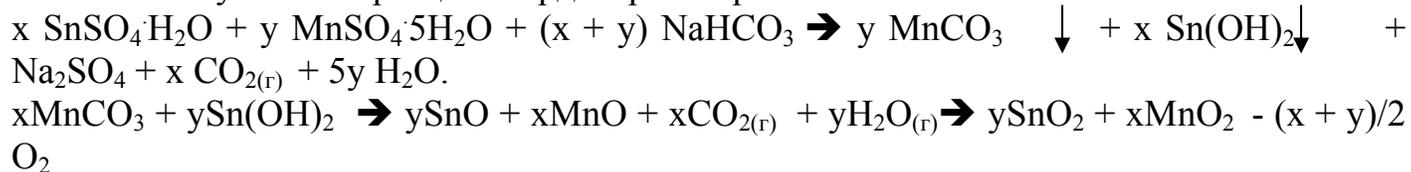
Было взято 0,7763 г.  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и 1,05 г.  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . 0,95 г.  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  растворили в 200 г. воды, а  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в 100 г. воды. Затем полученные растворы слили, отстоявшийся осадок отфильтровали и прокалили на воздуходувной горелке. Дальнейшее прокаливание в режиме 900 °С результата не дало (сохранился серовато-кремовый цвет смеси). В результате прокаливания при режиме 1200 °С 2 часа образец приобрел ярко-красный цвет. Масса образца 0,868 г.

Б) 1 %  $\text{MnO}_2$  / 99 %  $\text{SnO}_2$ . Было взято 0,14 г.  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и 2,92 г.  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . 2,180 г.  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Масса образца 1,835 г.

### 3.3. Третий способ получения твердых растворов оксидов марганца в диоксиде олова.

3.3.1. Суть способа: Термическое разложение смеси, полученной соосаждением карбоната марганца и гидроксида олова.

3.3.2. Получение образцов твердых растворов.

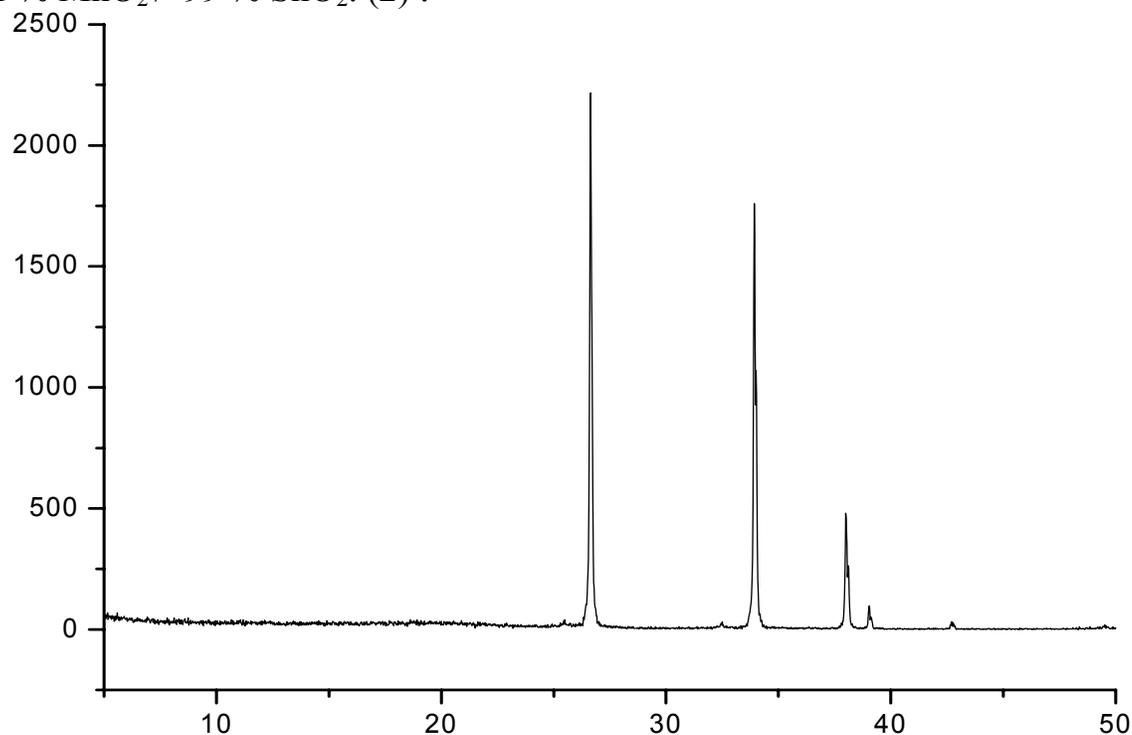


А) 1 %  $\text{MnO}_2$  / 99 %  $\text{SnO}_2$ . Было взято 3,091 г.  $\text{SnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 0,371 г.  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и 1,75 г.  $\text{NaHCO}_3$ . Продукты соосаждения отфильтровали и прокалили на воздуходувной горелке, наблюдалось экзотермическое разложение карбоната марганца. Образец массой 2,025 г. разделили на три части: прокаленные 1) 900 °С 2 часа, 2) 900 °С 2 часа, а потом 1200 °С 2 часа, 3) 1200 °С 2 часа. Во всех трех случаях образцы сохранили белый цвет.

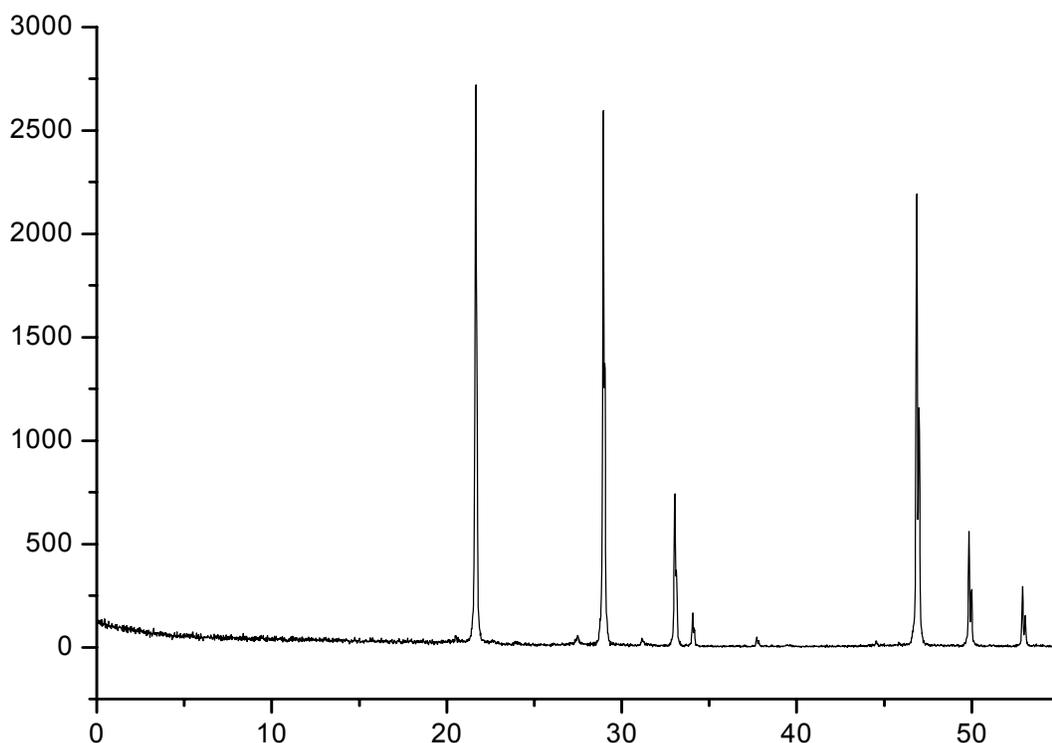
#### 4. Анализ результатов.

РФА показал наличие  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  в структуре  $\text{SnO}_2$ . Кроме пиков матричного образца в рентгенограмме присутствуют пики, наиболее соответствующие оксиду  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . С изменением концентрации марганца в оловянной матрице меняется межплоскостное расстояние. Это подтверждается графиками зависимости интенсивности от  $2\theta$ :

1 %  $\text{MnO}_2$  / 99 %  $\text{SnO}_2$ . (2) :



7,5 % MnO<sub>2</sub> / 92,5 % SnO<sub>2</sub> :



По этим графикам были посчитаны параметры:

азец	нм.	нм,
7,5 % MnO <sub>2</sub> / 92,5 % SnO <sub>2</sub>	302(7)	825(6)
6 MnO <sub>2</sub> / 85 % SnO <sub>2</sub> .	291(9)	820(8)
6 MnO <sub>2</sub> / 60 % SnO <sub>2</sub>	326(4)	838(3)
MnO <sub>2</sub> / 99 % SnO <sub>2</sub> . 1)	262(8)	79(1)
MnO <sub>2</sub> / 99 % SnO <sub>2</sub> . 2)	312(4)	820(5)
MnO <sub>2</sub> / 99 % SnO <sub>2</sub> . 3)	338(4)	847(3)

Погрешность при подсчете параметров  $\sim 10^{-2}$ - $10^{-4}$ . В пределах погрешности подсчета параметров, решетки наших твердых растворов практически не изменяются (в сравнении с параметрами решетки SnO<sub>2</sub>: a=0,4738 нм, c =0,3188 нм).

## 5. Выводы.

Нами была исследована ранее не изученная система на основе полученных тремя разными способами восьми образцов. Во всех трех случаях получены твердые растворы состава  $\text{Sn}_{1-2x} \text{Cr}_{2x} \text{O}_{1-x}$ . Первый способ показал высокую степень кристалличности образца и высокий выход, но кристаллизация образца не происходит при температуре отжига  $900^\circ\text{C}$ . Второй способ показал низкую степень закристаллизованности образцов (РФА показал крайне низкую степень кристалличности образца 2.2), средний выход и недостаточность отжига при  $900^\circ\text{C}$ . Третий способ показал низкий выход с высокой степенью кристалличности и гомогенизации, и кристаллизацию при  $900^\circ\text{C}$ . Полученные образцы были исследованы с помощью РФА. По данным РФА были рассчитаны параметры решётки. Таким образом, имеет смысл применять первый (для высоких концентраций оксида марганца) и третий способы для получения веществ из изучаемой системы.

## 6. Возможное продолжение исследования системы.

1. Исследовать область гомогенности системы при концентрации марганца выше 30% (используя так же данные полученные Кругляк Мариной и Слепцовой Юлией).
2. Исследовать зависимость параметров решетки образцов, полученных третьим способом, от температурного режима отжига.
3. Исследовать зависимость проводимости в области твёрдых растворов от содержания марганца.
4. Исследовать систему при содержании Mn в веществе 1–5%, исследование

## 7. Список литературы.

1. Практикум по неорганической химии (под руководством Третьякова Ю.Д.) Издательский центр «Академия» 2004 год.
2. Справочник химика (т. 3) М: Химия 1965
3. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон «Современная неорганическая химия», Мир, Москва, 1969 т. II стр. 306-335.
4. Б. В. Некрасов «Основы общей химии» М: Химия 1973 год.
5. Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе «Неорганическая химия» т. II стр. 707