

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова  
Факультет наук о материалах

## **ОТЧЁТ ПО ДЕСЯТИНЕДЕЛЬНОМУ ПРАКТИКУМУ**

### **СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОЛОВЯННОЙ ШПИНЕЛИ С ЧАСТИЧНЫМ ЗАМЕЩЕНИЕМ АТОМОВ Sn И Zn НА АТОМЫ НЕКОТОРЫХ d-ЭЛЕМЕНТОВ**

Выполняли студенты 1-го курса:

Бархатов К.  
Евстафьев И.

Руководители:  
Коренев Ю. М.  
Жиров А. И.  
Зайцев Д. Д.  
Гаршев А. В.



Москва  
2007

## Содержание

|   |    |
|---|----|
| Цели и задачи работы .....                    | 3  |
| 2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....                      | 4  |
| 2.1. Теория твердых растворов .....           | 4  |
| 2.2. Шпинели (общее описание и геология)..... | 5  |
| 2.3. Шпинели (химия).....                     | 6  |
| 2.4. Свойства оксида олова (IV).....          | 7  |
| 2.5. Свойства оксида кобальта (III).....      | 8  |
| 2.6. Свойства оксида хрома (III).....         | 8  |
| 2.7. Свойства оксида цинка (II) .....         | 9  |
| 2.8. Свойства оксида меди (II) .....          | 9  |
| 2.9. Свойства оксида никеля (II) .....        | 9  |
| 2.10. Свойства оксида кобальта (II).....      | 9  |
| 2.11. Свойства оксида марганца (IV).....      | 10 |
| 3. Экспериментальная часть.....               | 10 |
| 4. Обсуждение результатов .....               | 11 |
| 5. Выводы .....                               | 12 |
| 6. Список литературы .....                    | 16 |
| Благодарности .....                           | 16 |

## **Цели и задачи работы**

На десятидневном практикуме мы поставили перед собой следующие цели:

1. Изучение основ лабораторной техники, операций по очистке, различным видам синтеза, знакомство с химической посудой и оборудованием для проведения синтеза в

процессе получения твердых растворов на основе оксидных систем  $\text{ZnO} - \text{SnO}_2 - \text{NiO}$ ;  $\text{ZnO} - \text{SnO}_2 - \text{CoO}$ ;  $\text{ZnO} - \text{SnO}_2 - \text{MnO}_2$ ;  $\text{ZnO} - \text{SnO}_2 - \text{NiO}_2$ ;  $\text{ZnO} - \text{SnO}_2 - \text{Co}_2\text{O}_3$ ;  $\text{ZnO} - \text{SnO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ ;  $\text{ZnO} - \text{SnO}_2 - \text{CuO}$

2. При синтезе оксидных материалов важна высокая степень однородности распределения компонентов. Целью нашей работы стало изучение образцов, полученных методом оксалатного соосаждения,

3. Анализ зависимости цвета образцов от содержания хромофора.

В рамках обозначенной системы оксидов нами были исследованы оксидные материалы со структурой шпинели.

## **2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ**

### **2.1. Теория твердых растворов**

Твёрдые растворы, твёрдые фазы переменного состава, в которых атомы различных

элементов смешаны в известных пределах или неограниченно в общей кристаллической решётке. Растворимость в твёрдом состоянии свойственна всем кристаллическим твёрдым телам. В большинстве случаев эта растворимость ограничена узкими пределами, но известны системы с непрерывным рядом твердых растворов (например, Cu – Au, Ti – Zr, Ge – Si, GaAs – GaP). По существу все кристаллические вещества, известные как «чистые» или «особо чистые», являются твердыми растворами с очень малым содержанием примесей, поскольку абсолютная чистота практически недостижима. В природе широко распространены твердые растворы минералов. Наличие широкой области твердых растворов на основе соединений или главным образом металлов имеет громадное значение в технике, так как образующиеся при этом сплавы отличаются более высокими механическими, физическими и др. свойствами, чем исходные компоненты. При распаде твердых растворов сплавы приобретают новые, часто особые свойства. Примесные атомы или атомы легирующих элементов могут образовывать с матрицей основного кристалла либо твердого раствора замещения, либо твердого раствора внедрения; это зависит в основном от двух факторов: размерного и электрохимического. Известны два полуэмпирических правила Юм-Розери, согласно которым твердый раствор замещения образуются лишь теми атомами, которые, во-первых, имеют близкие по размерам радиусы (отличающиеся не более чем на 15%, а в случае твёрдых растворов на основе Fe – не более чем на 8%) и, во-вторых, электрохимически подобны (находятся не слишком далеко друг от друга в ряду напряжений). Твердые растворы внедрения образуются в тех случаях, когда размеры атомов компонентов существенно отличаются друг от друга и возможно внедрение атомов одного сорта в пустоты (междоузлия) кристаллической решётки, образованной атомами другого сорта. Образование подобных твердых растворов типично для растворения в металлах таких неметаллов, как бор, кислород, азот и углерод. Твердые растворы как замещения, так и внедрения могут быть либо неупорядоченными – со статистическим распределением атомов в решётке, либо частично или полностью упорядоченными – с определённым расположением атомов разного сорта относительно друг друга. Полностью упорядоченные твердые растворы принято называть сверхструктурными. В некоторых случаях в твердых растворах атомы одного сорта могут стремиться к объединению, образуя скопления, которые, в свою очередь, могут определённым образом ориентироваться или упорядоченно распределяться. Экспериментальные данные об упорядочении твердых растворов получают в основном при изучении диффузного рассеяния рентгеновских лучей. Твердые растворы, находящиеся в термодинамическом равновесии, в макроскопическом масштабе можно считать истинно гомогенными; однако при этом они не обязательно гомогенны при рассмотрении в атомном масштабе. Наряду с двумя основными типами твердых растворов – замещения и внедрения – может быть выделен и третий тип – твердые растворы вычитания, образованные вакантными узлами кристаллической решётки. Существуют и неметаллические системы, которые относят к твердым растворам, обладающие весьма ценными свойствами и широко используемые в современной технике, например полупроводники и ферриты.

## **2.2. Шпинели (общее описание и геология)**

Формула главного представителя группы шпинели –  $MgAl_2O_4$ . Название, вероятно, происходит от лат. «спинелла» – маленький шип, что связано с октаэдрической формой кристаллов. Цвет – зеленовато-синий, от синего до черного, розовый, красный (обусловлен примесями). Встречается преимущественно в форме октаэдрических кристаллов (другие простые формы редки) обычно небольших размеров. Менее распространены изометрические зерна и зернистые агрегаты. У реальных кристаллов шпинели обычно наиболее развита одна или пара противоположных граней октаэдра. При этом шпинелевые двойники приобретают характерный треугольно-пластинчатый облик с раздвоенными (входящими) углами. Окраска шпинели определяется в основном изоморфной примесью  $Fe^{2+}$  (плеонаст и герцинит – зелено-бурая до черной),  $Fe^{3+}$  (хлоршпинель – травяно- и оливково-зеленая),  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , и Cr (пикотит – желто-зеленая, зеленая), Zn (ганошпинель – зеленовато-синяя, темно-синяя). Типичный минерал магнезиальных скарнов, ассоциирующий с форстеритом, энстатитом, диопсидом, кальцитом и др. В основном минералы группы шпинели присутствуют в качестве аксессуарных в основных изверженных породах, некоторых пегматитах, метаморфизованных глинозёмистых осадочных породах и глинозёмсодержащих ксенолитах в изверженных породах, а также в контактово-метаморфических известняках. При их разрушении образуются пески, содержащие шпинель (Шри-Ланка, Бирма). Герцинит обычно встречается в богатых железом и обеднённых кремне-кислотой глинозёмистых контактовых роговиках и их ксенолитах, в гранулитах, метаморфизованных пироксенитах и ультраосновных породах. Ганит распространён мало, известен в гранитных пегматитах. Галаксит редок. Магнетит широко распространён как неотъемлемый аксессуарный минерал изверженных пород и присутствует в составе так называемых черных песков, образованных при их разрушении. Также он нередко встречается совместно с ильменитом в породах габбровой серии (Эгерсунн, Норвегия, ЮАР), а в ассоциации с апатитом – в сиенит-порфирах известного месторождения Кируна в Швеции. Вследствие метоморфизма магнетит образуется в пластовых ремнистых железных рудах докембрийского возраста. Часто содержит титан. Отмечается в умарольных отложениях Долины Десяти Тысяч Дымов на Аляске. Франклинит является основным минералом цинковых месторождений, залегающих в кристаллических известняках во ранглин-Фернас, Нью-Джерси. Другие члены подгруппы магнетита редки. Хромит неизменно связан с перидотитами (или с развитыми по ним серпентинитами), норитами и анортозитами. Его сегрегации в магматических породах часто имеют форму латерально выдержанных слоёв, аккумулирующих большие запасы хромита. Крупные месторождения находятся на Урале, ЮАР, Зимбабве, Кубе и т.д. Ульвошпинель встречается практически только в виде микроскопических выделений в агнетите. Эти очень тонкие выделения, развивающиеся по двум плоскостям под прямым углом друг к другу, образуют так называемую коробчатую или тканевую структуру, которая наблюдается в шлифах. Маггемит является продуктом окисления магнетита. Прозрачная разновидность минерала – благородная шпинель – является драгоценным камнем. Крупные (размер по ребру более 10 мм) непрозрачные трещиноватые кристаллы розовой шпинели используются как коллекционный материал. Находки такого материала связаны преимущественно с магнезиальными скарнами (месторождение Кухилал на Памире). Наибольший интерес представляют образцы кальцифиров, содержащие мелкие прозрачные кристаллы розово-красной шпинели в

ассоциации с оранжевым дравитом и клиногумитом. Коллекционное значение имеют также крупные (5–10 см), хорошо ограненные кристаллы шпинели темно-синего и черного цвета, включенные в кальцифиты (Алданский р-он Якутии). Очень декоративны штуфы кристаллов шпинели и диопсида в белой или розовой кальцитовых массе. Прекрасные кристаллы темно-зеленой и черной хлоршпинели в ассоциации с диопсидом, гранатом, везувианом, хлоритами встречаются в хлоритовых скарнах (месторождения Шишимское и Назямские горы в Челябинской обл.).

### **2.3. Шпинели (химия)**

Шпинели (*от немец. Spinnel, умен. от лат. spina – шип, терновник: по форме кристаллов*) – минералы класса сложных оксидов общей формулы  $AM_2O_4$ , где: А –  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , М –  $Al^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ . Шпинели – системы твердых растворов с широким изоморфизмом катионов А и М; в пределах каждого изоморфного ряда смесимость минералов полная, между членами различных рядов ограниченная. Шпинели кристаллизуются в кубической сингонии, образуя главным образом октаэдрические кристаллы. Элементарная ячейка шпинели содержит 32 атома О, 8 атомов Мг и 16 атомов Аl.

Цвет шпинели определяется степенью окисления основных катионов и наличием примесей. Для  $MgAl_2O_4$   $a = 0.8084$  нм. Плотность  $3.55$  г/см<sup>3</sup>. Разложение катионов нормальное (в элементарной ячейке тетраэдров занято катионами  $Mg^{2+}$ , 16 октаэдров – катионами  $Al^{2+}$ ).

Трансляция – операция симметричного преобразования путем параллельного переноса. В примитивных решетках все трансляции являются суммой целых трансляций по ребрам элементарной ячейки; в центрированных есть также трансляции на половину объемной, граневой или всех трех граневых диагоналей, соответственно этому они называют объемно-, базо- и гранецентрированными. Шпинель обладает гранецентрированной кубической решеткой (ГЦК)

Все шпинели отличаются высокой твердостью (5-8 по минералогической шкале), термической и химической стойкостью. Большинство шпинелей растворимо в концентрированных кислотах и все растворимы в растворах  $KHSO_4$  и  $Na_2CO_3$ . Шпинели – главные носители магнитных свойств горных пород. Магниева шпинель, относящаяся к нормальным шпинелям, имеет низкую электропроводимость.

Для шпинелей характерны высокотемпературные условия образования; они устойчивы к выветриванию, образуют россыпи. В природе шпинели часто встречаются в виде акцессорных минералов (входят в состав горных пород в количествах менее 1% по массе).

Крупные промышленные скопления образуют только ферришпинели и хромшпинели – важные руды для получения Cr, выплавки Fe и попутного извлечения V; многие минералы применяют в качестве катализаторов химико-технологических процессов (например, в синтезе этилен оксида), в производстве керамики, огнеупоров, термостойких красок.

Известно большое число синтетических шпинелей (получают сплавлением или спеканием соответствующих оксидов при  $1400-1920^\circ C$ , а так же нагреванием Al-Mg- содержащих минералов, например мусковита), в которых кроме катионов, характерных для природных минералов, могут содержаться ионы Ca, Li, Cd, W, Cu, Ga, Ge, Ag, Sb, Nb, In. Как разновидность ферритов эти шпинели лежат в основе разнообразных магнитных материалов и диэлектриков, используемых для изготовления элементов запоминающих устройств ЭВМ.

За основу нами была взята шпинель  $Zn_2SnO_4$

Нами было исследовано семь семейств оксидных материалов на основе этой шпинели:

- 1)  $Zn_{2-x}Ni_xSnO_4$  – атомы Ni замещают атомы Zn в кристаллической решетке шпинели в октаэдрических позициях;
- 2)  $Zn_{2-x}Co_xSnO_4$  – атомы Co замещают атомы Zn в кристаллической решетке шпинели в тетраэдрических позициях;
- 3)  $Zn_2Mn_xSn_{1-x}O_4$  – атомы Mn замещают атомы Sn в кристаллической решетке шпинели в октаэдрических позициях;
- 4)  $Zn_2Ni_xSn_{1-x}O_4$  – атомы Ni замещают атомы Sn в кристаллической решетке шпинели в октаэдрических позициях;
- 5)  $Zn_{2-x}Co_{2x}Sn_{1-x}O_4$  – атомы Co замещают атомы Zn и Sn в кристаллической решетке шпинели октаэдрических позициях;
- 6)  $Zn_{2-x}Cr_{2x}Sn_{1-x}O_4$  – атомы Cr замещают атомы Zn и Sn в кристаллической решетке шпинели октаэдрических позициях;
- 7)  $Zn_{2-x}Cu_xSnO_4$  – атомы Cu замещают атомы Zn в кристаллической решетке шпинели.

Хромофорами являются  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Ni^{4+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ .

## 2.4. 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  $P4_2/nmm$ ).

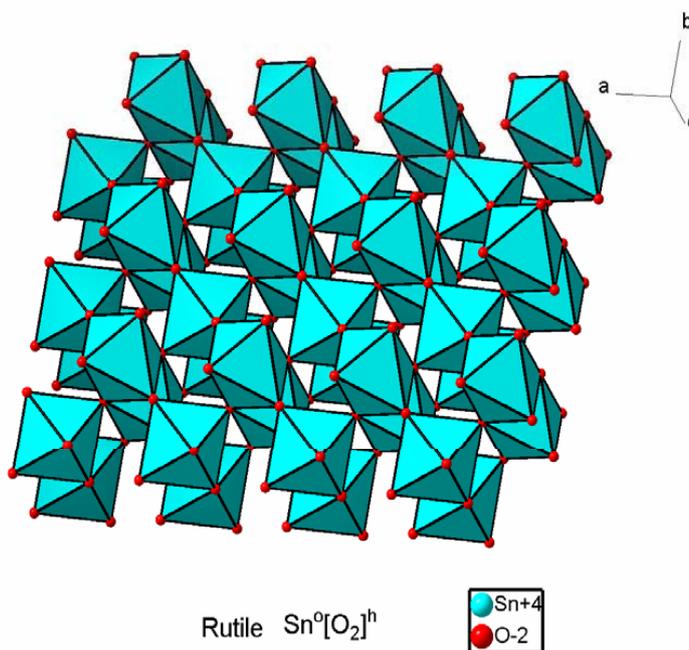


Рис. 1. Структура рутила.

Температура плавления  $1630^{\circ}C$ ; плотность  $7,0096$  г/см<sup>3</sup>;  $C_p=52,2$  Дж/(моль•К);  $\Delta_f H=-577,63$  кДж/моль;  $S_{298}^{\circ}=49,01$  кДж/(моль•К). Испаряется преимущественно в виде SnO, в парах присутствуют также O<sub>2</sub> и оксиды Sn<sub>n</sub>O<sub>n</sub> n=2,3 или 4; уравнения зависимости давления пара:  $lgP(O_2, Па)=13,22-20000/T$ . Не растворим в воде; устойчив в водных растворах

кислот, солей, щелочей различных восстановителей. При сплавлении со щелочами карбонатами образует станнаты  $M_2[Sn(OH)_6]$ ; при нагревании в присутствии восстановителей превращается в металл.  $SnO_2$  – полупроводник n-типа, ширина запрещенной зоны 3,54 эВ (300 К); подвижность электронов  $7 \text{ см}^2/(V \cdot \text{с})$ ; концентрация носителей заряда  $3,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ;  $\rho = 3,4 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . При легировании элементами V группы (например Sb) электрическая проводимость  $SnO_2$  увеличивается в 103-105 раз.  $SnO_2$  прозрачен для видимого света и отражает ИК-излучение с длиной 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  $1230^\circ\text{C}$ . 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.

### **2.5. Свойства оксида кобальта (III)**

Кобальта (III) оксид  $Co_2O_3$ , серое, тёмно-коричневое или чёрное аморфное вещество; устойчиво в виде моногидрата; тразл.  $600^\circ\text{C}$ . Получается нагреванием  $Co(OH)_2$  на воздухе при  $t$   $350\text{-}360^\circ\text{C}$  или гидролизом раствора  $Co[(NH_3)_5Cl]Cl_2$  при кипячении. Пигмент для эмалей и глазурей. ПДК пыли  $0,5 \text{ мг/м}^3$ .

### **2.6. Свойства оксида хрома (III)**

$Cr_2O_3$  (минерал эсколаит) имеет структуру типа корунда ( $\alpha$ -форма). Сингония тригональная, параметры ячейки:  $a=0,49576 \text{ нм}$ ,  $c=1,35874$ ,  $z=6$ , пространственная группа  $R3c$ ; температура плавления  $2334^\circ\text{C}$  ( $T_{\text{кип}}=3000^\circ\text{C}$ ); плотность  $5,21 \text{ г/см}^3$ ;  $C_p^\circ=119 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ ;  $\Delta_f H^\circ=-1141 \text{ кДж/моль}$ ;  $S_{298}^\circ=81 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)}$ . 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  $\gamma$ -форма со структурой типа шпинели ( $a=0,836 \text{ нм}$ ) коричневого цвета. Описана также тетрагональная модификация ( $a=0,9480 \text{ нм}$ ,  $c=0,5160 \text{ нм}$ ), устойчивая выше  $1000^\circ\text{C}$ .  $Cr_2O_3$  заметно летуч выше  $1200^\circ\text{C}$ . испаряется инконгруэнтно с

диссоциацией в парах; уравнение температурной зависимости давления пара  $\lg P$  (мм рт. ст.)= $10,62-25300/T$  (1504 – 1821 К); парамагнетик, при 32 К (точка Нееля) переходит в антиферромагнитное состояние,  $\Delta H$  перехода 0,8 кДж/моль. Полупроводник с шириной запрещенной зоны 3,4 эВ; твердость по шкале Мосса 9.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  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  $\text{HClO}_4$ . Окисляется расплавами  $\text{KNO}_3$  и  $\text{KClO}_3$ , 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  $\text{H}_2$ , С, СО, Si, Al, Ca, Mg и т.п. Получают  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  термическим разложением гидроксида или гидратированного хромихромата,  $\text{CrO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , прокаливанием дихроматов Na или К с углем с последующим выщелачиванием, сжиганием Cr в  $\text{O}_2$ . Оксид высокой чистоты получают окислением хроморганических соединений, например этилбензолхрома. Используют  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  для получения металлического хрома и его карбидов. Также  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  используют как пигмент, катализатор в органическом синтезе (окисление крекинг, гидрирование и дегидрирование), полировальный материал, компонент огнеупоров, ферритов.

### **2.7. Свойства оксида цинка (II)**

Цинка оксид  $\text{ZnO}$ , кристаллический; тпл. 1975°C; не растворим в воде, этиловом спирте, диэтиловом эфире. В природе – минерал цинкит. Получение: сжигание паров  $\text{Zn}$  на воздухе или в кислороде; при обжиге природного  $\text{ZnS}$ . Промежуточный продукт в производстве  $\text{Zn}$ . Применение: белый пигмент для красок (цинковые белила), косметических кремов, пудр, катализатор синтеза метанола, вяжущее и подсушивающее средство в медицине, полупроводниковый материал в электронике. ПДК аэрозоля  $6\text{мг/м}^3$ .

### **2.8. Свойства оксида меди (II)**

Меди оксид  $\text{CuO}$ , чёрные кристаллы; тразл, 1026°C; не растворим в воде, этиловом спирте. В природе – минерал тенорит. Получается продолжительным прокаливанием медных стружек или опилок на воздухе. Применение: пигмент для стекла, эмалей, керамики; инсектицид; для приготовления электролитов в гальванотехнике.

### **2.9. Свойства оксида никеля (II)**

Никеля оксид ( закись никеля )  $\text{NiO}$ , тёмно-зелёные кристаллы; тпл. 1955°C; не растворим в воде и органических растворителях. В природе – минерал бунзенит. Получается прокаливанием гидроксида, карбоната или нитрата  $\text{Ni}$ . Применение: для получения солей  $\text{Ni}$  и никельсодержащих катализаторов и ферритов; пигмент для стекла, глазурей и керамики. ПДК  $0,5\text{мг/м}^3$ .

### **2.10. Свойства оксида кобальта (II)**

Кобальта (II) оксид  $\text{CoO}$ , коричневые или оливково-зелёные кристаллы; т пл =1810°C; выше 390°C переходит в  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . выше 900°C – снова в  $\text{CoO}$ . Получается прокаливанием  $\text{Co(OH)}_2$  или  $\text{CoCO}_3$  без доступа воздуха.

Применяется для получения солей Co, кобальтосодержащих катализаторов, пигмент для керамики, стекла, фарфора.

### **2.11. Свойства оксида марганца (IV)**

Марганца диоксид  $MnO_2$ , тёмно-серые или тёмно-коричневые кристаллы;  $t$  разл  $> 580^\circ C$ ; не растворим в воде. В природе минералы – пиролюзит, полиалит и рамсдеелит. Получение: разложение  $Mn(NO_3)$  или  $Mn(OH)_2$  при  $200^\circ C$ ; восстанавливается в нейтральной среде; электролиз солей  $Mn(II)$ . Применение: для получения Mn, сиккативов; деполяризатор в сухих элементах; компонент коричневого пигмента (умборы) для красок; реагент для обнаружения  $Cl^-$ ; осветлитель стекла; окислитель в гидрометаллургии Zn, Cu, U.

## **3. Экспериментальная часть**

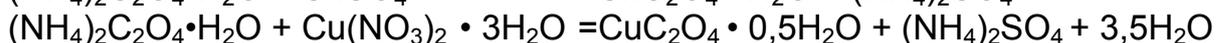
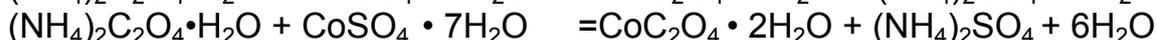
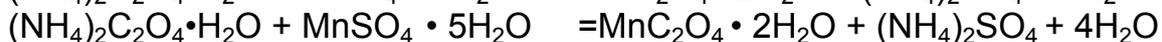
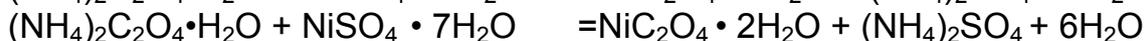
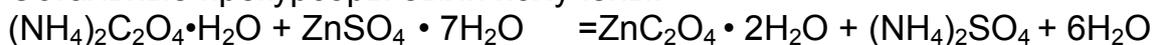
### **3. 1. Синтез прекурсоров**

Для синтеза шпинелей были необходимы:

$NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ;  $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ;  $SnC_2O_4 \cdot H_2O$ ;  $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ;  $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ;  $(NH_4)_2Cr_2O_7$ ;  $CuC_2O_4 \cdot 0,5H_2O$ .

$(NH_4)_2Cr_2O_7$  имелся в практикуме.

Остальные прекурсоры были получены:



Выход в среднем около 85%

### **3. 2. Синтез шпинелей.**

*Отжиг на газовой и воздуходувной горелках.*

Тщательно перетертые в ступке смеси сначала нагрели на газовой горелке до удаления кристаллогидратной воды. После этого полученные и заново перетертые смеси оксалатов нагревались на газовой горелке до прекращения газовой выделений.

*Отжиг в печи.*

Образцы сначала поставили в печь при температуре  $900^\circ C$  на 2 часа. Так как анализ показал, что этого недостаточно, образцы затем прошли отжиг при температуре  $1200^\circ C$  (в течение 2 часов). Были получены шпинели состава:  $ZnO-SnO_2-NiO$ ;  $ZnO-SnO_2-CoO$ ;  $ZnO-SnO_2-MnO_2$ ;  $ZnO-SnO_2-NiO_2$ ;  $ZnO-SnO_2-Co_2O_3$ ;  $ZnO-SnO_2-Cr_2O_3$ ;  $ZnO-SnO_2-CuO$ .

#### **4. Обсуждение результатов**

Нами были получены методом твердофазного синтеза следующие образцы со структурой шпинели:

ZnO–SnO<sub>2</sub>–NiO;  
ZnO–SnO<sub>2</sub>–CoO;  
ZnO–SnO<sub>2</sub>–MnO<sub>2</sub>;  
ZnO–SnO<sub>2</sub>–NiO<sub>2</sub>;  
ZnO–SnO<sub>2</sub>–Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
ZnO–SnO<sub>2</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
ZnO–SnO<sub>2</sub>–CuO

Мы можем проследить зависимость цвета соединения от содержания хромофора.

1. Zn<sub>2-x</sub>Ni<sub>x</sub>SnO<sub>4</sub> – Ni<sup>2+</sup> замещают Zn<sup>2+</sup> в октаэдрических позициях;
2. Zn<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>SnO<sub>4</sub> – Co<sup>2+</sup> замещают Zn<sup>2+</sup> в тетраэдрических позициях;
3. Zn<sub>2</sub>Mn<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> – Mn<sup>4+</sup> замещают Sn<sup>4+</sup> в октаэдрических позициях;
4. Zn<sub>2</sub>Ni<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> – Ni<sup>4+</sup> замещают Sn<sup>4+</sup> в октаэдрических позициях;
5. Zn<sub>2-x</sub>Co<sub>2x</sub>Sn<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> – Co<sup>3+</sup> замещают Zn<sup>2+</sup> и Sn<sup>4+</sup> в октаэдрических позициях;
6. Zn<sub>2-x</sub>Cr<sub>2x</sub>Sn<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> – Cr<sup>3+</sup> замещают Zn<sup>2+</sup> и Sn<sup>4+</sup> в октаэдрических позициях;
7. Zn<sub>2-x</sub>Cu<sub>x</sub>SnO<sub>4</sub> – Cu<sup>2+</sup> замещают Zn<sup>2+</sup> в кристаллической решетке шпинели.

Хромофорами являются Co<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>4+</sup>, Ni<sup>4+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>

Для шпинелей Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> цвет меняется с увеличением содержания Co от голубого до темно-синего.

Аналогично для ZnAl<sub>2-2x</sub>Cr<sub>2x</sub>O<sub>4</sub> цвет меняется от очень светло-розового (почти белого) до интенсивного розового с увеличением содержания Cr.

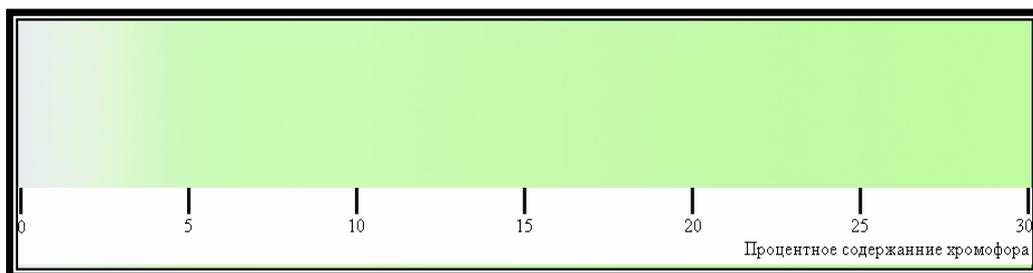
## 5. Выводы

В результате исследования была выявлена зависимость цвета твердого раствора от содержания хромофора (чем больше хромофора, тем насыщеннее цвет);

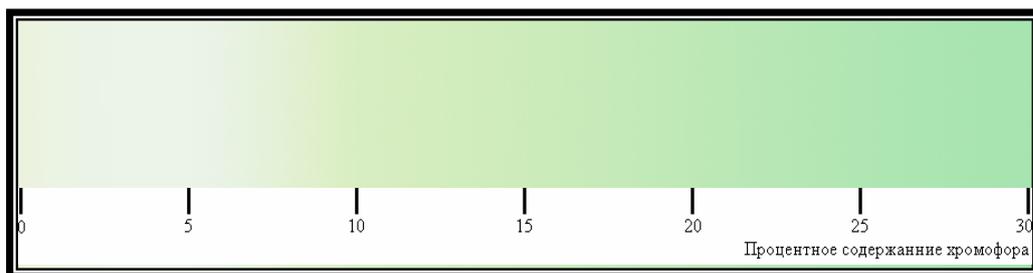
Полученные твердые растворы  
 $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NiO}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$   
при содержании  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NiO}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  от 5% до 30%

$\text{Zn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_4$  –  $\text{Ni}^{2+}$  замещают  $\text{Zn}^{2+}$  в октаэдрических позициях

$\text{Ni}^{2+}$   
900



$\text{Ni}^{2+}$   
1200

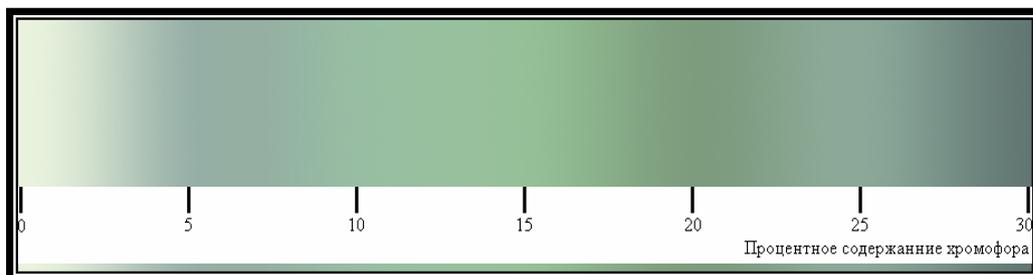


$\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{SnO}_4$  –  $\text{Co}^{2+}$  замещают  $\text{Zn}^{2+}$  в тетраэдрических позициях

$\text{Co}^{2+}$   
900

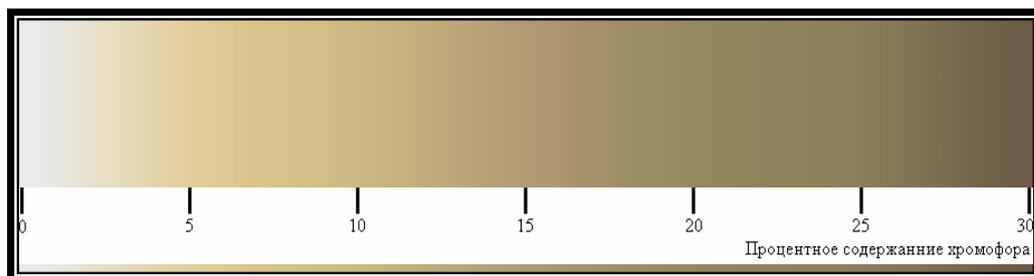


$\text{Co}^{2+}$   
1200

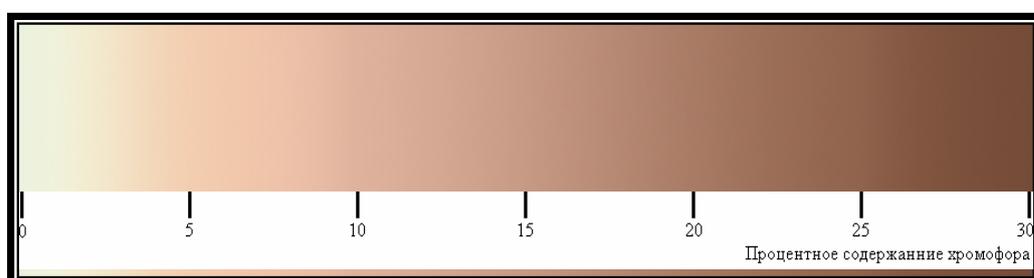


**$Zn_2Mn_xSn_{1-x}O_4$  –  $Mn^{4+}$  замещают  $Sn^{4+}$  в октаэдрических позициях**

**$Mn^{4+}$   
900**

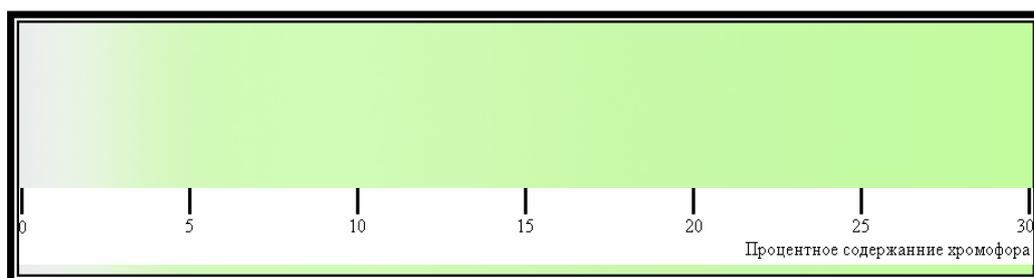


**$Mn^{4+}$   
1200**

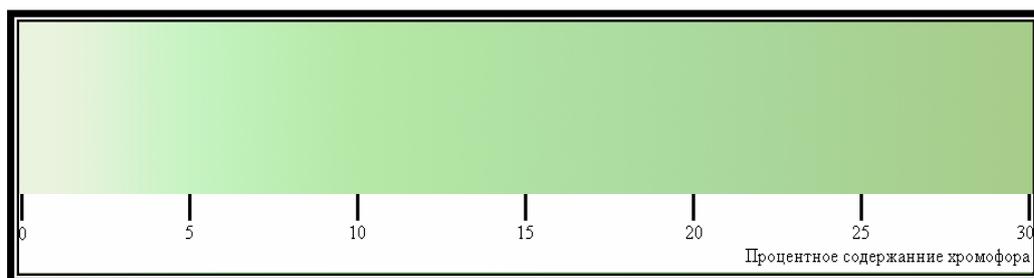


**$Zn_2Ni_xSn_{1-x}O_4$  –  $Ni^{4+}$  замещают  $Sn^{4+}$  в октаэдрических позициях**

**$Ni^{4+}$   
900**

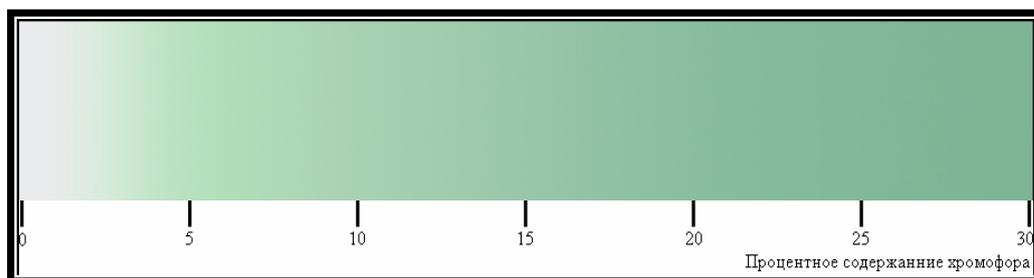


**$Ni^{4+}$   
1200**

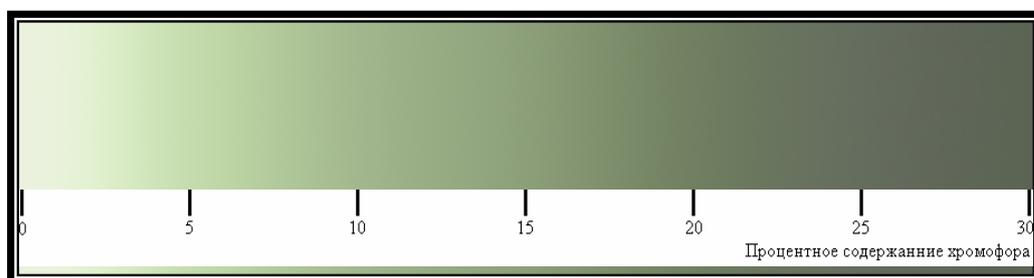


$Zn_{2-x}Co_xSn_{1-x}O_4$  –  $Co^{3+}$  замещают  $Zn^{2+}$  и  $Sn^{4+}$  в октаэдрических позициях

$Co^{3+}$   
900

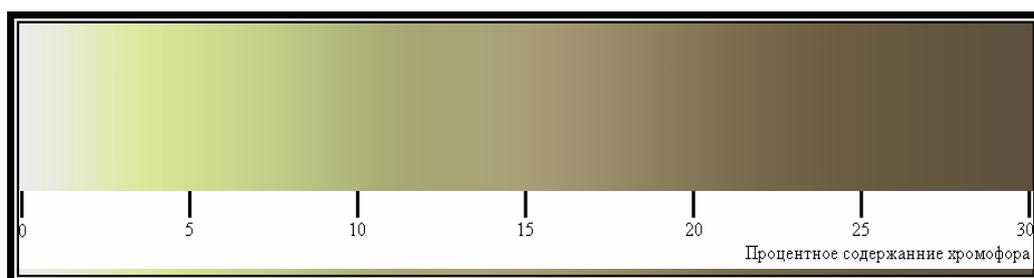


$Co^{3+}$   
1200

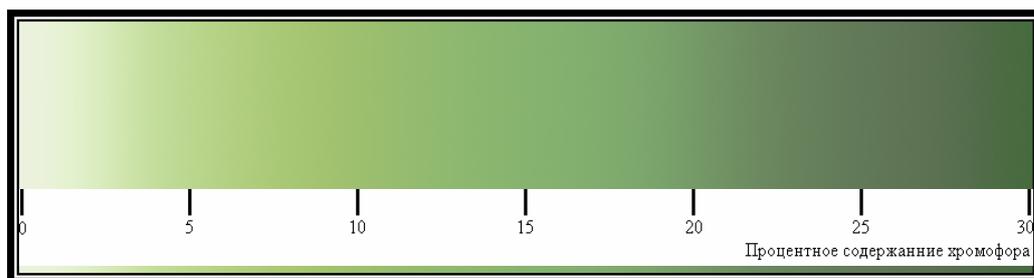


$Zn_{2-x}Cr_{2x}Sn_{1-x}O_4$  –  $Cr^{3+}$  замещают  $Zn^{2+}$  и  $Sn^{4+}$  в октаэдрических позициях

$Cr^{3+}$   
900

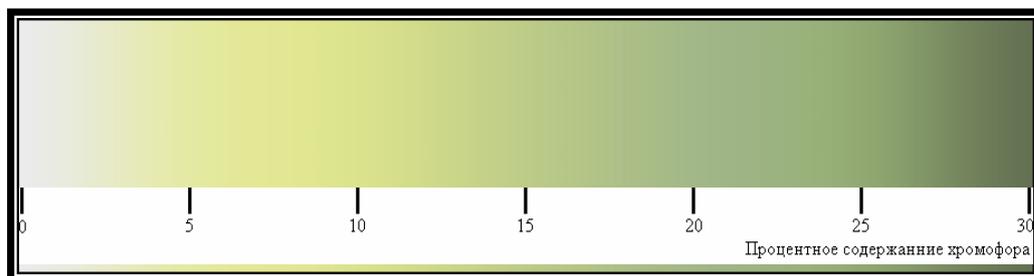


$Cr^{3+}$   
1200

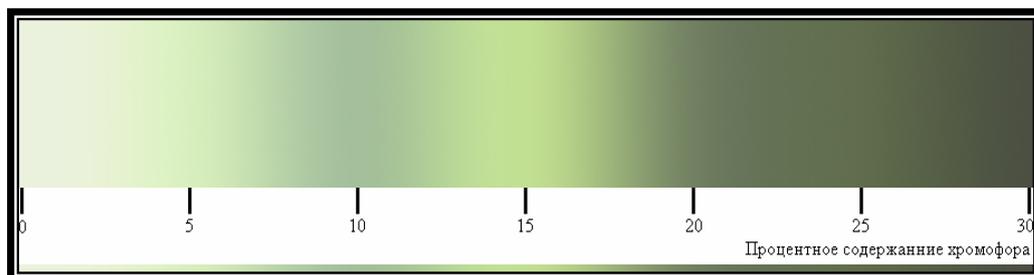


**$Zn_{2-x}Cu_xSnO_4$  –  $Cu^{2+}$  замещают  $Zn^{2+}$  в кристаллической решетке шпинели**

**$Cu^{2+}$   
900**



**$Cu^{2+}$   
1200**



Для  $CuO$  граница растворимости проходит между 20% и 25% (от  $ZnO$ );

Непостоянство цвета твердого раствора с добавлением  $CoO$  (голубой/зеленый) по нашему мнению объясняется тем, что  $Co^{2+}$  иногда шел в октаэдрические позиции (вместо  $Zn^{2+}$ ), давая голубое окрашивание, а иногда частично в тетраэдрические (вместо  $Zn^{2+}$ ), давая зеленое окрашивание;

## **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.ПРАКТИКУМ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, под ред. В.П. Зломанова,  
изд-во  
Московского университета, 1994.
- 3.СПРАВОЧНИК ХИМИКА, под ред. Б.П. Никольского, т. 3, издательство  
химической  
литературы, 1952.
- 4.Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе  
«Неорганическая  
химия» т. II стр. 707, 613
- 5.Н.С. Ахметов, Общая и неорганическая химия. Учебник для вузов. Стр  
492. М.: Высш. Шк.; 2002
- 6.Шрайвер, Эткинс «Неорганическая химия». Москва, Мир 2004. I том, стр.  
184.
- 7.Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон “Современная неорганическая химия”, “Мир”,  
Москва, 1969

## **Благодарности**

Выражаем благодарность Кореневу Ю. М., Жирову А. И., Зайцеву Д. Д., Гаршеву А. В., Васильеву А. В., Третьякову Ю. Д. и всем, кто помог нам при выполнении данной работы.

P.S. С прискорбием сообщаем, что в процессе работы погибли лютой смертью за науку два алондовых тигля и химический стакан на 1000 мл. Вечная память!