

*Московский Государственный
университет
имени М. В. Ломоносова
Факультет наук о материалах*

Отчет по десятинедельному практикуму

Синтез и исследование шпинели Zn_2SnO_4

Руководители:

Жиров А. И.
Коренев Ю. Д.
Гаршев А. В.
Вересов С. Г.

Студенты:

Сибгатуллин А. М.
Булдаков Д. А.



Москва
2007

Оглавление

Цели и задачи работы	3
Введение	4
Экспериментальная часть	6
Обсуждение результатов	12
Пожелания по возможному продолжению исследований	17
Список использованной литературы	17

Цели и задачи работы

Задача нашей работы на десятинедельном практикуме заключалась в следующем:

получить смешанные оксиды, отвечающие общим формулам $Zn_{2-y}X_ySnO_4$, где $X=Ni, Co, Mn, Cu$; а так же $Zn_2Sn_{1-y}X_yO_4$, где $X=Mn, Ni, Pr$; и $Zn_{2-y}Sn_{1-y}X_{2y}O_4$, где $X=Mn, Cu, Ni$; определить окраску, получаемую при допировании исходной шпинели Zn_2SnO_4 различными оксидами, исследовать полученные образцы с помощью рентгенофазового анализа. Главной целью было получение навыков работы в практикуме и приобретение опыта в практической части неорганической химии.

В данном отчете представлен способ, которым мы осуществляли получение шпинели.

Введение

Шпинели – группа минералов класса сложных окислов с общей формулой AB_2O_4 , где А – Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ; В – Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn , Ti^{4+} , V^{3+} . Шпинели кристаллизуются в кубической системе, образуя в основном октаэдрические кристаллы. В элементарной ячейке структуры шпинели 32 аниона кислорода образуют плотнейшую кубическую упаковку с 64 тетраэдрическими пустотами (катионами занято 8) и 32 октаэдрическими (катионами занято 16).

Шпинель представляет собой систему твёрдых растворов.

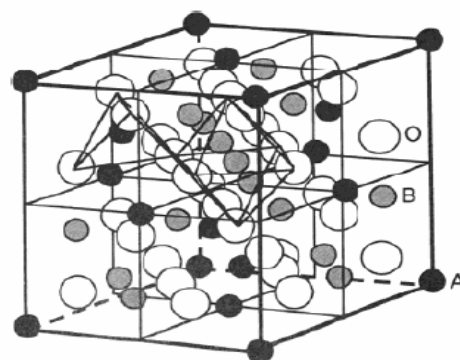


Рис. 3
Структура шпинели.

А – тетраэдрические позиции,
В – октаэдрические позиции,
О – анионы кислорода.

Различают ряды твердых растворов двух типов: 1) твердые растворы замещения, в которых растворенные атомы или ионы замещают атомы или ионы того же заряда в принадлежащих им позициях исходной структуры (для образования непрерывного ряда твердых растворов необходимо, чтобы крайние члены этого ряда были изоструктурны); 2) твердые растворы внедрения, при образовании которых растворенные частицы занимают позиции, вакантные в исходной структуре, не вытесняя при этом атомов или ионов исходной структуры. По характеру распределения катионов в занятых тетраэдрических и октаэдрических позициях структуры выделяют: нормальные (8 тетраэдров занято катионами A^{2+} , 16 октаэдров – катионами B^{3+}), обращенные (8 тетраэдров занято B^{3+} , 16 октаэдров – 8 B^{3+} и 8 A^{2+}) и промежуточные шпинели. Для

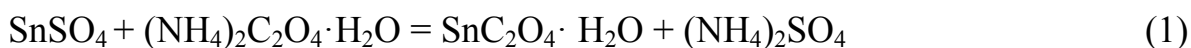
всех минералов характерны высокая твердость (5-8 по минералогической шкале), химическая и термическая устойчивость. Плотность, отражательная способность, твёрдость, параметр элементарной ячейки, магнитные и электрические свойства существенно зависят от состава и характера распределения катионов и заметно колеблются в пределах каждой группы.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ для получения целевых продуктов использовались оксалат аммония (моногидрат) $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, сульфат олова SnSO_4 , сульфат цинка (гептагидрат) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, сульфаты соответствующих допантов ($\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), готовый оксалат кобальта (дигидрат) $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, нитрат празеодима (нонагидрат) $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Синтез оксалатов

Для синтеза оксалатов олова и цинка использовались SnSO_4 , $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Сначала готовились насыщенные при 90°C растворы SnSO_4 , $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2 реакции). (использовались данные о растворимости соответствующих солей в воде при температуре 90°C). Далее горячие растворы были слиты, попарно с $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Причем приливались растворы именно к оксалату аммония. Для осаждения оксалатов растворы были поставлены охлаждаться до комнатной температуры в водяную баню. Полученные препараты фильтровались на стеклянном фильтре и просушивались в фарфоровой чашке.



v:	0,045 моль	0,045 моль	0,045 моль
m:	9,68г	6,39г	10 г

При 90°C : 18 г SnSO_4 содержится в 100 г H_2O

9,68 г _____ в x г воды

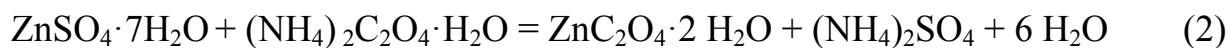
$x=53,78 \text{ г}$; $V_{\text{воды}}=53,78 \text{ мл}$

При 90°C : 27,9 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ содержится в 100 г H_2O

6,39г _____ в x г воды

$x=22,9 \text{ г}$; $V_{\text{воды}}=22,9 \text{ мл}$

В результате было получено 7,3 г SnC_2O_4 (выход 73%).



ν : 0,053 моль 0,053 моль 0,053 моль

m : 15,21г 7,53г 10 г

При 90° С: 64 г $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ содержится в 100г H_2O

15,21 г _____ в х г воды

$x=23,8$ г; $V_{\text{воды}}=23,8$ мл

При 90° С: 27, 9 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ содержится в 100 г H_2O

7,53 г _____ в х г воды

$x=27$ г; $V_{\text{воды}}=27$ мл

В результате было получено 8,5 г $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (выход 85%)

Для приготовления оксалатов допантов была применена аналогичная методика. За исключением сульфата марганца, поскольку для него максимум растворимости наблюдается при комнатной температуре.



ν : 0,011 моль 0,011 моль 0,011 моль

m : 2,65 г 1,56 г 2 г

При 20° С: 62,9 г $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ содержится в 100 г H_2O

2,65 г _____ в х г воды

$x=4,2$ г; $V_{\text{воды}}=4,2$ мл

При 90° С: 27, 9 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ содержится в 100 г H_2O

1,56 г _____ в х г воды

$x=5,6$ г; $V_{\text{воды}}=5,6$ мл

Оксалат кобальта получен по этой же схеме, причем с той же спецификой растворимости, что и для марганца

Синтез целевого продукта

Для получения необходимых шпинелей была использована одна и та же методика. Вещества (оксалаты), полученные на первом этапе, были высушены на воздухе. Далее готовились $\text{SnC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ и соответствующий оксалат необходимого допанта. Соли, взятые в качестве реагентов, при нагревании должны разлагаться до оксидов. Необходимо отметить, что получить шпинель непосредственно из оксидов весьма затруднительно, поскольку оксид олова SnO_2 имеет кристаллическую структуру типа рутила, которая обладает большой энергией и поэтому очень затруднительно образует твердые растворы.

Образующиеся оксиды обладают хорошо развитой поверхностью и сильно дефектной кристаллической структурой, следовательно граница раздела фаз увеличивается и, с повышением реакционной способности оксидов, скорость реакции увеличивается. В этом и заключается положительная сторона данного метода.

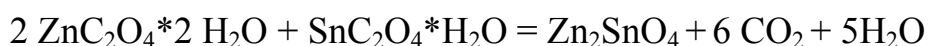
Смесь нужных кристаллогидратов в течение нескольких минут тщательно растирались в ступке для достижения наилучшей гомогенизации. Нами было выяснено, что при сплавлении кристаллогидратов необходимо проводить нагрев в несколько этапов.

1 этап: медленный нагрев до $100\text{-}150^\circ\text{C}$ в алуновом тигле на газовой горелке. При этом происходит испарение воды из кристаллогидратов, и реакционная смесь вспучивается.

2 этап: продолжение прокаливания в алуновом тигле на газовой горелке. При этом происходит разложение безводных солей. Прокаливание проводили до тех пор, пока не прекращалось выделение газообразных продуктов и изменение цвета образца.

3 этап: обжиг в высокотемпературной печи в двух режимах: 900 и 1200°C .

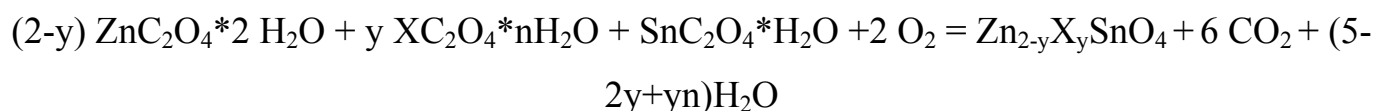
Синтез цинк-оловянной шпинели протекал непосредственно по следующей реакции



Полученная шпинель оказалась белого цвета. Это имеет определенные преимущества для наблюдения изменения цвета при замещении другие элементы, которые дают окрашенные твердые растворы на основе полученной шпинели.

Мы разделили все полученные вещества на 3 группы.

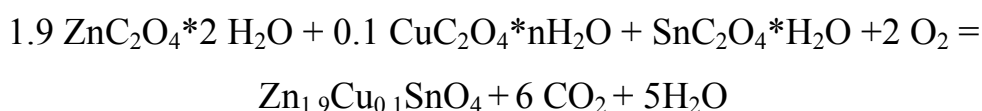
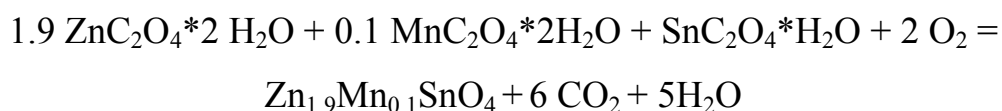
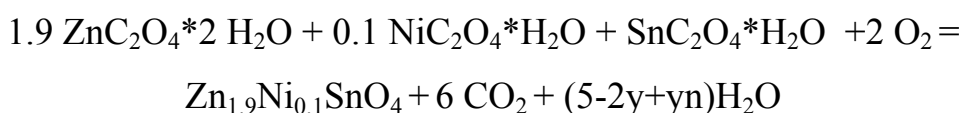
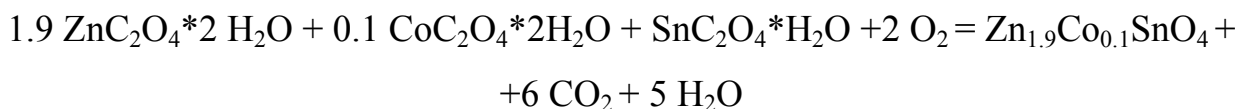
I группа. Замещение вместо Zn(октаэдрические и тетраэдрические позиции цинка) $Zn_{2-y}X_ySnO_4$, (где у-мольная доля допанта, а X – допант), протекающие по следующей реакции



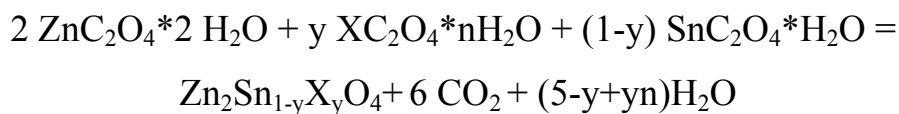
Состав	Номер образца	Масса тигля	Масса смеси оксалатов	Изменение массы после обжига на горелке	Масса вещества	Масса вещества с тиглем	Масса после обжига с печи	Температурный режим
$Zn_{1.9}Co_{0.1}SnO_4$	6	13.00	1.33	0.6	0.3	13.3	13.3	1200
$Zn_{1.9}Ni_{0.1}SnO_4$	7	12.18	1.339	0.61	0.3	12.48	12.48	900
$Zn_{1.9}Co_{0.1}SnO_4$	9	11.71	1.33	0.6	0.3	12.01	12.00	900
$Zn_{1.9}Ni_{0.1}SnO_4$	16	12.96	1.33	0.61	0.3	13.26	13.25	1200
$Zn_{1.9}Mn_{0.1}SnO_4$	17	12.19	1.5	0.82	0.3	12.49	12.49	900
$Zn_{1.9}Mn_{0.1}SnO_4$	18	12.05	1.5	0.82	0.3	13.25	13.25	1200
$Zn_{1.9}Cu_{0.1}SnO_4$	22	12.24	1.35	0.2	0.3	12.54	12.55	1200

Таблица 1

Данная таблица иллюстрирует потерю массы на 2 и 3 этапах нагревания смеси оксалатов. Запишем уравнения протекающих реакций:

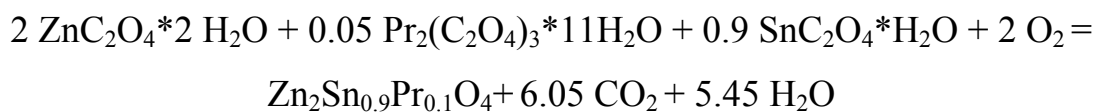
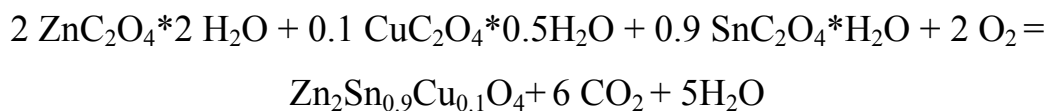
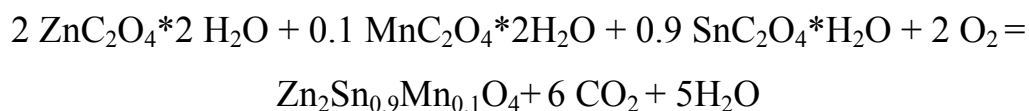
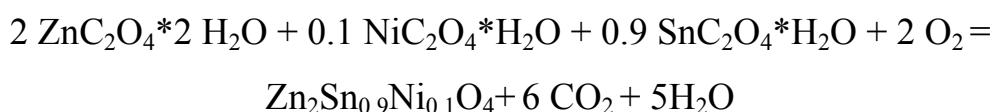


II группа. Замещение Sn (октаэдрические позиции олова) и образование соединений типа $Zn_2Sn_{1-y}X_yO_4$, (где у-мольная доля, X – допант), протекающие по следующей реакции:

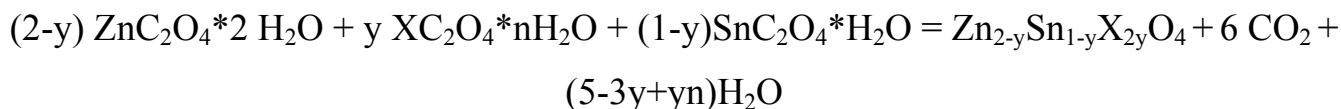


<i>Состав</i>	<i>Номер образца</i>	<i>Масса тигля</i>	<i>Масса смеси оксалатов</i>	<i>Изменение массы после обжига на горелке</i>	<i>Масса вещества</i>	<i>Масса вещества с тиглем</i>	<i>Масса после обжига с печи</i>	<i>Температурный режим</i>
$Zn_2Sn_{0.9}Ni_{0.1}O_4$	1	12.95	1.379	0.69	0.3	13.25	13.27	900
$Zn_2Sn_{0.9}Ni_{0.1}O_4$	2	13.05	1.379	0.69	0.3	13.35	13.34	1200
$Zn_2Sn_{0.9}Mn_{0.1}O_4$	5	11.10	1.5	0.82	0.3	11.40	11.40	1200
$Zn_2Sn_{0.9}Mn_{0.1}O_4$	10	11.09	1.5	0.82	0.3	11.39	11.39	1200
$Zn_2Sn_{0.9}Pr_{0.1}O_4$	19	9.67	1.52	0.75	0.3	9.97	9.96	900
$Zn_2Sn_{0.9}Cu_{0.1}O_4$	20	12.96	0.57	0.2	0.27	13.23	13.24	1200
$Zn_2Sn_{0.9}Pr_{0.1}O_4$	27	11.72	1.52	0.75	0.3	12.02	12.01	1200

Таблица 2

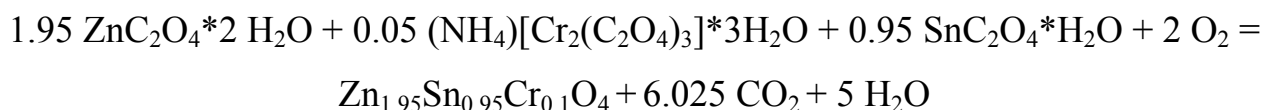
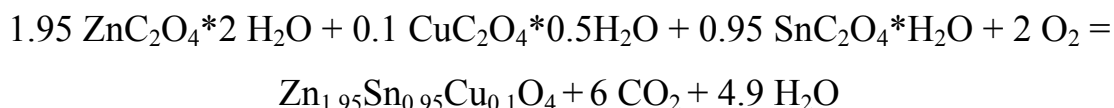
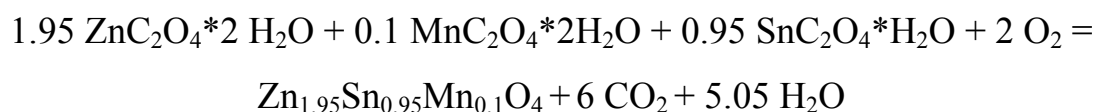


III группа. Замещение одновременно цинка Zn (тетраэдрические и октаэдрические позиции) и олова Sn (октаэдрические позиции) с образованием соединения $Zn_{2-y}Sn_{1-y}X_{2y}O_4$, (где у – мольная доля допанта, а X – допант), протекающее по следующей реакции:



<i>Состав</i>	<i>Номер образца</i>	<i>Масса тигля</i>	<i>Масса смеси оксалато в</i>	<i>Изменение массы после обжига на горелке</i>	<i>Масса вещества</i>	<i>Масса вещества с тиглем</i>	<i>Масса после обжига с печи</i>	<i>Температурный режим</i>
$Zn_{1.95}Sn_{0.95}Mn_{0.1}O_4$	3	11.71	1.4	0.71	0.3	12.01	12.01	900
$Zn_{1.95}Sn_{0.95}Mn_{0.1}O_4$	4	9.65	1.4	0.71	0.3	9.95	9.94	1200
$Zn_{1.95}Sn_{0.95}Cr_{0.1}O_4$	13	11.71	1.11	0.61	0.3	11.91	11.89	900
$Zn_{1.95}Sn_{0.95}Cr_{0.1}O_4$	14	13.08	1.11	0.61	0.3	13.28	13.26	1200
$Zn_{1.95}Sn_{0.95}Cu_{0.1}O_4$	21	12.18	0.67	0.23	0.3	12.48	12.48	1200

Таблица 3



Обсуждение результатов

Ион	КЧ	Ионный радиус
Cu (2+)	4	0.62
	6	0.73
Mn (2+)	6	0.820
Mn (3+)	6	0.65
Mn (4+)	6	0.54
Pr (4+)	6	1.013
Ni (2+)	6	0.700
Ni (3+)	6	0.56
Co (2+)	4	0.65
	6	0.74
Sn (4+)	6	0.69
Zn (2+)	4	0.60
	6	0.745

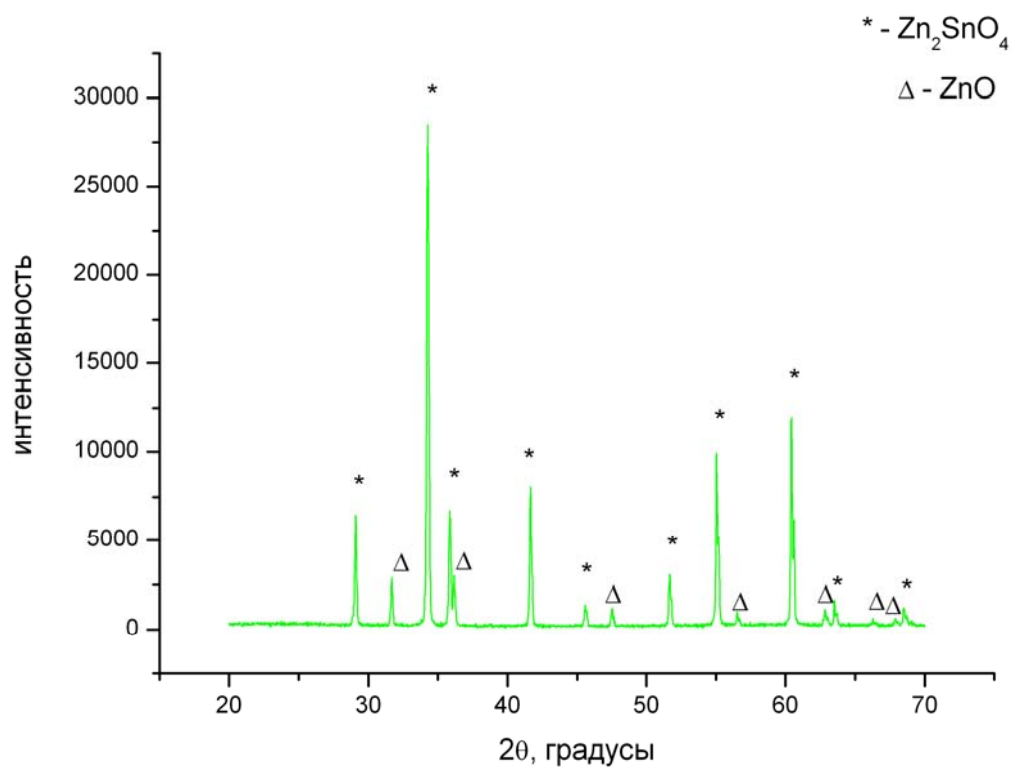
Методом твердофазного синтеза образцы следующего брутто-состава со структурой шпинели: $\text{Zn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{SnO}_4$, $\text{Zn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{SnO}_4$, $\text{Zn}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{SnO}_4$, $\text{Zn}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{SnO}_4$, $\text{Zn}_{1.95}\text{Sn}_{0.95}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_4$, $\text{Zn}_{1.95}\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$.

Также была попытка получить соединение с брутто составом $\text{Zn}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{SnO}_4$ методом соосаждения оксалатов. При высокотемпературном обжиге получили образец черного цвета. Этот цвет характерен для оксида марганца (III) или оксида марганца (IV), который дает основное окрашивание. Отсюда можно сделать вывод, что оксид марганца образовался в избытке по сравнению со стехиометрическим количеством, которое необходимо для замещения шпинели.

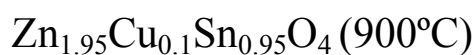
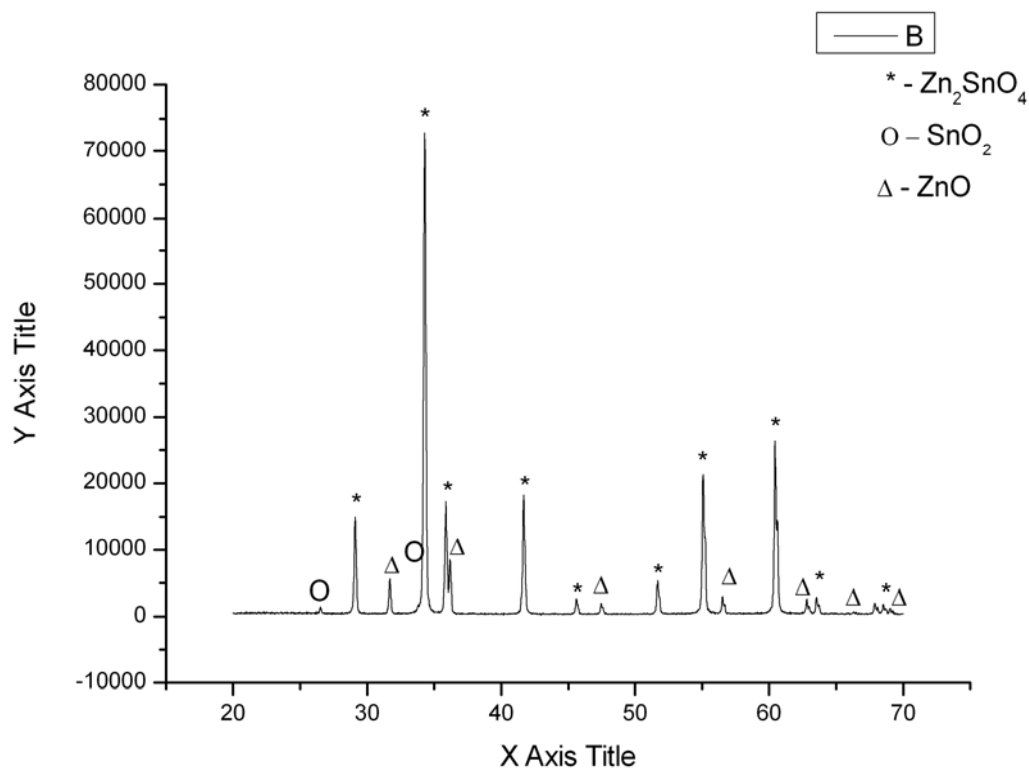
Рассмотрим образцы, которые были получены методом твердофазного синтеза.

Был проведен рентгенофазовый анализ для следующих образцов: $\text{Zn}_{1.95}\text{Cu}_{0.1}\text{Sn}_{0.95}\text{O}_4$, отожженных при температурах 900 и 1200°C, а также $\text{Zn}_{1.95}\text{Sn}_{0.95}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_4$ и $\text{Zn}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{SnO}_4$.

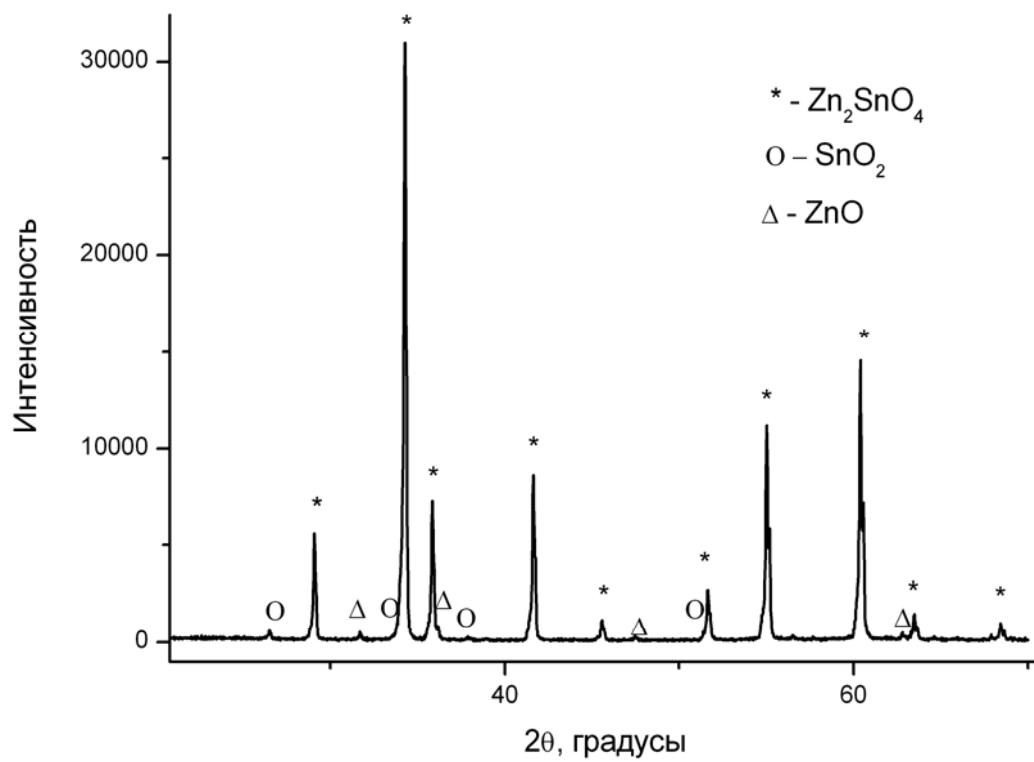
Образец $\text{Zn}_{1.95}\text{Cu}_{0.1}\text{Sn}_{0.95}\text{O}_4$ слабо-желтого цвета с небольшим оттенком зеленого. Поскольку цинк-оловянная шпинель белого цвета, то «красителем» будут являться ионы Cu^{2+} , обеспечивающие полученный цвет. Если проанализировать результаты РФА и полученную диаграмму, то можно обнаружить, что образцы оказались неоднородными. Образец полученный при 900°C оказался трехфазным. Помимо шпинели Zn_2SnO_4 существуют фазы ZnO и SnO_2 . А в образце, отожженном при 1200°C зарегистрировано лишь 2 фазы: Zn_2SnO_4 и ZnO . То есть исчезла фаза оксида олова. Это можно объяснить тем, что температура 900°C недостаточна для стабилизации структуры шпинели, то есть не была получена основная стабильная структура шпинели. Нужно отметить, что на дифрактометре Rigaku не была зарегистрирована фаза CuO . Существуют 2 наиболее вероятные причины этого. Ионный радиус Cu^{2+} очень близок к ионному радиусу Zn^{2+} . Поэтому если медь заместила Zn^{2+} в шпинели, то зарегистрировать ее становится очень проблематично. Но также можно назвать и вторую возможную причину этого. Вследствие близости ионных радиусов оксид меди мог встроиться в гексагональную решетку оксида цинка. Без особых изменений параметров, что также может подтвердиться результатами РФА.



$\text{Zn}_{1.95}\text{Cu}_{0.1}\text{Sn}_{0.95}\text{O}_4$ (1200°C)



Образец, полученный замещением марганцем одновременно октаэдрических позиций олова и цинка, отожженный при температуре 900°C , по данным РФА, получился неоднородным. Образец же имеет светло-кирпичный цвет. Это согласуется с данными РФА. Как мы видим, и в этом образце не достигнута однофазность. Как и в предыдущем случае можно судить о том, что данных условий проведения синтеза, а именно отжиг при 900°C в течение 2 часов, не достаточно для стабилизации структуры замещенной шпинели.



$\text{Zn}_{1.95}\text{Sn}_{0.95}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_4$ (900°C)

Пожелания

- 1) Попробовать метод гидроксидного соосаждения.
- 2) По возможности использовать возможности лаборатории, к которым вы приписаны, с целью решения проблем и затруднений, вставших перед нами и описанных выше.
- 3) Использование оксалатного метода с прессованием в таблетки с целью сближения частиц фаз оксидов.
- 4) Попытка замещения ионов олова или цинка на другие ионы с целью получения материала с определенными свойствами.

Список использованной литературы

- 1) «Физико-химические основы неорганической химии» под ред. Ю.Д.Третьякова, т.1
- 2) Неорганическая химия . Ю.Д. Третьяков., "Химия", М., 2001.
- 3) Методическая разработка к практикуму: «Начала химического эксперимента», издательство МГУ им. М.В. Ломоносова, 2005. А.И. Баранов, П.С. Бердоносков, Д.О. Чаркин
- 4) Справочник химика. (2-ое изд.) т.3, М.: «Химия», 1965.
- 5) «Химия твердого тела», А.Вест, издательство «Мир», 1988