

**Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова**

Факультет наук о материалах

Д.О.Чаркин, А.И.Баранов, П.С.Бердонос

Методическая разработка к практикуму

"НАЧАЛА ХИМИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА"

Москва

2007 г.

Рекомендовано Методической комиссией
Факультета наук о материалах МГУ
в качестве учебного пособия для
студентов 1 курса ФНМ в 2007 г.

Оглавление

Предисловие	4
Глава 1. Объекты исследования и их описание	
1.1. Общие замечания	7
1.2. Объекты синтеза и их описание	8
1.3. Методы описания составов твердых растворов	13
1.4. Этапы выполнения задачи	19
1.5. Выбор методов синтеза и исходных реагентов	22
1.6. Расчет составов и навесок	27
Глава 2. Выполнение задачи	
2.1. Техника безопасности при работе в лаборатории	29
2.1.1. Работа с газовыми горелками и стеклом	29
2.1.2. Меры предосторожности при работе	30
2.1.3. Оказание первой помощи	31
2.2. Методы очистки и синтеза исходных веществ	32
2.2.1. Перекристаллизация	32
2.2.2. Синтез	39
2.3. Методы синтеза целевых продуктов	43
2.3.1. Механическая гомогенизация	43
2.3.2. Химическая гомогенизация	47
2.3.3. Обжиг	55
2.4. Методы анализа полученных веществ	60
2.4.1. Титриметрический анализ	60
2.4.2. Рентгенофазовый анализ	65
2.4.3. Пикнометрическое определение плотности	81
2.5. Обобщение результатов и написание отчета	83
Рекомендуемая литература	86
Приложение	88

Предисловие

Данное методическое пособие предназначено для прохождения студентами 1 курса ФНМ первых 10 недель практикума по общей химии и химии элементов. В течение этого времени студенты знакомятся как с простейшими приемами – основами лабораторной техники, посудой, "мокрыми" операциями по очистке и синтезу веществ и т.п., так и со сложным современным оборудованием для проведения ключевых этапов синтеза (обжиговые печи, мельницы) и анализа веществ. Кроме этого, студенты получают представление и об основных методиках идентификации и исследования неорганических веществ (рентгенофазовый анализ и спектроскопия).

Основная особенность 10-недельного практикума состоит в том, что студенты овладевают приемами работы в лаборатории, синтеза и анализа в процессе целенаправленной, логически связанной и последовательной серии экспериментов, посвященных получению конкретного образца материала и изучению его характеристик. Таким образом, ознакомление с техникой работы в лаборатории не носит вид разрозненных опытов, а превращается в увлекательное исследование, нередко направленное на получение веществ, не изученных ранее, и уже в процессе выполнения практикума студент не только овладевает основными принципами работы с литературой, оформления отчета о проделанной работе, которой завершается выполнение практикума, но и выполняет свое первое научное исследование.

Предлагаемое пособие является результатом обобщения многолетнего опыта преподавателей ФНМ и призвано помочь студентам в подготовке к проведению эксперимента, выборе оптимального пути синтеза и анализа получаемого материала, к критическому осмыслению литературных данных и полученных собственных результатов, при оформлении отчета. В процессе написания пособия мы старались максимально учесть опыт и пожелания не

только преподавателей, но и студентов-первокурсников, выполнявших практикум; для их последователей и предназначается данное пособие. В то же время, оно не планировалось как универсальная рекомендация и сборник необходимых методик по проведению выполняемых в практикуме конкретных синтетических операций. Поэтому в разделах, посвященных проведению эксперимента, приведены лишь некоторые показательные методики. Всю работу по сбору и анализу литературы, выбору и обоснованию методов синтеза, проведению расчетов, осмыслению полученных результатов и т.д. студенты должны проводить самостоятельно. Как и отчеты прошлых лет по данному практикуму, доступные на Web-сайте ФНМ, данное пособие призвано помочь студенту, но не заменить его работу.

В то же время, мы сочли необходимым достаточно подробно изложить разделы, посвященные методам, с которыми студенты сталкиваются впервые, но посвященные им учебные пособия рассчитаны на определенный уровень подготовки или необходимый для выполнения данного практикума материал достаточно разрознен. Подробно описаны правила пользования оборудованием и программным обеспечением (особенно разработанным для данного практикума).

Пособие разбито на две главы. Первая из них знакомит студентов с объектами исследования, планом выполнения задачи и некоторыми вспомогательными приемами. Вторая глава посвящена методам синтеза и анализа получаемых веществ. Описанию экспериментальных методик и приемов предшествует теоретическое введение, содержащее данные о преимуществах и ограничениях каждого метода. Подробно рассмотрены и некоторые пункты правил техники безопасности, относящиеся к операциям, кажущимся тривиальными.

Чтобы помочь студентам усвоить предлагаемый материал, пособие снабжено контрольными вопросами. Для части вопросов приведены подробные решения и ответы, ответы на остальные (примерно той же сложности) студенты должны найти самостоятельно.

Теоретические разделы содержат также сведения, которые, возможно, имеют лишь косвенное отношение к выполняемым в данном практикуме конкретным задачам, но важны для понимания возможностей и в особенности ограничений различных методов синтеза и анализа. Эта информация приведена мелким шрифтом. При описании синтетических процедур курсивом выделены требования техники безопасности.

Раздел 2.1 основан на вводной инструкции по технике безопасности при работе в практикуме I курса, разработанной на кафедре неорганической химии Химического факультета МГУ.

Авторы считают своим приятным долгом выразить свою глубокую признательность профессору Химического факультета А.В. Шевелькову, доцентам С.Я. Истомину, М.Г. Розовой и В.И. Путляеву, преподавателям ФНМ доц. А.И. Жирову и асс. А.Г. Вересову, а также студентам Химического факультета К.Н. Золотовой, Факультета наук о материалах Ю.А. Гетьману, Б.А. Коложвари за многочисленные советы и помощь в компоновке и оформлении данного пособия.

Надеемся, что данное пособие окажется полезным студентам-первокурсникам при выполнении не только 10-недельного практикума, но и дальнейшей научной работы.

Д.О. Чаркин

Глава 1. Объекты исследования и их описание

1.1. Общие замечания

В рамках данного практикума проводятся синтезы различных материалов на основе оксидов. С одной стороны, синтез оксидных материалов относительно прост. С другой стороны, они очень распространены и находят самое широкое применение в технике, начиная от производимых в огромных количествах керамических силикатных материалов, используемых в строительстве и в быту, и заканчивая материалами современной электроники. В качестве примера последних можно привести магнитные материалы (NiFe_2O_4 , $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), материалы лазерной оптики (рубин $(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Cr}_2\text{O}_3$; $0 < x < 1$), сегнетоэлектрики ($\text{Bi}_2\text{SrNb}_{2-2x}\text{Ta}_{2x}\text{O}_9$, $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$; $0 < x < 1$), высокотемпературные сверхпроводники ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$; $0 < x < 0.5$), суперионные проводники ($\text{Zr}_{1-2x}\text{Y}_{2x}\text{O}_{2-x}$, $0 < x < 0.1$, $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{5.5-y}$, $0 < x < 0.4$, $0 < y < 0.7$), катализаторы окисления органических веществ, в том числе загрязнителей окружающей среды ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-TiO}_2$). Оксиды находят применение не только в науке и технике, но и в искусстве – подавляющее большинство драгоценных камней представляют собой оксиды (например, благородная шпинель – MgAl_2O_4), а пигменты на основе оксидов (например, Pb_3O_4 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , SrCrO_4) используют в качестве компонентов многих красок. В ряде случаев красители на их основе практически незаменимы, например, при изготовлении керамических изделий (оксиды кобальта и меди, например, используются при росписи фарфора). Поэтому задача получения оксидных материалов с заданными свойствами является одной из наиболее важных в современной науке о материалах.

Однако, синтез оксидных материалов является не такой простой задачей, как может показаться на первый взгляд. Одна из причин этого состоит в низкой реакционной способности оксидных веществ. Например,

реакция между оксидами магния и алюминия с образованием благородной шпинели, с точки зрения термодинамики, должна проходить самопроизвольно уже при комнатной температуре, однако из-за кинетических затруднений ее протекание с заметной скоростью становится возможным лишь выше 900°C . На практике получение MgAl_2O_4 проводят при температуре намного выше – около 1300°C . Использование таких высоких температур значительно усложняет процесс синтеза (из-за необходимости использования жаропрочных материалов, больших затрат энергии на проведение процесса и т.д.). Поэтому одной из задач при синтезе оксидных (и не только) материалов является понижение температуры и увеличение скорости процессов их получения. Для ее решения используют специальным образом приготовленные исходные реагенты (и специфические способы их взаимодействия, см. Главу 2).

В ходе выполнения задачи данного практикума студентам предстоит получить определенный оксидный материал, предложить и опробовать не менее двух различных по природе методов синтеза и исследования. Выполнением одной задачи занимается группа из 2-3 человек. Выбор объекта – оксидного материала, который будет получать группа – проходит в процессе обсуждения с преподавателем при *активном* участии студентов.

1.2. Объекты синтеза и их описание

В качестве объектов синтеза и исследования могут выступать различные смешанные оксиды. Ниже кратко описаны получаемые в данном практикуме оксидные материалы. Большинство из них представляет собой различные твердые растворы¹ на основе бесцветных оксидов,

¹ Твердый раствор представляет собой такую же однородную среду, как и жидкий раствор. Главной его особенностью является упорядоченное расположение атомов, как в любом кристаллическом твердом теле, при этом часть позиций в кристаллической структуре статистически заполняется

представляющих собой так называемую *матрицу*, в которые вводятся добавки окрашенных ионов, называемых *хромофорами* (источниками окраски). В качестве хромофоров используют ионы переходных металлов (*d*- и *f*-элементов). Например, ионы Ni^{2+} , Pr^{3+} и U^{4+} придают многим материалам различные оттенки зеленого цвета, Sm^{2+} , Nd^{3+} и Mn^{4+} – красного, Yb^{2+} и Sm^{3+} – желтого, Mn^{2+} , Rh^{3+} и Er^{3+} – розового и т.д.; ионы Co^{2+} и Cr^{3+} , в зависимости от матрицы, могут окрашивать ее в различные цвета. Так, твердый раствор CoO в ZnO окрашен в зеленый цвет, а раствор CoAl_2O_4 в ZnAl_2O_4 – в синий; твердый раствор Cr_2O_3 в Al_2O_3 , по мере возрастания концентрации, меняет окраску от красной через серую к зеленой.

Рубин представляет собой твердый раствор оксидов алюминия и хрома (III) с общей формулой $\text{Al}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_3$ ($0 < x < 1$). Кристаллическая структура этого вещества приведена на Рис. 1. Атомы хрома и алюминия статистически заполняют октаэдры из атомов кислорода. Используемый в лазерной технике и в качестве драгоценного камня окрашенный в розовый цвет материал содержит сравнительно небольшое количество хрома ($< 1\%$).

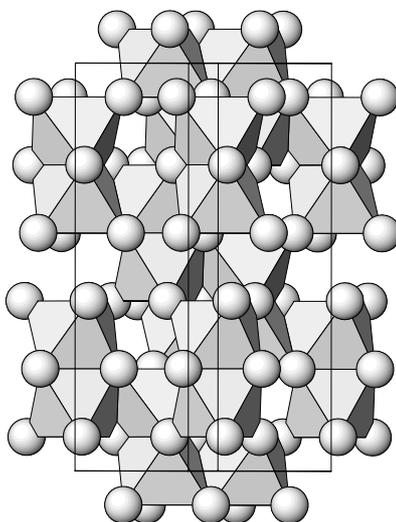


Рис. 1. Кристаллическая структура рубина $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$. Атомы Al и Cr находятся в центрах октаэдров, образованных атомами кислорода. Выделена элементарная ячейка.

атомами (ионами) двух (или более) сортов. Методы описания твердых растворов приведены в разделе 1.3.

Ринманова зелень используется в качестве красителя и является твердым раствором оксида кобальта в оксиде цинка с общей формулой $Zn_{1-x}Co_xO$ (малые значения x ; кристаллическая структура приведена на Рис. 2, *a*). При значениях x , близким к 1, окраска становится розовой, а структура соединения уже представляет собой твердый раствор оксида цинка в оксиде кобальта (Рис. 2, *б*). Поскольку эти соединения обладают различной кристаллической структурой, непрерывный ряд твердых растворов не образуется, и при значениях x , близких к 0.5, существует смесь твердых растворов на основе оксидов цинка и кобальта.

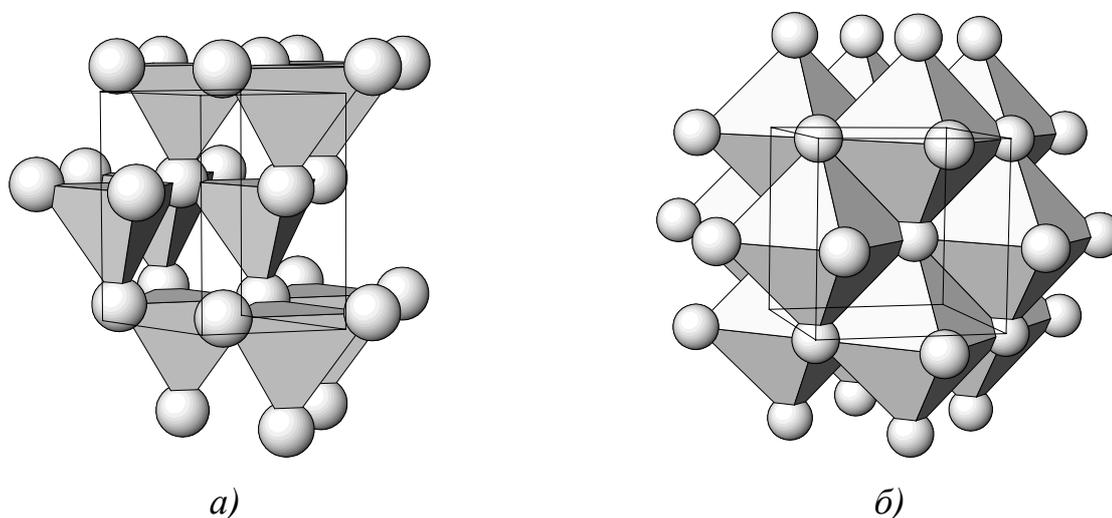


Рис. 2. Кристаллические структуры ZnO (*a*) и CoO (*б*). Ионы цинка находятся в центрах тетраэдров (*a*), кобальта – октаэдров (*б*), образованных атомами кислорода.

Смешанные оксиды со структурой шпинели (Рис. 3) характеризуются общей формулой AB_2O_4 (A и B – металлы). Родоначальником этого класса соединений является благородная шпинель $MgAl_2O_4$, которая является драгоценным камнем. Благородная шпинель не окрашена, но если заменить в ней небольшую часть атомов Al на Cr, то получается материал (состава $MgAl_{2-2x}Cr_{2x}O_4$, $0 < x < 1$), очень похожий по внешнему виду на рубин. Именно такой драгоценный камень украшает

корону английской королевы, хотя долгое время считалось, что в короне находится именно рубин, а не шпинель.

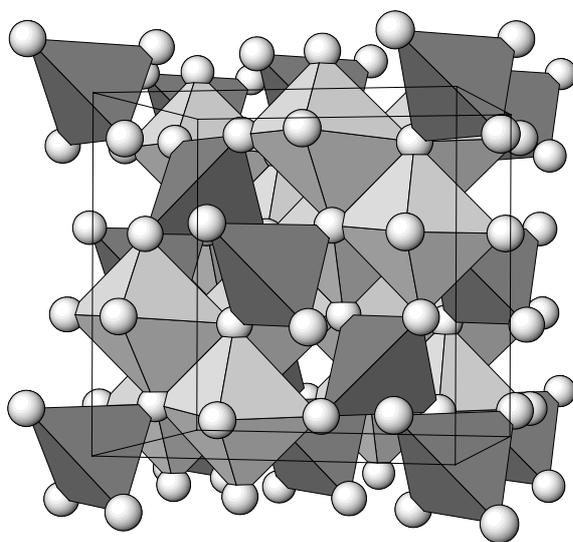


Рис. 3. Кристаллическая структура шпинели $MgAl_2O_4$. Атомы Mg находятся в центрах тетраэдров, Al – в центрах октаэдров из атомов кислорода.

Тернарская синь представляет собой твердый раствор состава $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$ ² и окрашена в синий цвет. Вместо ионов Co^{2+} в структуру шпинели можно вводить и ионы Ni^{2+} (при этом окраска становится голубовато-зеленой) Иначе говоря, можно получать различные твердые растворы шпинелей друг в друге.

Хромофорами в рассмотренных соединениях являются ионы Cr^{3+} , Co^{2+} и Ni^{2+} . Окраска образца будет зависеть от содержания (значение x) и типа элемента-хромофора (обуславливающего окраску – Cr, Co, Ni), т.е. от состава вещества. Варьируя состав, можно регулировать окраску материала. Следует отметить, что не всегда шпинели образуют друг с другом твердые растворы в любых соотношениях, и при некоторых составах вместо них могут получаться смеси совсем других оксидов.

² Иногда тернарской синью называют шпинель состава $CoAl_2O_4$.



1. Существует ли шпинель состава $ZnAl_2O_4$. Будет ли окрашен твердый раствор $Mg_{1-x}Zn_xAl_2O_4$?

Ответ. Нет, не будет, поскольку ни один из ионов, входящих в состав твердого раствора, не окрашен, т.е. отсутствует хромофор.

2. Назовите хромофоры в окрашенных шпинелях $ZnFe_2O_4$ (красно-коричневая), $CoGa_2O_4$ (темно-синяя), $ZnRh_2O_4$ (темно-розовая), $MgCo_2O_4$ (черная), $CuAl_2O_4$ (коричневая).

Различные оксиды со структурой рутила (Рис. 4). Структура рутила (TiO_2) характерна для большинства диоксидов металлов (кроме Zr, Hf и *f*-элементов). В данном случае в качестве матрицы используется касситерит SnO_2 , который легируется различными хромофорами, например, Mn^{4+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} и т.д. В качестве стехиометрических легирующих добавок можно использовать двойные оксиды Cr_2WO_6 , Fe_2WO_6 и некоторые другие. Подобные соединения исследуются как возможные катализаторы окисления органических загрязнителей окружающей среды и ионные проводники.

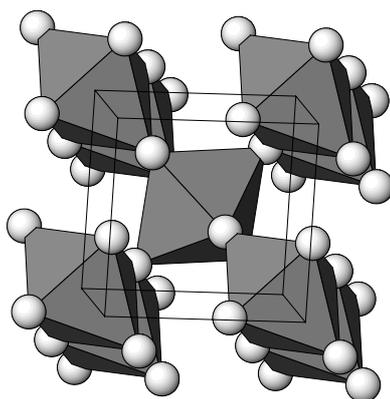


Рис. 4. Кристаллическая структура рутила TiO_2 . Атомы титана расположены в центрах октаэдров, образованных атомами кислорода.



Природный рутил TiO_2 окрашен в черный цвет. Присутствие примесей каких природных оксидов *может быть* причиной окраски: пиролюзита MnO_2 , бадделеита ZrO_2 , касситерита SnO_2 ?

1.3. Методы описания составов твердых растворов

Для наглядного изображения составов твердых растворов часто используют так называемые фазовые диаграммы. Каждая точка на такой диаграмме характеризуется двумя или более координатами, отражающими химический брутто-состав системы, а также так называемые внешние поля (температуру, давление и т.п.). Помимо этого, фазовая диаграмма содержит также информацию о фазовом составе системы (в нашем случае – какие твердые растворы находятся в равновесии и в каком мольном или массовом соотношении). Более подробно о фазовых диаграммах можно прочитать в [1].

В большинстве случаев рассматриваются не полные фазовые диаграммы (они достаточно сложны), а их так называемые сечения при постоянном значении одного из внешних полей (давления и/или температуры). Рассмотрим в общих чертах простейшие сечения фазовых диаграмм, например, $\text{ZnO} - \text{MgO}$ при постоянном (атмосферном) давлении и 1100°C . В данном случае состав образца задается одной переменной – мольным содержанием, например, MgO . Исходные вещества обладают различными кристаллическими структурами (см. Рис. 2; MgO имеет ту же кристаллическую структуру, что и CoO); с обеих сторон образуются твердые растворы (например, при 1100°C до 12 % MgO образуется твердый раствор MgO в ZnO , а после 73.5% MgO – твердый раствор ZnO в MgO . В области составов между 12 и 73.5 мольных процентов MgO в равновесии находятся

оба твердых раствора в различных соотношениях. В простейшем виде диаграмма выглядит так, как показано на Рис. 5, *а*.

Если учесть, что при различных температурах растворимость ZnO в MgO и MgO в ZnO различна, можно построить более полную фазовую диаграмму в координатах температура – состав (Рис. 5, *б*).

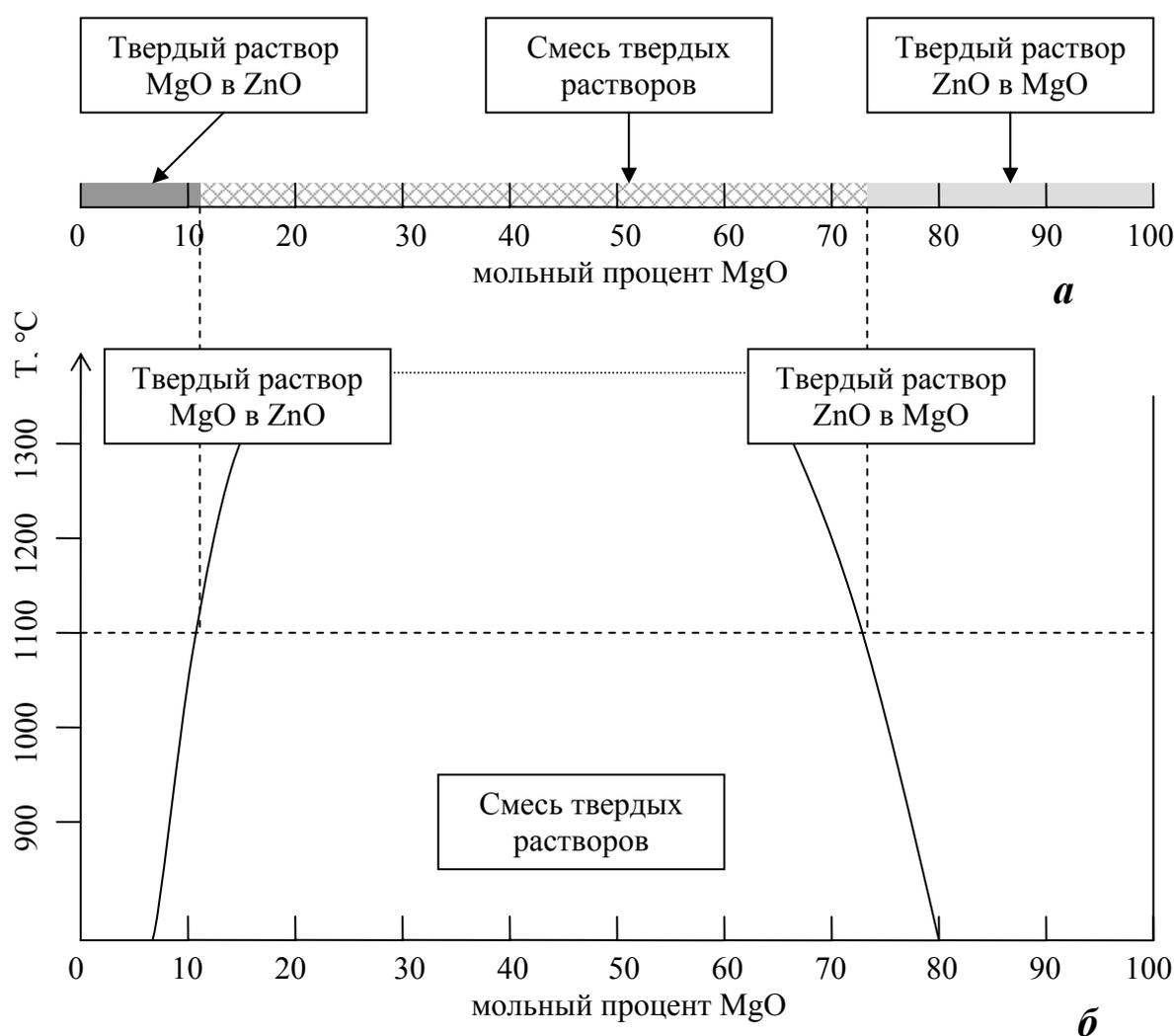


Рис. 5. Часть фазовой диаграммы системы ZnO – MgO (схема). Пояснения в тексте

На самом деле на Рис. 5, *б* представлена небольшая часть простейшей фазовой диаграммы системы, состоящей из двух компонентов. На ней не показаны, например, области, в которых присутствует расплав и пар. Полная фазовая диаграмма такой системы строится в координатах состав – температура – давление. В системе могут также образовываться различные химические соединения, которые при нагревании испытывают полиморфные превращения, плавятся без разложения, с разложением или разлагаются, не

плавясь. Такие диаграммы используют, например, при выращивании кристаллов заданного состава при охлаждении расплавов или при конденсации из газовой фазы.



1. Что произойдет, если начать охлаждать твердый раствор состава $Mg_{0.12}Zn_{0.88}O$ от $1300^{\circ}C$?

Ответ. Твердый раствор будет устойчив до $1100^{\circ}C$, ниже этой температуры растворимость MgO в ZnO уже меньше 12%, и произойдет распад на два твердых раствора: $Zn_{1-x}Mg_xO$ и $Mg_{1-y}Zn_yO$ ($x < 0.12$, $y < 0.26$).

2. Рассчитайте, в каком мольном соотношении будут сосуществовать твердые растворы $Zn_{1-x}Mg_xO$ и $Mg_{1-y}Zn_yO$ при соотношении $Zn:Mg = 1:1$ при $1100^{\circ}C$ ($x = 0.12$, $y = 0.26$).

Ответ. $0.39:0.61 \approx 2:5$.

Для описания трехкомпонентных систем необходимы две переменные, задающие состав. Для графического отображения фазовых равновесий при заданных температуре и давлении используют так называемый треугольник Гиббса – Розебома, позволяющий наглядно изображать составы трехкомпонентных смесей и соединений. Вершины этого треугольника соответствуют чистым компонентам, например, в случае шпинели с общей формулой $A_{1-x}M_xB_2O_4$ ($0 < x < 1$) – оксидам AO , MO и B_2O_3 (Рис. 6, а), а шпинели $AB_{2-2x}Q_{2x}O_4$ ($0 < x < 1$) – AO , B_2O_3 и Q_2O_3 (Рис. 6, б). Стороны треугольника представляют собой составляющие бинарные системы и ничем не отличаются от диаграмм, показанных на Рис. 5, а. Таким образом, точка на любой из сторон треугольника будет соответствовать определенным соотношениям (на Рис. 6 – мольным) между оксидами, образующими эти бинарные системы. Например, шпинель состава AB_2O_4 можно изобразить точкой, лежащей посередине между AO и B_2O_3 на соответствующей стороне, поскольку мольное соотношение оксидов AO и B_2O_3 в AB_2O_4 равно 1:1.

Любая точка внутри треугольника будет соответствовать определенному соотношению между всеми тремя оксидами. Для определения состава, отвечающего точке внутри треугольника, можно воспользоваться двумя способами. Первый способ основан на том, что сечение, проведенное параллельно стороне, противолежащей вершине, соответствует постоянному мольному проценту вещества, соответствующего этой вершине (Рис. 6, б). Чтобы определить мольный процент двух из трех компонентов, проводят два таких сечения. После этого содержание третьего компонента определяют по разности (в сумме мольные проценты всех трех компонентов дают 100%).

В другом варианте (Рис. 6, а) проводят перпендикуляры к сторонам треугольника. Длина перпендикуляра будет отвечать содержанию оксида (мол. %), противолежащего стороне, к которой проведен перпендикуляр. Сумма длин всех трех перпендикуляров, опущенных из любой точки, всегда равна высоте треугольника, т.е. 100%. Например, отмеченной точке соответствует состав $20 \text{ мол.}\% \text{ AO} + 30 \text{ мол.}\% \text{ MO} + 50 \text{ мол.}\% \text{ B}_2\text{O}_3 = 0.2\text{AO} + 0.3\text{MO} + 0.5\text{B}_2\text{O}_3 = \text{A}_{0.2}\text{M}_{0.3}\text{B}_{0.5}\text{O}_2 = \text{A}_{0.4}\text{M}_{0.6}\text{B}_2\text{O}_4$, что соответствует величине $x = 0.6$ в указанной выше общей формуле шпинели. Данная точка лежит на сечении ("разрезе"), соединяющем составы бинарных соединений – шпинелей AB_2O_4 и MB_2O_4 , и отвечающий ей состав может быть представлен как смешанная шпинель.

 Рассчитайте мольные проценты оксидов (каких?) для шпинелей состава $\text{Mg}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_2\text{O}_4$, $\text{ZnFe}_{0.8}\text{Rh}_{1.2}\text{O}_4$, $\text{Zn}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{TiO}_4$ (последняя шпинель содержит Zn^{2+} как в тетраэдрическом, так и в октаэдрическом окружении; это пример так называемой *обращенной шпинели*).

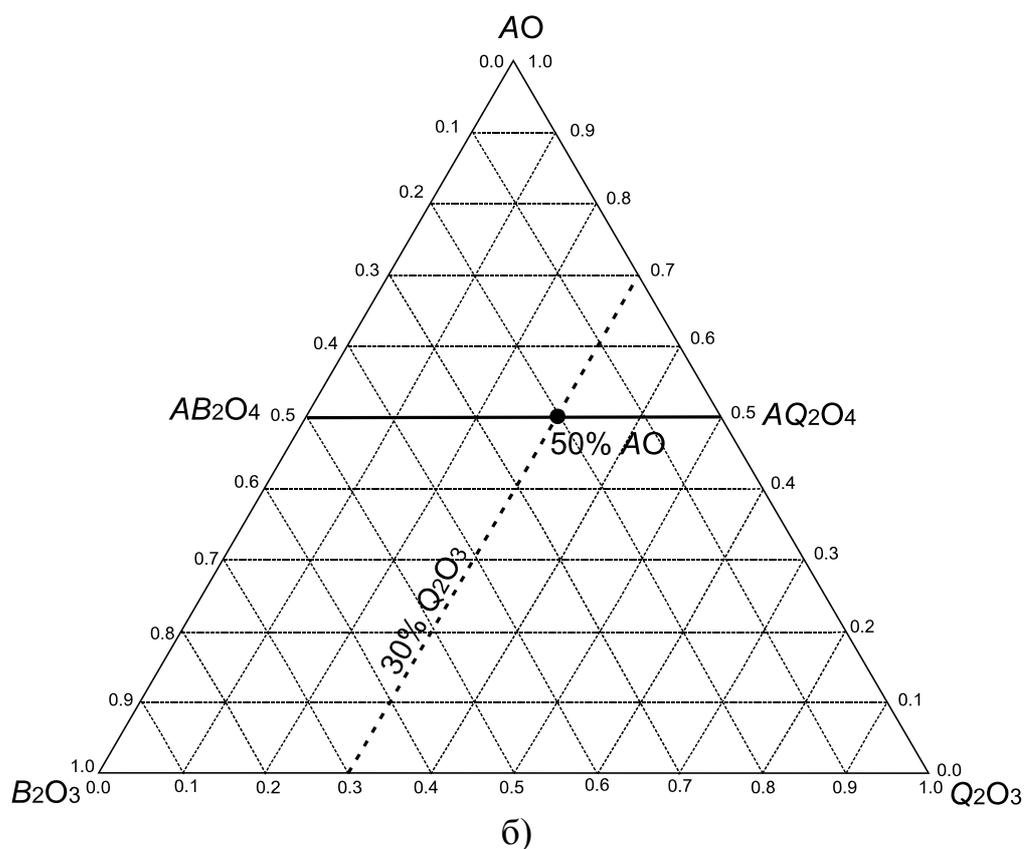
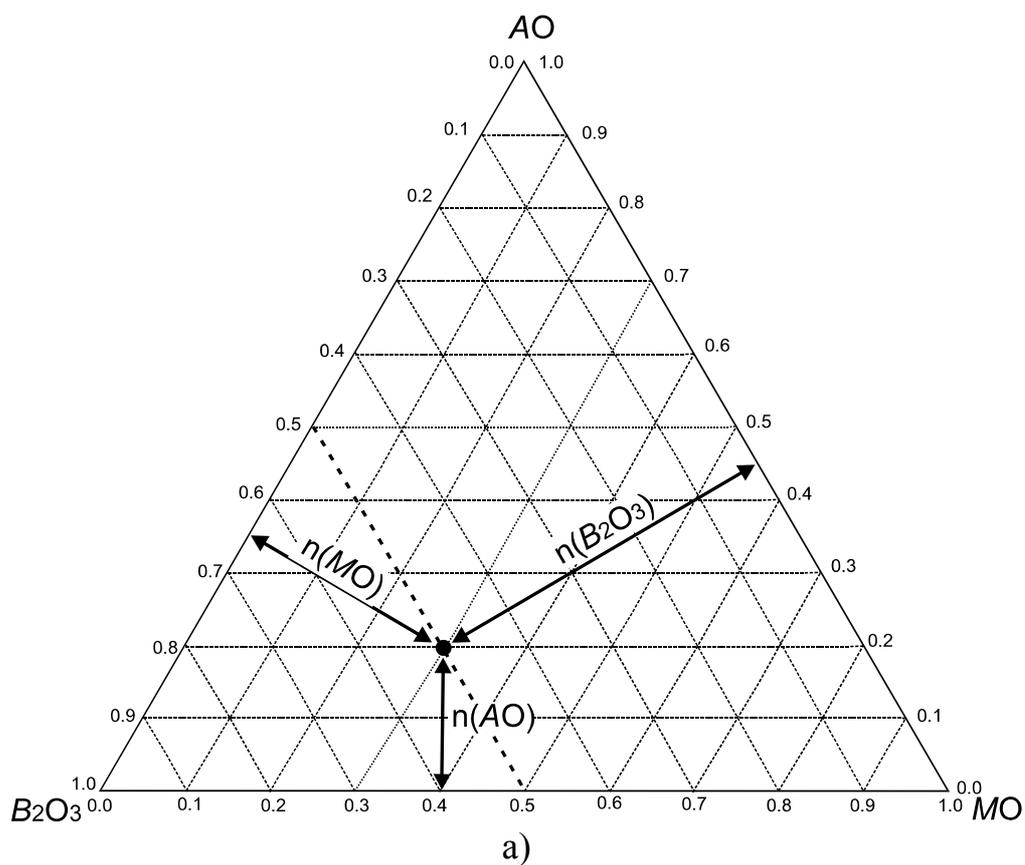


Рис. 6. Сечения фазовых диаграмм трехкомпонентных систем при определенных температуре и давлении и способы расчета мольных процентов составляющих оксидов (пояснения в тексте).

Пример сечения револьной фазовой диаграммы реальной системы $\text{Lu}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{CuO}$ при постоянных температуре и давлении (изобарно-изотермическое сечение) приведен на Рис. 7. Количество образующихся в системе соединений, строго говоря, не ограничено, однако сечение можно представить себе как совокупность простейших (не содержащих соединений внутри) треугольников. Сплошные линии соответствуют двухфазным равновесиям. В точках, расположенных внутри треугольников, в равновесии находятся три фазы, расположенные в их вершинах, как показано на примере верхнего правого треугольника $\text{Lu}_2\text{O}_3 - \text{Lu}_2\text{Cu}_2\text{O}_5 - \text{Lu}_2\text{BaCuO}_5$.

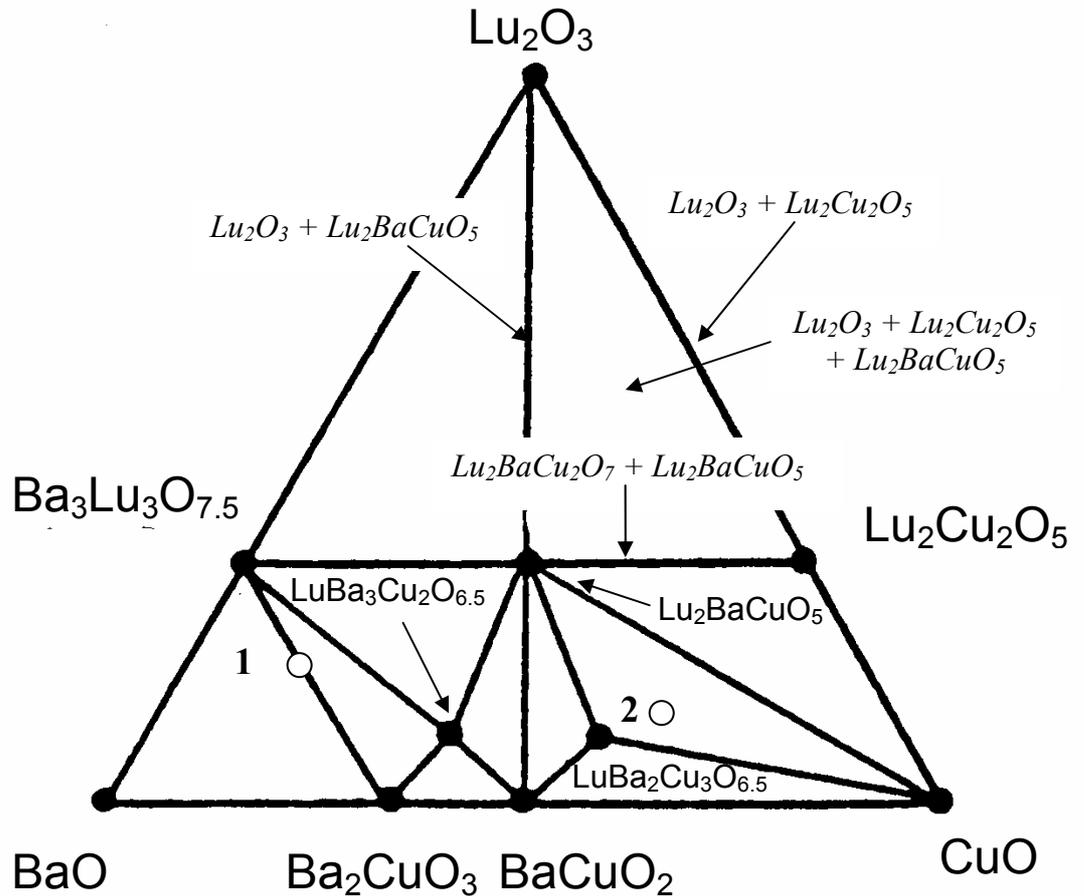


Рис. 7. Изобарно-изотермическое сечение фазовой диаграммы системы $\text{Lu}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{CuO}$ [2].

Соответственно, при обжиге образца состава, соответствующего точке **1**, в равновесных условиях будет получена смесь Ba_2CuO_3 и $\text{Ba}_3\text{Lu}_3\text{O}_{7.5}$, а при обжиге состава, соответствующего точке **2**, будет получена смесь $\text{LuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$, $\text{Lu}_2\text{BaCuO}_5$ и CuO .

 1. Рассчитайте равновесный фазовый состав образца брутто-состава 11.1% Lu_2O_3 , 44.4% CuO , остальное – BaO .

2. Перенесите Рис. 7 на кальку и обозначьте все области двух- и трехфазных равновесий, укажите, какие соединения сосуществуют при этом.

1.4. Этапы выполнения задачи

Выполнение задачи можно разделить на следующие этапы:

- выбор методов синтеза целевых продуктов;
- очистка или получение исходных веществ;
- получение реакционноспособных "предшественников" целевых продуктов;
- обжиг;
- характеристика полученных продуктов;
- написание отчета.

При выборе метода синтеза целевого продукта определяющую роль играют три фактора:

Во-первых, свойств входящих в его состав ионов металлов (в первую очередь амфотерность, высокая или низкая летучесть соединений при высоких температурах, растворимость простейших солей в воде и их

термическая устойчивость, способность к комплексообразованию и окислительно-восстановительные характеристики).

Во-вторых, имеющиеся в наличии исходные реактивы, содержащие искомые элементы, а также не содержащие их "вспомогательные" реагенты (например, индикаторы для титрования, оксалат аммония для совместного осаждения оксалатов и т.п.).

В-третьих, возможности имеющегося оборудования (мельниц, электропечей, иономеров и т.д.).

К исходным реактивам предъявляется целый ряд требований, которые подробно рассмотрены в следующем разделе. Если по чистоте, химическому составу и т.д. они не пригодны для проведения следующих этапов, необходимо очистить их или получить из них другие.

После этого проводится получение реакционноспособных "предшественников" целевых веществ. Чтобы реакция их получения протекала достаточно быстро, реагенты должны быть достаточно хорошо перемешаны. Наибольшая степень смешения реагентов достигается в жидкой (и газообразной) фазе, поэтому реакции в газах и жидкостях нередко проходят заметно быстрее, чем в твердой фазе³. Твердофазные реакции протекают медленнее прежде всего за счет того, что взаимодействие фактически проходит лишь в местах соприкосновения частиц реагентов. Чтобы ускорить этот процесс, смеси твердых веществ подвергают измельчению и тщательному перемешиванию. Этот процесс называется *механической гомогенизацией*.

Другая группа способов, позволяющих достигнуть высокой степени смешения в твердом веществе, состоит в получении промежуточных веществ (или исключительно тонких смесей, гораздо более гомогенных, чем при

³ Иногда удается подобрать легкоплавкое вещество (так называемый *флюс* или *минерализатор*), инертное к реагентам, в расплаве которого протекает реакция между твердыми веществами. Однако такие высокотемпературные расплавы часто очень агрессивны к большинству материалов тиглей (включая платину).

механической гомогенизации), содержащих в составе ионы всех металлов, входящих в состав конечного продукта, в заданном соотношении. Совокупность таких процессов носит название *химической гомогенизации*.

Именно с необходимостью гомогенизации связан этап получения "предшественников". Условно можно считать, что методы гомогенизации, используемые в данном практикуме, делятся на "сухие" – механические и "мокрые" – химические. В первом случае "предшественником" является смесь оксидов или карбонатов, подвергнутая механической обработке. Во втором случае "предшественники" образуются при совместном осаждении катионов или (реже) представляют собой смешанные кристаллы. Как правило, предполагается, что для синтеза конечного материала будет опробован один "сухой" и один "мокрый" способ.

После того, как исходные вещества получены, приступают к получению целевых оксидных материалов. Этот процесс, как правило, проходит в два этапа: получение "предшественников", проходящее при относительно низких температурах, и высокотемпературный обжиг. Смысл промежуточного этапа – получение максимально гомогенных, реакционноспособных смесей, использование которых позволяет снизить как время, так и температуру обжига. Основные принципы получения таких предшественников рассмотрены в разделе 2.1.

После того, как проведен завершающий этап синтеза – обжиг, приступают к анализу полученных продуктов. Для того, чтобы определить их фазовый состав, используется метод, основанный на рентгеновской дифракции – рентгенофазовый анализ (РФА), который подробно рассмотрен в разделе 2.4.2. Если получено чистое вещество, приступают к изучению его свойств. Если данные РФА показывают наличие примесей, то обжиг повторяют, а условия выбирают в зависимости от фазового состава полученных образцов. Например, если полученный образец брутто-состава MgCr_2O_4 после обжига при 950°C содержит смесь MgO , MgCr_2O_4 и Cr_2O_3 , очевидно, что реакция прошла не полностью, и обжиг того же образца

следует повторить либо при той же температуре, либо при более высокой. Однако, если образец брутто-состава $Mg_{0.9}Zn_{0.1}Cr_2O_4$ после обжига при $1200^\circ C$ содержит шпинель и примесь Cr_2O_3 , вероятно, температура обжига была выбрана слишком высокой и часть наиболее летучего оксида ZnO испарилась. Такой образец уже не пригоден для дальнейших исследований, а следующую порцию "предшественника" следует обжигать при (существенно) более низких температурах.

Схематично процесс выбора метода синтеза и проведения эксперимента показаны на схеме на стр. 23.

1.5. Выбор методов синтеза и исходных веществ

Чтобы правильно выбрать метод синтеза, необходимо ознакомиться с особенностями и вытекающими из них ограничениями способов механической и химической гомогенизации. Этот материал подробно изложен в разделах 2.2 – 2.3 и там же даны рекомендации по выбору конкретных методов. Хотя в общем случае выбор метода синтеза и исходных веществ взаимосвязаны, в рамках данного практикума почти все методы химической гомогенизации основаны на использовании строго определенных (имеющихся в наличии) исходных веществ, выбор которых иллюстрирует требования, сформулированные ниже.

Основные требования к **методу синтеза** сводятся к следующему:

1. Сохранение заданного соотношения ионов металла на всех этапах синтеза;
2. Минимальное количество и простота аппаратного оформления всех стадий синтеза;
3. Минимальная температура и длительность финальной стадии синтеза – обжига;
4. Получение целевого соединения в хорошо закристаллизованном виде.



В свою очередь, **исходные вещества** должны соответствовать требованиям:

- 1'. Доступность или простота синтеза;
- 2'. Относительное постоянство состава;
- 3'. Отсутствие трудноудаляемых побочных продуктов при синтезе целевого оксидного материала.

Поясним эти требования на модельном примере синтеза шпинели $Mg_{1-x}Zn_xCr_2O_4$. Промышленность выпускает довольно широкий спектр препаратов цинка, магния и хрома. Наиболее распространенными препаратами хрома являются его оксид Cr_2O_3 , хлорид $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, нитрат $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и двойной сульфат – хромокалиевые квасцы $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Ни один из них не пригоден для синтеза требуемой шпинели: оксид Cr_2O_3 формально может использоваться в "сухом" синтезе, но химически очень инертен, и для проведения синтеза потребуется температура выше $1200^\circ C$. В этих условиях ZnO заметно летуч, и нарушается требование **1**. Если нагревать кристаллогидраты хлорида и квасцов, то при проведении останутся нежелательные примеси, которые приведут к образованию неудаляемых побочных продуктов (гидролиз хлорида пройдет отнюдь не полностью, а квасцы содержат нелетучий калий), и нарушается требование **3'**. Достаточно легко и без побочных продуктов при нагревании разлагается нитрат $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, но при хранении этот кристаллогидрат, в зависимости от условий, легко выветривается или, наоборот, расплывается, т.е. не обладает постоянным составом – нарушается требование **2'**. В качестве исходных веществ следует использовать так называемые **весовые формы** – вещества, сохраняющие постоянный состав при длительном хранении. В противном случае приходится проводить химический анализ реагента (например, растворять навеску кристаллогидрата неопределенного состава и определять

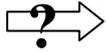
концентрацию ионов металла титрованием) и с учетом его результатов корректировать состав исходной смеси.

Из подходящих продажных препаратов магния и цинка весовой формой является только ZnO, но вводить оксид в реакцию с соединениями других химических классов нецелесообразно. Оксид магния при хранении поглощает из воздуха кислотные примеси и пары воды. Нитраты этих металлов гигроскопичны (т.е. содержание в них воды превышает формульное), а кристаллогидраты сульфатов, напротив, очень легко выветриваются (т.е. содержат воды меньше, чем следует из химической формулы). Поэтому удобные для работы исходные вещества, обладающие постоянством состава, не содержащие нелетучих примесей и достаточно реакционноспособные, приходится синтезировать.

Часто в качестве таких веществ целесообразно использовать двойные сульфаты, которые сравнительно мало растворимы в воде, легко кристаллизуются из охлажденных растворов и приблизительно в течение месяца хранятся в закрытой таре, практически не изменяя состава. В настоящем практикуме используются двойные сульфаты многозарядных катионов и аммония (поскольку они разлагаются без остатка нежелательных примесей).

Двойные сульфаты трехвалентных металлов носят названия квасцов, их общая формула $RM(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, где R – крупный однозарядный катион (K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , NH_4^+), а M – относительно некрупный трехзарядный ион (Al^{3+} , Ga^{3+} , Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Rh^{3+}). Кристаллическая структура квасцов (Рис. 8, а) содержит октаэдрические ионы $[R(H_2O)_6]^+$ и $[M(H_2O)_6]^{3+}$, которые водородными мостиками связаны с ионами SO_4^{2-} .

Двойные сульфаты двухвалентных металлов носят название шенитов и характеризуются общей формулой $R_2A(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (структура приведена на Рис. 8, б). В качестве R могут выступать катионы, перечисленные выше, в качестве A – ионы Mg^{2+} , V^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} .



Можно ли получить шпинель MgV_2O_4 прокаливанием на воздухе шенита $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и квасцов $NH_4V(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$?

Ответ. Нет, поскольку соединения трехвалентного ванадия легко окисляются при нагревании на воздухе, но реакцию можно провести в токе инертного газа, например, аргона, с небольшой примесью водорода.

Получение и тех, и других двойных сульфатов проводится совместной кристаллизацией из растворов сульфатов соответствующих металлов и (в нашем случае) сульфата аммония. Примеры расчета и конкретных методик приведены в следующих разделах.

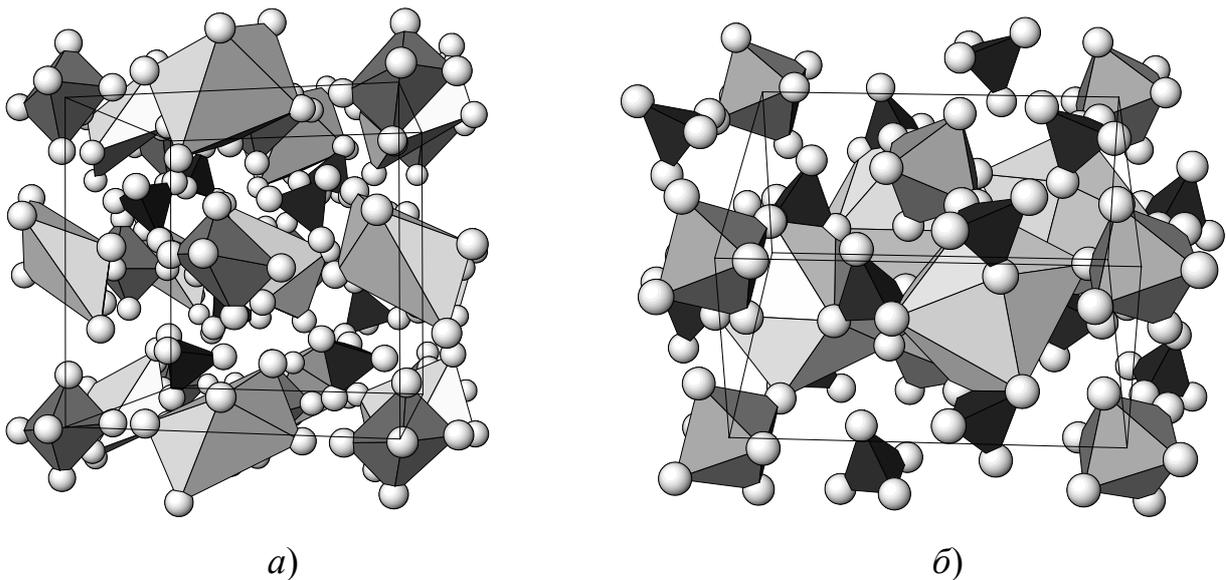


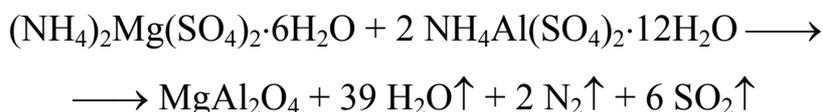
Рис. 8. Кристаллическая структура квасцов (на примере $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, *a*) и шенитов (на примере минерала пикромерита $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, *б*). Тетраэдры SO_4^{2-} показаны черным, октаэдры $Mg(H_2O)_6^{2+}$ и $Al(H_2O)_6^{3+}$ – темно-серым цветом; октаэдры $K(H_2O)_6^+$ в структуре квасцов и восьмивершинники KO_8 в структуре пикромерита показаны светло-серым цветом.

В ряде случаев выветривание кристаллогидратов сульфатов сопровождается окислительно-восстановительными реакциями. Например, железный купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при хранении частично окисляется до основного сульфата Fe^{III} ; при растворении такого препарата в воде образуется желтый раствор и обильная муть $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Частично разложившийся реактив растворяют поэтому в 20% серной кислоте и добавляют избыток металлического железа, который восстанавливает Fe^{III} до Fe^{II} . Раствор охлаждают и смешивают с примерно 50%-м избытком насыщенного при 50°C раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. При охлаждении до 0°C выпадают светло-зеленые кристаллы шенита $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, который носит тривиальное название соли Мора. Синтез ее из металлического железа см. в [3].

1.6. Расчет составов и навесок

В рамках задач данного практикума необходимо получить 5 – 10 г конечного вещества. Этого количества достаточно для проведения всех необходимых анализов и измерений. Часть взятой навески неизбежно потеряется в процессе синтеза при выполнении операций фильтрования, перетирания, анализа и т.д. Поэтому следует рассчитывать количества исходных веществ приблизительно с 20% избытком.

При расчете составов смесей исходных веществ следует написать суммарную реакцию. Например, необходимо получить 2 г MgAl_2O_4 , исходя из $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Суммарная схема реакции при прокаливании смеси на воздухе имеет вид



Поскольку навеска рассчитывается с 20%-ным избытком, берем $2 \times 1.2 = 2.4$ г MgAl_2O_4 , что составит = 0.0169 моль (молярная масса MgAl_2O_4 составляет 142.3 г/моль). Соответственно, необходимо взять 0.0169 моль шенита $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $2 \cdot 0.0169 = 0.0338$ моль квасцов

$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Учитывая молярные массы кристаллогидратов (340.3 г/моль для шенита и 451 г/моль для квасцов), получим, что необходимо взять $0.0169 \cdot 142.3 = 2.405$ г $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $0.0338 \cdot 451 = 15.311$ г $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Заметим, что принципиально не существенно, с помощью каких химических превращений из этих кристаллогидратов будет получена желаемая шпинель. Масса полученной шпинели и требуемые количества исходных кристаллогидратов не изменятся, если вместо совместного прокаливания их растворят в горячей воде, путем добавления гидрокарбоната натрия осадят смесь основных карбонатов и прокалят полученный осадок. Тем не менее, для каждого процесса следует написать уравнение реакции. Во-первых, для многостадийных процессов желательно оценить выход на каждой стадии, во-вторых, необходимо знать характер побочных продуктов. Например, если предполагается прокалывать смесь нитратов, то в процессе реакции выделится значительное количество агрессивного окислителя – NO_2 . Такой процесс нельзя проводить, например, в печи с открытыми нагревателями из металлической спирали, которая постепенно разрушится в окислительной атмосфере.

Глава 2. Выполнение задачи

2.1. Техника безопасности при работе в лаборатории

2.1.1. Работа с газовыми горелками и стеклом

Работа с газовыми горелками. Все работы с газовыми горелками проводятся вдали от горючих жидкостей и приборов, на выходе из которых выделяются горючие газы (например, водород).

Работа с газовыми горелками Теклю. Убедитесь, что горелка надежно присоединена шлангом к газовому крану на стойке. Откройте газовый кран на стойке. Зажгите спичку, поднесите к горелке и, открывая винтом на горелке подачу газа, подожгите газ. Возможно, что подача газа на горелке открыта, тогда поджигайте газ на горелке после открывания газового крана на стойке. Пламя должно быть синевато-фиолетовым. Если пламя коптящее, то его регулируют подачей воздуха (диск на горелке). При проскоке пламени горелки к ее основанию, а также при отрыве пламени немедленно закройте газовый кран на стойке и сообщите сотруднику практикума. Следите за тем, чтобы шланги не были перекручены и пережаты посторонними предметами.

Студентам категорически запрещается оставлять без надзора горящие газовые горелки на своих лабораторных столах.

Работа с воздушно-метановой горелкой. Открыть краны “воздух” и ”газ” на стойке при закрытых кранах на самой горелке. Незначительно открыть кран ”газ” на горелке, поджечь пламя. Открыванием крана “воздух” на горелке регулируется яркость пламени. Остановка работы: закрыть краны на горелке – сначала “воздух”, а потом “газ”. Затем закрыть уже краны на стойке.

Работа со стеклом. Оплавление стеклянной палочки, изготовление стеклянных капилляров проводятся на воздушно-метановой горелке,

сгибание стеклянных трубочек осуществляется на обычной горелке Теклю с использованием насадки “ласточкин хвост”.

Резка тонких (диаметром менее 8 мм) трубочек и палочек. Надевайте очки! Напильником сделайте надпил по всему периметру. Обернув трубочку (палочку) полотенцем в обе стороны от надпила легким натягиванием в обе стороны произведите разрыв трубочки (палочки) на две части.

Сборка деталей приборов из стекла. Во избежание порезов рук при соединении стеклянных деталей резиновыми трубками следует обернуть соединяемые стеклянные части полотенцем.

При вдевании стеклянной трубки (или конца воронки) в отверстие резиновой пробки надо взяться за трубку одной рукой как можно ближе к концу трубки и плавным вращением вводить трубку в отверстие пробки. Рекомендуется обмотать полотенцем другую руку, которая держит пробку.

Сборка приборов и работе с ними. Студент начинает работать с прибором только после проверки правильности сборки преподавателем и с его разрешения. *Необходимо помнить, что любой прибор, в котором проводится нагревание веществ с высоким давлением пара или проводится синтез в токе газа, обязан иметь выход на атмосферу.*

Фильтрование. При фильтровании на воронке Бюхнера (под уменьшенным давлением на водоструйном насосе) студент обязательно надевает защитные очки.

2.1.2. Меры предосторожности при работе

1. Все опыты с токсичными, летучими веществами производить только под тягой.
2. Опыт с горючими веществами необходимо проводить вдали от огня.

3. При нагревании растворов в пробирке следует держать ее так, чтобы отверстие было направлено в сторону от работающих соседей.
4. Не наклонять лицо над нагреваемой жидкостью или спекаемыми веществами.
5. При определении запаха следует легким движением руки направить струю воздуха к себе и осторожно вдохнуть.
6. При работе с такими осушителями, как пентаоксид фосфора, твердая щелочь, обязательно надевайте очки. Брать щелочь, пентаоксид фосфора разрешается только шпателем, при этом необходимо надеть защитные латексные перчатки.
7. При разбавлении концентрированной серной кислоты, а также других кислот, необходимо вливать кислоту в воду.
8. Запрещается работать с веществами без этикеток.
9. Категорически запрещается принимать пищу в практикуме.
10. Каждый работает только на своем месте и занимается только своим делом.

2.1.3. Оказание первой помощи

1. При попадании на кожу рук и лица концентрированных кислот (серной, азотной и т.д.) следует немедленно промыть обожженное место сильной струей воды в течение 3-5 минут, затем обработать его 2-3%-ным раствором бикарбоната натрия, после чего протереть или наложить повязку из ваты, смоченной спиртовым раствором танина или 3%-м раствором перманганата калия. При сильных ожогах после оказания первой помощи немедленно направить пострадавшего к врачу. При попадании растворов кислот на одежду лучше нейтрализовать их растворами аммиака (5–10%).
2. При ожоге кожи растворами щелочей необходимо тщательно промыть обожженный участок кожи сильной струей воды до тех пор, пока кожа

не перестанет быть скользкой на ощупь, после чего протереть или наложить повязку из спиртового раствора танина или 3%-го раствора перманганата калия. При сильных ожогах после оказания первой помощи обратиться немедленно к врачу.

3. При попадании брызг растворов в глаза немедленно промыть глаз большим количеством воды комнатной температуры, в случае, если раствор был щелочным, то необходимо промыть глаз 3%-ным водным раствором борной кислоты, а если раствор был кислым – 3%-ным водным раствором гидрокарбоната натрия. При сильных ожогах после оказания первой помощи обратиться немедленно к врачу.
4. При термическом ожоге кожи необходимо наложить повязку, пропитанную спиртовым раствором танина, а затем повязку с мазью от ожогов. Можно пользоваться повязкой с синтомициновой эмульсией, средствами "Спасатель", "Пантенол", "Винилин" (бальзам Шостаковского).
5. При попадании на кожу перманганата калия необходимо промыть пораженное место сильной струей воды, а затем протереть ватным тампоном, смоченным 3%-ным раствором пероксида водорода и щавелевой кислоты.

2.2. Методы очистки и синтеза исходных веществ

2.2.1. Перекристаллизация

Перекристаллизация применяется в двух основных случаях. Во-первых, многие кристаллогидраты при длительном хранении выветриваются (или, наоборот, расплываются), и их точный состав неизвестен. При перекристаллизации из раствора выделяются кристаллогидраты

стехиометрического состава. Во-вторых, перекристаллизации подвергают препараты, содержащие примеси.

Следует иметь в виду, что некоторые кристаллогидраты выделить таким способом весьма затруднительно. Во-первых, это относится к кристаллогидратам, плавящимся без разложения (это наблюдается для очень хорошо растворимых в воде солей, например, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Если упаривать достаточно концентрированный раствор при температуре выше, чем точка плавления кристаллогидрата, можно "проскочить" состав раствора, соответствующий кристаллогидрату, и при охлаждении выпадет смесь кристаллов с разным числом гидратной воды. Во-вторых, трудно выделить и сохранить стехиометрические кристаллогидраты, расплывающиеся на воздухе. К таким относятся некоторые нитраты, а также кристаллогидраты галогенидов кальция и лития.

Перед рассмотрением процесса перекристаллизации введем несколько понятий. **Насыщенным** при данной температуре является раствор, находящийся в равновесии с твердой солью, а также любой раствор такой концентрации. Добавление к нему твердой соли не вызовет ее растворения. **Ненасыщенным** является раствор с концентрацией меньшей, чем концентрация насыщенного раствора. Если к нему добавить твердую соль, по крайней мере часть ее растворится. Наконец, косвенным путем можно получить растворы, в которых концентрация растворенного вещества выше, чем в насыщенном растворе. Такой раствор называется **пересыщенным**. Подобное состояние неустойчиво. Если к пересыщенному раствору добавить буквально один-два кристаллика растворенного вещества, мельчайшие кусочки стекла и т.п., они сыграют роль центров кристаллизации и начнется интенсивное выпадение кристаллов из раствора – до тех пор, пока концентрация его не станет равной концентрации насыщенного раствора. (Иногда для снятия пересыщения достаточно встряхнуть стакан с раствором.) Очень легко образует пересыщенные растворы тиосульфат натрия, несколько хуже – сульфат меди, фосфат магния-аммония, хлорид и бромид свинца, некоторые квасцы.

Принцип перекристаллизации состоит в получении насыщенного при высокой температуре раствора данного вещества. С понижением температуры растворимость большинства веществ уменьшается, поэтому при охлаждении горячего насыщенного раствора часть вещества (нередко очень большая) будет выделяться из раствора в виде, как правило, хорошо оформленных кристаллов. Если раствор охлаждать медленно, выпадают крупные кристаллы, если быстро – мелкие.

Растворимостью (иногда – максимальной растворимостью) вещества при данной температуре в данном растворителе называют концентрацию насыщенного раствора. Как правило, ее выражают в граммах безводного вещества на 100 г или 100 мл растворителя (для воды эти величины совпадают). Встречается и другой способ выражения растворимости – в г на 100 г раствора. *Поэтому при работе со справочной литературой следует обратить внимание на то, каким способом выражена растворимость.* Эти способы выражения связаны с тем, что многие кристаллогидраты разлагаются при температурах заметно более низких, чем температура кипения воды или насыщенного раствора. С другой стороны, концентрация насыщенного раствора может быть заметно выше соотношения растворенное вещество – растворитель в кристаллогидрате. (Например, раствор, полученный при плавлении кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, можно упарить при 100°C по крайней мере вдвое до того, как будет превышен предел растворимости и начнется кристаллизация безводного $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.) Поэтому при расчете навесок кристаллогидратов и объема воды для получения насыщенных растворов следует помнить, что часть воды вносится в систему вместе с кристаллогидратом.

Для облегчения расчета полезно выразить растворимость в виде мольного соотношения между растворенным веществом и растворителем. Пусть необходимо получить насыщенный при 100°C раствор сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Рассчитаем, сколько необходимо взять кристаллогидрата, исходя из 100 мл (что эквивалентно 100 г) воды.

Растворимость безводного вещества составляет 47.1 г/100 г *раствора*. Это значит, что на 100 г – 47.1 г = 52.9 г (2.94 моль) воды приходится 47.1 г = 0.138 моль *безводного* сульфата алюминия (молярная масса воды – 18 г/моль, сульфата алюминия – 342 г/моль). Соответственно, для насыщенного раствора

$$n/N = 0.138/2.94 = 0.047 \text{ (при } 100^\circ\text{C)},$$

где n – количество молей растворенного вещества (в нашем случае сульфата алюминия), N – количество молей растворителя (в нашем случае воды).

Рассчитаем теперь, сколько моль кристаллогидрата $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ необходимо взять. Пусть эта величина равна n , тогда количество моль воды, по условию задачи, составит $5.56 + 18 \cdot n$ (100 г воды = 5.56 моль, а кристаллогидрат содержит воду!). Соответственно,

$$\frac{n}{5.56 + 18 \cdot n} = 0.047,$$

откуда $n = 1.695$ моль, что соответствует 1129 г $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (молярная масса кристаллогидрата – 666 г/моль).

Рассчитаем теперь, какое количество кристаллогидрата выпадет при охлаждении полученного раствора до 20°C (растворимость 26.6 г). Выражаем растворимость в мольных отношениях:

$$n/N = (26.6:342)/(100 - 26.6):18 = 0.0191 \text{ (при } 20^\circ\text{C)}.$$

Составляем пропорцию. Насыщенный при 100°C раствор содержит 1.695 моль сульфата алюминия и $1.695 \cdot 18 + 5.56 = 36.07$ моль воды. Если выпадет в осадок x моль кристаллогидрата, то в растворе останется $1.695 - x$ моль растворенного вещества и $10.04 - 18 \cdot x$ моль воды, т.е.

$$\frac{1.695 - x}{36.07 - 18 \cdot x} = 0.0191,$$

откуда $x = 1.535$ моль и в осадок выпадет приблизительно 1022 г $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. При этом в растворе останется 0.160 моль (9.4%) сульфата алюминия. Это *теоретический процент потерь при перекристаллизации*. Практически он оказывается еще выше – часть вещества будет потеряна при перенесении вещества из одной посуды в другую, промывании и т.п. Потери можно уменьшить, охлаждая раствор не до комнатной температуры, а, например, до 0°C . Это достигается применением специальных охлаждающих смесей. Например, при смешении льда и поваренной соли можно получить рассол с температурой $-5 \dots -10^\circ\text{C}$, а при использовании роданида аммония -15°C и ниже. Существуют и специальные охлаждающие смеси с использованием неводных растворителей, например, твердый CO_2 ("сухой лед") – ацетон (ниже -40°C). Если охладить раствор, в котором проводится перекристаллизация, сначала до комнатной температуры, а затем поставить в охлаждающую смесь (*почему не сразу?*), из него выделится дополнительное количество кристаллов растворенного вещества.

Перекристаллизация в таком варианте неприменима, если растворимость вещества почти не меняется или уменьшается с ростом температуры. В этом случае раствор, очищенный от механических примесей, упаривают на водяной бане в сильном токе воздуха.

Если вещество легко образует пересыщенные растворы, потери при перекристаллизации могут многократно превысить теоретические или выпадение кристаллов вообще не будет наблюдаться в течение длительного времени. Неустойчивое термодинамически, но устойчивое кинетически (называемое *метастабильным*) состояние пересыщенного раствора можно "разрушить", вводя в раствор различные центры кристаллизации. В качестве "затравок" можно использовать мелкие (желательно растертые в порошок) кристаллы *чистого* растворенного вещества. Если их нет, обычно

кристаллизацию ускоряют, осторожно протирая стеклянной палочкой по стенкам и дну стакана. Образующиеся при этом мельчайшие кусочки стекла и шероховатости на поверхности стакана становятся центрами кристаллизации. Этот метод особенно продуктивен при выделении из растворов трудно кристаллизующихся органических веществ, а также фосфата магния – аммония, хлорида свинца и т.д.

Иногда пересыщение удается снять, добавляя к водному раствору органический растворитель (например, спирт), который хорошо смешивается с водой, но не растворяет соль, находящуюся в водном растворе. Этот процесс иногда называют **высаливанием**. Чаще высаливанием называют обратный процесс: смесь двух жидкостей, хорошо растворимых друг в друге, расслаивается при добавлении твердой соли, хорошо растворимой в одной и нерастворимой в другой. Например, водный раствор этанола расслаивается при добавлении большого количества хлорида натрия, а смесь воды и ацетона расслаивается при добавлении твердого хлорида кальция.



Рассчитайте процент потерь при перекристаллизации сульфата алюминия, если исходный раствор был охлажден до 0°C (растворимость $23.8 \text{ г} / 100 \text{ г р-а}$).

Ответ. 7.7%.

Если перекристаллизацию проводят только для получения стехиометрического кристаллогидрата или вещество очищают от нерастворимых примесей, оставшийся раствор (называемый **маточным раствором**) не содержит никаких других растворенных веществ, и его упариванием можно существенно (до 2% и меньше) уменьшить потери. Чаще перекристаллизацию применяют для очистки веществ от растворимых примесей. Если такой примеси немного, то при охлаждении ее предел растворимости не достигается, и она целиком остается в маточном растворе, который после перекристаллизации приходится отбрасывать.

Таким образом заведомо не удастся освободиться от примеси, которая кристаллизуется так же, как и основное вещество. Например, квасцы $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ обладают сходной растворимостью и легко образуют смешанные кристаллы. При охлаждении раствора, содержащего в основном $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ и немного $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2$, выпадающие кристаллы квасцов будут захватывать из раствора и Cr^{3+} (что легко заметить по их серой окраске; чистые алюмоаммонийные квасцы бесцветны). Соотношения количеств хрома и алюминия в растворе и осадке отличаются и связаны довольно сложной зависимостью. Очевидно, что они будут меняться и непосредственно в процессе выпадения кристаллов.

На практике обычно стоит задача получения определенного количества перекристаллизованного препарата. Расчеты можно провести различными способами, но проще всего рассчитать потери при перекристаллизации, а затем необходимое количество исходного препарата и растворителя. Как указывалось ранее, расчеты проводятся с 20%-ным избытком. Пусть необходимо получить 20 г чистого перекристаллизованного сульфата алюминия. Потери при перекристаллизации от 100°C до 0°C составят 36.1%, т.е необходимо взять $20 \text{ г} : (100 - 36.1)\% \cdot 120\% = 37.7 \approx 40 \text{ г}$ исходного кристаллогидрата. Составив пропорцию, несложно рассчитать, сколько следует взять обоих компонентов.

Перекристаллизацию проводят по следующей схеме:

1. Основываясь на данных по растворимости, рассчитывают теоретический процент потерь при перекристаллизации, на основании этого – необходимую навеску вещества и объем воды. Необходимо взять приблизительно 20% избыток вещества и растворителя по отношению к необходимому.

2. Растворяют вещество при нагревании и фильтрованием отделяют горячий насыщенный раствор на воронке для горячего фильтрования. *Следует заранее подготовить прибор для горячего фильтрования (залить воду в рубашку воронки, разогреть ее до кипения, подготовить фильтр, смочить его водой для хорошего прилегания к воронке) и чистый стакан*

того же или несколько большего объема по сравнению с тем, в котором готовили исходный раствор.

3. Охлаждают полученный маточный раствор сначала до комнатной температуры, а затем до 0°C в охлаждающей смеси.

4. Выпавшие кристаллы переносят на стеклянный фильтр и промывают холодным маточным раствором (если вещество плохо растворяется в воде, можно дополнительно промыть его *холодной* дистиллированной водой).

5. В зависимости от свойств перекристаллизуемого вещества, его высушивают на воздухе, между листами фильтровальной бумаги или на стеклянном фильтре при постоянном пропускании воздуха (если оно легко окисляется – при пропускании азота, углекислого газа и т.п.) в течение 10 – 15 минут (*приемная колба при этом должна быть пустой!*). ***Всю работу с аппаратурой, находящейся под уменьшенным или повышенным давлением, необходимо обязательно проводить в защитной маске и перчатках!***

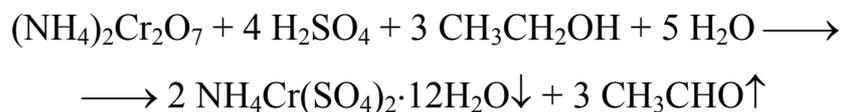
6. Взвешивают полученное вещество, рассчитывают процент потерь по отношению к массе взятого вещества и с учетом растворимости вещества в воде при 0°C.

2.2.2. Синтез

В качестве примеров синтеза приведем методики получения хромоаммониевых квасцов и магнийаммониевого шенита. **Хромоаммонийные квасцы** получают по окислительно-восстановительной реакции между доступным продажным препаратом хрома – дихроматом аммония и часто используемым в неорганическом синтезе восстановителем – этанолом. Выбор в качестве исходного соединения дихромата аммония объясняется тем, что аммоний и хром в этом соединении находятся в той же

пропорции, что и в продукте – хромоаммонийных квасцах ⁴. Реакцию проводят в разбавленной (≈40%) серной кислоте.

Реакция между дихроматом аммония и этанолом при умеренно низких температурах протекает в основном по уравнению



с образованием летучего уксусного альдегида, легко уходящего из сферы реакции. В концентрированных растворах на сильном холоду часть уксусного альдегида окисляется до уксусной кислоты. Пары как альдегида, так и кислоты обладают резким запахом и сильным раздражающим действием, поэтому процесс проводят под тягой. При расчете количества спирта используют приблизительно 100% избыток.

Рассчитаем, какие количества серной кислоты и воды необходимо взять для приготовления 100 мл 40% раствора серной кислоты. По таблице (см. [3]) находим, что плотность такого раствора составляет 1.307 г/мл, т.е. 100 мл раствора соответствуют ≈131 г, из которых на долю воды приходится 60%·131 ≈ 79 г (79 мл), серной кислоты – 52 г. Плотность 96% серной кислоты (продажный реактив) составляет 1.84 г/мл. Соответственно, серной кислоты необходимо взять 52 г : 96% : 1.84 г/мл = 30 мл (небольшим количеством воды, находящимся в серной кислоте, можно пренебречь).

Если имеется, например, 50% раствор серной кислоты (плотность 1.40 г/мл), то сначала рассчитываем, в каком объеме содержится 52 г серной кислоты: 52 г : 50% : 1.40 г/мл ≈ 75 мл. Масса этого раствора составит 104 г. Значит, воды необходимо взять 131 – 104 = 27 г ≡ 27 мл.

⁴ Кроме того, скорость замены лигандов в комплексных соединениях Cr^{III} очень низка. Поэтому для получения определенного типа комплексного соединения Cr^{III} (в данном случае – Cr(OH)₂)₆³⁺) используют окислительно-восстановительные реакции типа Cr^{VI} → Cr^{III} и Cr^{II} → Cr^{III}.

В 100 мл 40% серной кислоты содержится 0.53 моль этого вещества, что может прореагировать с $0.53 : 4 \approx 0.13$ моль дихромата аммония (см. реакцию). С учетом того, что серную кислоту лучше взять в 20% избытке, количество дихромата аммония, которое следует ввести в реакцию, составляет $0.13 : 120\% = 0.11$ моль ≈ 28 г (молярная масса дихромата аммония 252 г/моль).

На 0.11 моль дихромата аммония необходимо взять $3 \cdot 0.11 \cdot 200\% = 0.66$ моль спирта, что составит 33 г. Плотность спирта составляет примерно 0.8 г/мл, т.е. для реакции нужно примерно 42 – 45 мл спирта.

После того, как реакция завершилась, в растворе остается незначительное количество серной кислоты, влиянием которого на растворимость квасцов можно пренебречь (реально она несколько понизится) и около 20 мл спирта, который также растворяет квасцы. Исходный раствор содержал 79 г (4.4 моль) воды, при этом в результате реакции выделяется еще 0.77 моль. В результате раствор содержит 0.22 моль $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2$, 5.2 моль воды и примерно 0.3 моль спирта. Предположим, что растворимость квасцов в спирте и воде близка, но весь спирт остается в маточном растворе. Тогда система содержит 0.22 моль растворенного вещества и 5.5 моль смеси растворителей. Растворимость хромоаммонийных квасцов в воде при 0°C составляет 2.1 г на 100 г воды, т.е. мольная пропорция составляет $(2.1/262):(100/18) = 0.0008:5.56 = 0.000144$. Составляем пропорцию, как указано выше:

$$\frac{n}{N} = \frac{0.22 - x}{5.5 - 12 \cdot x} = 0.000144.$$

Это уравнение можно решить, но легко заметить, что количество растворителя в системе равно 5.5 моль, что практически эквивалентно 100 мл воды. Поэтому можно считать, что в растворе останется приблизительно 2.1 г соли, т.е. в осадок выпадет около 0.21 моль квасцов (более точно оценивать

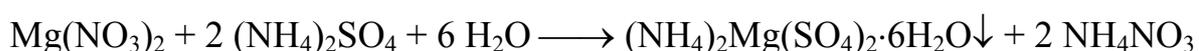
выход вряд ли целесообразно, поскольку трудно учесть влияние спирта на растворимость). Это составит ≈ 100 г $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Синтез (*все операции проводятся под тягой!*). Сначала готовят 40% раствор серной кислоты в воде. Концентрированная серная кислота очень энергично, с сильным разогревом взаимодействует с водой. Поэтому *нельзя разбавлять концентрированную серную кислоту водой: смесь легко может закипеть и разбрызгаться*. Отмеренную в цилиндр (*Осторожно! Едкая жидкость! Надеть защитную маску и перчатки!*) серную кислоту тонкой струей вливают *при постоянном перемешивании* в стакан с водой. К теплomu раствору также при постоянном перемешивании мелкими порциями добавляют растертый (*Осторожно! Токсичный аэрозоль!*) дихромат аммония. Полученный сернокислый раствор ставят *под тягой* в баню с охлаждающей смесью и *по каплям* (*Внимание! Энергичная реакция с выделением едких паров!*) при постоянном перемешивании добавляют рассчитанное количество спирта. *Необходимо тщательно следить, чтобы температура в реакционной среде не поднималась выше 40 °С*. При более высоких температурах в растворе образуются ионы сложного состава, например $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)]^+$, окрашенные в зеленый цвет. Поскольку кристаллическая структура квасцов содержит фиолетовые октаэдрические ионы $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, очевидно, что из зеленых растворов кристаллы квасцов выпадать не будут. После завершения реакции охлаждающую смесь меняют и кристаллизуют образовавшиеся квасцы при 0... –5 °С.

Выпавшие кристаллы вместе с частью маточного раствора переносят на стеклянный фильтр, присоединенный к колбе Бунзена, включают водоструйный насос, *плавно* закрывают кран впуска воздуха и промывают сначала маточным раствором, *холодным* 10% раствором серной кислоты и затем 3 – 5 мл холодной воды. Полученный препарат высушивают сначала на стеклянном фильтре в токе воздуха (*при выключении водоструйного насоса сначала осторожно открывают кран впуска воздуха, а затем закрывают водяной кран!*), а потом в чашке Петри между листами фильтровальной

бумаги. Как правило, препарат высыхает приблизительно через сутки. Рассчитывают выход от теоретического (без учета потерь, связанных с растворимостью при 0°C) и от методики (с учетом этих потерь).

Магнийаммониевый шенит можно получить из нитрата магния (формульный состав кристаллогидрата $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, но на практике он весьма непостоянен) и сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (весовая форма). Расчеты проводят в соответствии с уравнением реакции



При расчетах необходимо учитывать, что маточный раствор содержит значительное количество нитрата аммония, который может загрязнить выпадающие кристаллы шенита. Поэтому необходимо, чтобы охлажденный до 0°C раствор оказался немного ненасыщенным (90% от растворимости) по отношению к NH_4NO_3 .

⇒ Можно получить чистые (не загрязненные нитратом аммония) кристаллы магнийаммониевого шенита, если слить насыщенные при 50°C растворы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$? Ответ подтвердите расчетом.

2.3. Методы синтеза целевых продуктов

2.3.1. Механическая гомогенизация

Чтобы реакция шла быстро, реагенты должны быть достаточно хорошо перемешаны. Наибольшая степень смешения реагентов достигается в жидкой (и газообразной) фазе, поэтому реакции в газах и жидкостях нередко

проходят заметно быстрее, чем в твердой фазе⁵. Твердофазные реакции протекают медленнее прежде всего за счет того, что взаимодействие фактически проходит лишь в местах соприкосновения частиц реагентов. Чтобы ускорить этот процесс, смеси твердых веществ подвергают измельчению и тщательному перемешиванию. Этот процесс называется *механической гомогенизацией*. Простейшим ее вариантом является помол смеси веществ в ступке. Для получения более однородных смесей используются специальные устройства – мельницы. Смесь порошков реагентов помещается в барабан из очень твердого материала, например, агата, вместе с несколькими шариками из того же материала и большим количеством инертной жидкости (спирта, гексана и т.п.). Чашку плотно закрывают и помещают в центрифугу, которая вращается со скоростью 2000–5000 об/мин. При этом под ударами шариков реагенты измельчаются до частиц микронных размеров ($<10^{-6}$ м). Жидкая среда, за счет снижения свободной энергии поверхности твердых тел, сильно облегчает измельчение; за счет перемешивания системы шариками резко возрастает и степень гомогенности механической смеси. Кроме того, кристаллическая структура полученных частиц содержит очень много дефектов, что сильно увеличивает их реакционную способность. Совокупность этих воздействий носит название *механической активации*. Время помола, в зависимости от количества и химической природы исходных реагентов, может варьироваться от нескольких минут до нескольких суток. После удаления растворителя полученный очень тонкий гомогенный порошок подвергают обжигу. В случае реакций, протекающих особенно медленно, цикл помол – обжиг – помол приходится повторять несколько раз.

⁵ Иногда удается подобрать легкоплавкое вещество (так называемый *флюс* или *минерализатор*), инертное к реагентам, в расплаве которого протекает реакция между твердыми веществами. Однако такие высокотемпературные расплавы часто очень агрессивны к большинству материалов тиглей (включая платину).

При проведении помола нередко происходят различные, иногда совсем неожиданные, химические процессы, в частности, окислительно-восстановительные. Например, при помоле в органических жидкостях, даже углеводородах, оксиды Fe_2O_3 и тем более MnO_2 могут частично восстанавливаться до производных низших степеней окисления. Однако, при обжиге продуктов помола на воздухе исходная степень окисления восстанавливается.

Прокаливание механически активированных смесей может, особенно на первых этапах, приводить и к образованию неустойчивых промежуточных продуктов, часть из которых может быть выделена в чистом виде только при синтезе из механически активированных смесей. При дальнейшем обжиге, обычно с повышением температуры, промежуточные продукты довольно легко превращаются в конечные.

Грубое измельчение. Порошки исходных веществ помещают в агатовую ступку и тщательно перетирают в течение 3 – 5 минут. Если позволяют свойства этих веществ (растворимость и т.п.), их перетирают (*под тягой! Надеть защитные перчатки!*) вместе с небольшим количеством летучего органического растворителя (спирта, ацетона, тетрахлорида углерода, гексана и т.д.). После того, как растворитель испарился, полученный тонкий порошок переносят в тигель или лодочку для прокаливания.

Если необходим более **тонкий помол**, его проводят в планетарной мельнице. Одновременно проводят помол двух образцов. В два агатовых барабана помещают порошки смесей исходных веществ и примерно одинаковое количество агатовых шариков (желательно, чтобы их распределение по размеру в обоих барабанах было примерно одинаковым, а соотношение масс порошка и шариков было близко к 1). Затем в оба барабана добавляют жидкость, в среде которой будет производиться помол (обычно спирт или ацетон; для легко окисляющихся веществ используют также гексан), так, чтобы и вещества, и шарики были полностью покрыты жидкостью. Барабаны закрывают агатовыми крышками (*между барабаном и крышкой обязательно проложить тефлоновую прокладку!*). Необходимо, чтобы разница в массах заполненных барабанов не превышала 1 – 3 мг. Для

этого весы тарируют на *закрытый* барабан с бóльшим весом. Затем на весы ставят барабан с меньшим весом (при этом весы показывают отрицательный вес), слегка приоткрывают и по каплям добавляют из пипетки растворитель, пока показания весов не станут равными $\pm 0.001 - 0.003$ г.

Барабаны тщательно закрепляют в центрифуге (*только в присутствии преподавателя!*), закрывают крышку центрифуги и устанавливают время помола. Поскольку барабаны во время работы центрифуги заметно разогреваются, давление паров летучего растворителя сразу после окончания ее работы может оказаться весьма значительным. Поэтому следует после окончания работы центрифуги подождать 5 – 10 минут, пока барабаны остынут. *Открывать стаканы следует под тягой* – часть растворителя может вступить в реакцию с веществами, подвергавшимися помолу, а продукты побочных органических реакций, особенно с участием ацетона (кетены, окись мезитила и т.п.), обладают сильным раздражающим действием. Растворитель осторожно, чтобы избежать распыления порошков, выпаривают в слабом токе воздуха. *Следует помнить, что попадание аэрозолей тонкоизмельченных порошков в легкие может привести к очень тяжелым последствиям.*

Прессование в таблетки (*первые несколько раз проводить только в присутствии преподавателя!*). Порошки исходных веществ перетирают с небольшим количеством инертного органического вещества и высушивают до состояния слегка слипающегося порошка. Его помещают в прессформу, тщательно выравнивают с помощью пунсона и прессуют, выдерживая под давлением в течение 0.5 – 10 минут. *Во избежание заклинивания и выхода из строя прессформы пунсон должен располагаться строго вертикально.* Для прессформ диаметром 6 мм максимальная нагрузка составляет 1.5 т, 8 мм – 4 т, 10 мм – 5-6 т. Таблетку медленно (*может расколоться!*) выдавливают пунсоном из прессформы, берут пинцетом и переносят в лодочку или тигель. Рабочие поверхности прессформы и пунсона *тщательно* протирают ватой,

смоченной органическим растворителем (спиртом или ацетоном) *до полного удаления* следов спрессованного вещества.

2.3.2. Химическая гомогенизация

Другая группа способов, позволяющих достигнуть высокой степени смешения в твердом веществе, состоит в получении промежуточных веществ (или исключительно тонких смесей, гораздо более гомогенных, чем при механической активации), содержащих в составе ионы всех металлов, входящих в состав конечного продукта, в заданном соотношении. Совокупность таких процессов носит название *химической гомогенизации*. Например, можно получить (о трудностях получения однородного образца кратко упомянуто выше) **смешанные кристаллы** хромовых и алюминиевых квасцов состава $\text{NH}_4\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. В таких кристаллах ионы алюминия и хрома довольно равномерно распределены по всему объему (и находятся гораздо ближе, чем в любой механической смеси). Прокаливанием их на воздухе может быть получен твердый раствор состава $\text{Al}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_3$, т.е. рубин. Сходным образом можно получить и смешанный шенит, например, $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, из которого получается твердый раствор $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ (или смесь твердых растворов).

Таким способом могут быть получены только довольно простые соединения. Для получения веществ более сложного состава используют другие методы.

Сплавление кристаллогидратов солей. Используют кристаллогидраты строго стехиометрического состава. Соли, взятые в качестве реагентов, при нагревании должны (возможно, в несколько этапов) разлагаться до оксидов (поэтому не следует использовать, например, хлориды: их гидролиз при нагревании идет далеко не до конца, а получающиеся безводные хлориды многих металлов при высоких

температурах летучи). Обычно используют нитраты, реже сульфаты и карбонаты. К преимуществам этого метода можно отнести то, что в момент разложения солей образующиеся оксиды обладают хорошо развитой поверхностью и сильно дефектной кристаллической структурой, что существенно повышает их реакционную способность.

Для удачного осуществления этого метода желательно, чтобы температурный интервал разложения исходных солей был близок к температуре образования продукта реакции.

При сплавлении кристаллогидратов (и нагреве аморфных осадков, содержащих большое количество воды – см. ниже) в электропечи необходимо учитывать, что при быстром нагреве начнется интенсивное выделение газообразных продуктов, и часть вещества будет просто выброшена из тигля. Кроме потери вещества (и, возможно, изменения стехиометрии образца), это приведет к загрязнению и порче печи. При быстром нагревании кристаллогидратов разбрызгивание произойдет практически наверняка. Поэтому следует провести сначала медленный нагрев до 100 – 150°C, выдержать образец при этой температуре некоторое время, а затем нагреть его до температуры, при которой протекает разложение безводных солей (которое происходит намного спокойнее). При разложении кристаллогидратов реакционная масса нередко сильно вспучивается. Скорость реакции в такой вспученной массе очень невелика, поскольку площадь соприкосновения частиц реагентов очень мала. Поэтому смесь кристаллогидратов целесообразно прогреть сначала на горелке (при этом возможен визуальный контроль за поведением образца), получившуюся вспученную массу перетереть в ступке и лишь затем обжигать ее в печи.

Проведение эксперимента. Перекристаллизованные кристаллогидраты тщательно перетирают, помещают в тигель⁶ и осторожно нагревают на

⁶ Наиболее рационально использование тигля, в котором ранее уже проводился синтез данного вещества. В этом случае не стенках тигля находится барьерный слой из целевого соединения и продуктов его

слабом пламени горелки (*под тягой!* Возможно выделение агрессивных газов!) до плавления или начала выделения газообразных продуктов. Нагрев слабым пламенем продолжают до тех пор, пока не исчезнет жидкая фаза и/или не прекратится выделение летучих продуктов. Полученную массу охлаждают, извлекают из тигля, тщательно перетирают и продолжают нагрев уже на более сильном пламени. Только после того, как нагревание не вызывает видимых изменений образца, приступают к обжигу в высокотемпературной печи.

Еще одним типом химической гомогенизации является **соосаждение** катионов из раствора в виде малорастворимых соединений, например, соосаждение гидроксидов. Если условия осаждения подобраны правильно, образуется осадок с равномерным распределением всех катионов.

Как правило, для получения оксидных материалов осаждают карбонаты, оксалаты или гидроксиды. Эти соединения довольно легко разлагаются при нагревании с образованием оксидов и при прокаливании не выделяют агрессивных газов, как сульфаты или нитраты.

При соосаждении малорастворимых соединений следует иметь в виду, что если растворимости и скорости осаждения компонентов сильно отличаются, то получить однородный продукт практически невозможно. Достаточно часто образующиеся осадки могут растворяться избытком осадителя, как это, например, может иметь место при осаждении гидроксидов цинка, алюминия или хрома щелочью. Гидроксид цинка растворим также и в избытке аммиака. Еще чаще, чем при осаждении гидроксидов, растворение за счет комплексообразователя происходит при осаждении оксалатов. Растворимые оксалатные комплексы образуют многие ионы с зарядом 3+ и выше. Напротив, при осаждении карбонатов растворимые комплексы почти не образуются. Исключениями являются комплексы Sc, Be, Cu, Th и U, но и они относительно легко разрушаются при кипячении раствора [4].

взаимодействия с материалом тигля. Наличие барьерного слоя является достаточной гарантией того, что материал тигля не будет загрязнять получаемое вещество.

Комплексные оксалаты металлов – аммония находят использование при синтезе соединений низковалентных металлов в восстановительной атмосфере, поскольку и ион аммония, и ион оксалата при нагревании проявляют свойства довольно сильных восстановителей.

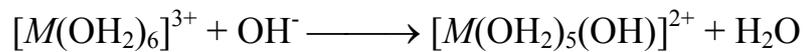
Соосаждение оксалатов обычно проводят следующим образом. В стакан с водой вносят определенные количества солей металлов и полученный раствор нагревают до кипения, добиваясь полного растворения солей. Затем полученный раствор вливают в избыток горячего насыщенного раствора оксалата аммония, в результате выпадают оксалаты. Раствор охлаждают и выпавший осадок отделяют на вакуумном фильтре.

Следует помнить, что при прокаливании оксалатов образуются СО и низшие оксиды, часть из которых (например, MnO) способны энергично окисляться на воздухе (пирофорны). Пирофорен и металлический никель, получающийся при прокаливании его оксалата. Поэтому прокалывание полученного осадка следует проводить осторожно, под тягой, взяв высокий тигель достаточно большого объема (можно накрыть его крышкой, чтобы предотвратить выброс части твердых продуктов прокалывания). *Ни в коем случае нельзя запаивать порошки оксалатов, даже если они неустойчивы на воздухе, в стеклянные пробирки – это нередко заканчивается сильным взрывом.*

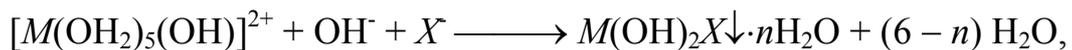
Соосаждение гидрокарбонатом натрия. В большой химический стакан с горячим раствором солей осаждаемых металлов при постоянном перемешивании маленькими порциями вносят твердый гидрокарбонат натрия (3 моль на каждый моль трехвалентного металла + 2 моль на каждый моль двухвалентного металла + 20% избыток). Реакция сопровождается интенсивным вспениванием, поэтому не следует наполнять стакан водой доверху. После внесения всего гидрокарбоната и непродолжительного отстаивания образуется рыхлый осадок нерастворимых основных (или нормальных) карбонатов и гидроксидов. Его необходимо промыть водой для полного удаления солей натрия (отрицательная проба промывных вод на CO_3^{2-} (и SO_4^{2-} , если в качестве исходных солей использовали сульфаты)). Отделять осадок на вакуумном фильтре не следует, поскольку подобные

аморфные осадки всегда забивают фильтры. Тщательно промытый рыхлый осадок можно уплотнить путем центрифугирования.

При **осаждении гидроксидов** в системе часто протекает несколько последовательных (иногда параллельных) процессов. Рассмотрим случай, когда к водному раствору соли трехвалентного катиона (M^{3+}) добавляют раствор щелочи (например, NaOH). Вплоть до прибавления одного эквивалента щелочи происходит отщепление одного из относительно кислых атомов водорода, входящих в состав гидратированного иона M^{3+} :



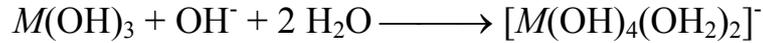
Получающиеся гидроксокомплексы (особенно железа и алюминия) способны к ассоциации и образованию коллоидных частиц. Однако осадок при этом, как правило, не выпадает. При добавлении второго эквивалента щелочи происходит дальнейшее депротонирование координированных молекул воды; на этом этапе, как правило, образуется осадок основной соли, например:



где X^- – как правило, галоген или $\frac{1}{2}SO_4^{2-}$. Эти анионы удаляются относительно трудно при дальнейшем прибавлении щелочи, а присутствие их в целевом продукте должно быть исключено. Поэтому по возможности для осаждения следует брать растворы нитратов: во-первых, при нагревании нитраты легко разлагаются без остатка, во-вторых, основные нитраты, в общем, лучше растворяются в воде, в-третьих, нитратный анион при добавлении щелочи легче обменивается на OH^- . При добавлении третьего эквивалента щелочи происходит медленный переход основной соли в основание:



При добавлении избытка щелочи может начаться растворение:



(например, в случае $M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Sc}$).

Осаждение основных солей и образование растворимых гидроксокомплексов для разных металлов происходит в различных интервалах pH. Поэтому рекомендуется провести предварительное титрование растворов солей компонентов раствором щелочи известной концентрации. Следует приготовить раствор титруемой соли примерно той же концентрации, что и используемая щелочь (титрант). Постепенно (по каплям) прибавляя к постоянно перемешиваемому раствору соли раствор щелочи, строят график зависимости pH раствора, измеряемого pH-метром, от объема добавленной щелочи. Пример такого графика приведен на Рис. 9, а.

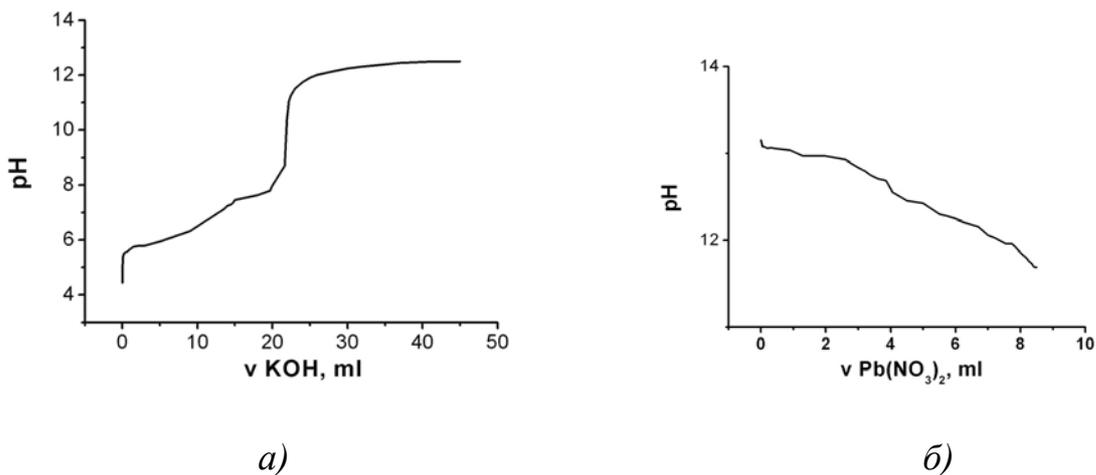


Рис. 9. Кривые прямого (а) и обратного (б) титрования в системе $\text{KOH} - \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Иногда целесообразно провести и **обратное титрование** раствора щелочи солью металла. Часто процесс проходит описанные выше этапы в обратном порядке, но, как

правило, в других интервалах pH (так называемый *гистерезис*). В ряде случаев при обратном титровании образуются совсем другие основные соли. На Рис. 9, б приведена кривая обратного титрования для той же системы, что и на Рис. 9, а.

Для оценки pH осаждения полезно провести теоретический расчет кривой титрования с использованием различных программ-имитаторов. В данном практикуме используется программа TITR (работа с программой проводится в интерактивном режиме и не требует специальных пояснений). На Рис. 10 приведен пример рассчитанной таким образом кривой титрования. Предполагается, что кислые протоны, входящие в состав комплекса $[M(OH)_6]^{3+}$, (которые нейтрализуются при добавлении щелочи) характеризуются константами кислотности $K_1 = 10^{-3}$, $K_2 = 10^{-6}$ и $K_3 = 10^{-9}$. Из приведенного графика видно, что этим процессам соответствуют скачки pH раствора после прибавления объемов раствора щелочи чуть больше 10, 20 и 30 мл. Также видно, что $M(OH)_3$ начинает образовываться при pH, близком к 10 и объеме щелочи, близком к 30 мл.

Определив значения pH и количество щелочи, требуемые для осаждения каждого из осаждаемых металлов, можно приступить к осаждению. Обычно его проводят, прикапывая к перемешиваемому на магнитной мешалке раствору солей металлов щелочь по каплям, контролируя полноту протекания осаждения по величине pH (должна перестать изменяться во времени после добавления каждой капли). В качестве щелочи лучше использовать $NH_3 \cdot aq$, чтобы не вводить нелетучих катионов, которые будут захватываться осадком и от которых его придется отмывать. Однако надо помнить, что некоторые гидроксиды металлов растворяются в избытке водного аммиака, например, $Zn(OH)_2$, а другие, например, $Mn(OH)_2$ или $Mg(OH)_2$, им не осаждаются или осаждаются не полностью.

Проведение эксперимента. Готовят раствор, содержащий соли (желательно нитраты) осаждаемых металлов в нужном соотношении. Если осаждаемые металлы не образуют аммиачных комплексов, осаждение проводят раствором аммиака. При этом, как правило, не происходит и растворения выпадающих в осадок амфотерных гидроксидов, и можно ввести некоторый избыток осадителя.

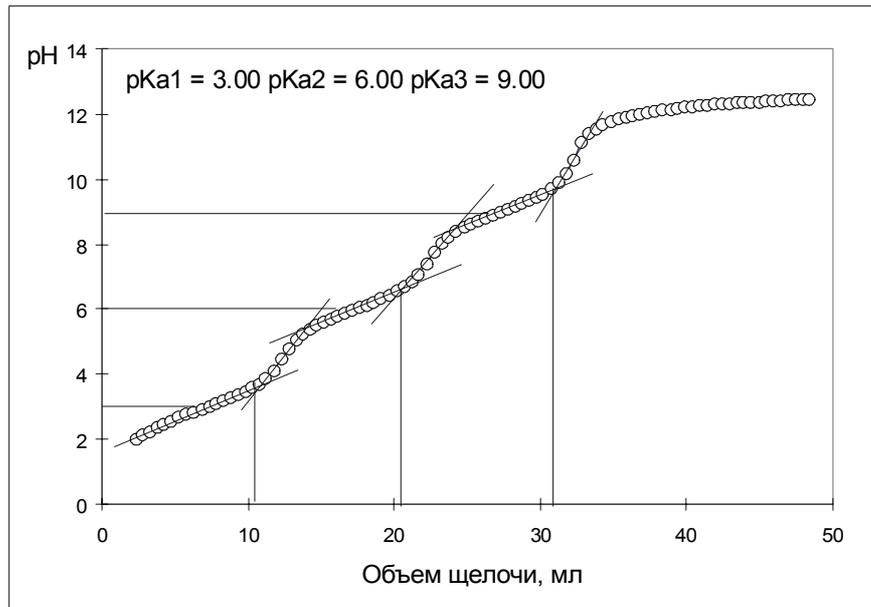


Рис. 10. Теоретическая кривая титрования 10 мл раствора трехосновной слабой кислоты (в качестве такой кислоты в данном случае выступает соль $M(\text{NO}_3)_3$) сильной щелочью той же концентрации.

Полученный осадок тщательно отмывают водой от анионов (особенно галогенидов и сульфатов). Поскольку аморфный осадок захватывает значительное количество раствора (и содержащихся в нем растворимых солей), его несколько раз промывают дистиллированной водой с использованием магнитной мешалки, пока проба на нелетучие ионы (галогенид, сульфат) не будет отрицательной.

Если осаждение проводится раствором гидроксида щелочного металла, необходимо провести предварительное титрование. Следует помнить, что на последних этапах титрования равновесие устанавливается медленно, и следующую каплю следует добавлять только после того, как значение pH раствора остается неизменным в течение 5 – 6 секунд. При осаждении добавляют строго рассчитанное количество осадителя. Промывные воды анализируют не только на анионы, но и на катион, входящий в состав осадителя. При осаждении раствором NaOH даже малые количества натрия в промывных водах очень легко обнаружить по характерному желтому окрашиванию пламени. Эта

реакция очень чувствительна, и ее следует проводить аккуратно (*следует провести холостой опыт с раствором, не содержащим ионов Na^+ !*).

Часто при осаждении гидроксидов они выделяются не в виде хорошо сформированного осадка, а в виде геля. Для отделения такого осадка от раствора используют нагревание раствора до кипения (без упаривания). После многократного промывания гелеобразный осадок можно подвергнуть центрифугированию для удаления избытка воды.

 1. Предположим, что необходимо получить шпинель состава $CuAl_2O_4$, исходя из водных растворов нитратов меди и алюминия. Каким способом лучше провести гомогенизацию?

Ответ. Лучше всего подходит осаждение гидрокарбонатом натрия. Растворимый карбонатный комплекс меди малоустойчив и не образуется в горячем разбавленном растворе. Оксалатный способ осаждения непригоден, поскольку и медь, и алюминий образуют устойчивые растворимые оксалатные комплексы. Осаждение гидроксидов нецелесообразно по двум причинам: при действии крепких щелочей гидроксид меди очень легко разлагается до оксида, а гидроксид алюминия может раствориться. Действовать водным раствором аммиака также нельзя, поскольку медь с аммиаком образует устойчивый комплекс, соли которого хорошо растворимы.

2. Каким способом гомогенизации лучше всего воспользоваться, чтобы получить твердый раствор $Sn_{1-3x}Cr_{2x}W_xO_2$? В лаборатории имеются следующие исходные вещества: дихлорид олова $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, паравольфрамат аммония $(NH_4)_{10}(H_2W_{12}O_{42}) \cdot 10H_2O$ и нитрат хрома $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$.

2.3.3. Обжиг

Обжиг является завершающим этапом синтеза. В зависимости от природы исходных веществ и метода их обработки температура и

длительность обжига могут варьироваться в широких пределах – от нескольких минут и 300 – 400°С до нескольких месяцев и 1100 – 1400°С. Нередко условия обжига приходится подбирать экспериментально, контролируя тем или иным способом превращения, происходящие в образце.

Вещество помещают в тигель или лодочку из инертного материала (спеченный алунд, диоксид циркония, графит, молибден и т.д.), который прокаливают либо на горелке, либо в специальных печах (если обжигаемая смесь или материал лодочки или тигля неустойчивы на воздухе, прокаливание проводят в токе инертного газа – азота или аргона). Максимальная температура разогрева образца на обычной газовой горелке не превышает 650°С, на горелке с воздушным поддувом – 900 – 1000°С, кислородной горелке – несколько выше 1500°С. К недостатку горелок относятся невозможность контроля температуры и неравномерность нагрева образца, к преимуществу – возможность визуального контроля состояния образца. Провести обжиг при контролируемой температуре с заданным режимом нагрева и охлаждения можно в электропечах сопротивления. Современные электропечи, управляемые электронным регулятором или компьютером, позволяют реализовать весьма сложные режимы нагрева. Обычно нагрев состоит из одного, реже нескольких этапов, характеризующихся заданной скоростью нагрева. В качестве материала нагревательных устройств используются нихром (сплав никеля и хрома – рабочие температуры до 1000°С), фехраль (сплав железа, хрома и алюминия – рабочие температуры до 1200°С), силит (карборунд) SiC (рабочие температуры до 1400°С), дисилицид молибдена MoSi₂, хромит лантана LaCrO₃ (рабочие температуры до 1800°С).

Выбор режима обжига (температуры и длительности каждого этапа) имеет большое значение. Термообработка образца состоит как минимум из трех этапов: нагрева, собственно обжига и охлаждения. В ряде случаев при

обжиге протекают и физические процессы, например, фазовые переходы⁷ и спекание⁸. Часто целесообразно обжиг провести в несколько этапов при различных условиях, например на первом этапе провести разложение исходных веществ при сравнительно низкой температуре, а на следующем этапе уже при более высокой температуре провести реакцию синтеза конечного продукта.

Принято считать, что система пришла к равновесию, если удвоение времени обжига не приводит к изменению фазового состава образца и этот состав не противоречит правилу фаз [1]. Если реакция протекает медленно, можно либо поднять температуру, либо (если повисить температуру не позволяют возможности оборудования или вещество термически неустойчиво) увеличить длительность отжига. Часто для обеспечения более тесного контакта между частицами реагентов порошкообразную смесь перед обжигом прессуют в таблетки.

Информацию о том, при какой температуре следует проводить синтез известных веществ, можно почерпнуть из данных по температурам разложения или плавления, которые являются частью фазовых диаграмм соответствующих систем. Их можно найти в справочниках, а иногда только в оригинальных работах. Для новых веществ выбор условий синтеза нередко превращается в сложную и (до первого удачного результата) неблагодарную задачу, хотя часто удается воспользоваться аналогиями с известными веществами.

Среди условий обжига следует упомянуть и об атмосфере, в которой он проводится. Предположим, необходимо изучить твердые растворы $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, $\text{MgAl}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ и $\text{MgAl}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$. Трехвалентное состояние хрома очень устойчиво, и обжиг образцов первой системы можно проводить просто на воздухе. Соединения

⁷ Фазовым переходом может быть не только переход из одного агрегатного состояния в другое, но и переход типа твердое \rightarrow твердое, например, превращение графит \rightarrow алмаз.

⁸ *Спеканием* называется процесс уменьшения объема и резкого упрочнения межзеренных контактов в процессе обжига при температуре ниже температуры плавления вещества, который сопровождается резким увеличением механической прочности.

трехвалентного титана очень легко окисляются, особенно при нагревании, и обжиг второй серии следует проводить в токе инертного газа – азота или, лучше, аргона. Напротив, Co(III) при нагревании легко восстанавливается до Co(II) , и обжигать образцы третьей системы следует в токе кислорода, а еще лучше – под его давлением.

Скорость охлаждения образца важна лишь в случае, когда при охлаждении происходит фазовый переход. При быстром охлаждении он может не успеть пройти, и сохранится высокотемпературная модификация. Этот процесс называется *закалкой*. Если необходимо получить низкотемпературную форму, а фазовый переход затруднен и протекает медленно, скорость охлаждения должна быть очень малой (2 – 3°/мин и меньше). Медленное охлаждение применяют также при выращивании кристаллов из расплава или из газовой фазы.

Проведение эксперимента. Полученный образец помещают в лодочку или тигель для прокаливания. Если температура предполагаемого процесса относительно низкая (не выше 700°C), можно использовать глазурированные фарфоровые тигли, если выше – алундовые (сделанные из спеченного оксида алюминия). Поскольку при нагревании до высоких температур в некоторой степени происходит взаимодействие материала тигля и вещества, желательно использовать те тигли, в которых ранее проводился обжиг образцов близкого или того же состава (см. примечание на стр. 48-49).

Режим обжига выбирают на основании литературных данных или данных текущего анализа (РФА).

Прокаливание на горелке. Тигель с образцом помещают на фарфоровый треугольник. Тигель размещают над горелкой на такой высоте, чтобы слабое пламя едва касалось стенок тигля (например, в процессе упаривания воды при сплавлении кристаллогидратов, прокаливании гелеобразных осадков, оксалатов и т.д.), в то время как сильное пламя равномерно нагревало бы как дно, так и стенки (на завершающих этапах прокаливании). Если в методике не оговорено особо, следует очень плавно увеличивать силу нагрева. Резкий нагрев (так называемый *термоудар*) приводит к неконтролируемому ускорению процесса с выбросом части

вещества, а фарфоровые тигли при этом подвергаются растрескиванию. Поскольку часть образца, прилегающая к стенкам, нагревается сильнее, через некоторое время нагревание прекращают, образец охлаждают, перетирают и только после этого продолжают прокаливание до тех пор, пока образец не сделается визуально однородным или дальнейшее нагревание не будет приводить к изменению его внешнего вида.

Любой процесс прокаливания следует проводить под тягой. Это требование должно выполняться неукоснительно, если в процессе обжига выделяются или потенциально могут выделяться ядовитые (SO_2 , NO_2) или резко пахнущие вещества (NH_3). *Следует помнить, что порог чувствительности людей к ним различен, и та концентрация их в воздухе, которая не причиняет беспокойства работающему, может оказаться причиной тяжелых поражений людей, находящихся рядом.*

Наблюдение за процессом нагревания обязательно следует проводить в защитной маске, поскольку может произойти внезапный выброс газообразных или жидких продуктов. Руки следует защитить хлопчатобумажными или брезентовыми, но не резиновыми перчатками (недопустимо использовать перчатки из любых синтетических материалов).

Обжиг в электропечи. Следует убедиться, что выделяющиеся в процессе обжига газы не агрессивны по отношению к материалу *открытых* нагревателей (например, раскаленный нихром легко окисляется в присутствии NO_2). Образец помещают в тигель, печь закрывают (как правило, слышен щелчок предохранительной системы) и набирают на управляющем устройстве программу обжига. Как правило, визуальный контроль за состоянием образца в электропечи невозможен. После того, как программа закончена и печь остыла, образец вынимают из печи и подвергают анализу.

Внимание! После окончания программы обжига не все управляющие устройства показывают текущую температуру печи (например, мигает

индикатор "END"). Перед тем, как открыть печь, убедитесь, что температура в ней достаточно низкая (иногда для этого достаточно выключить и включить печь). Взаимодействие раскаленных открытых нагревателей с избытком свежего воздуха быстро приводит к их порче.

2.4. Методы анализа полученных веществ

После того, как проведен обжиг, полученный препарат необходимо проанализировать – образовался ли в нем целевой продукт, содержатся ли примеси и какова их природа и примерное содержание, т.е. определить фазовый состав образца. После того, как доказано, что мы имеем дело с однофазным препаратом, т.е. индивидуальным веществом, можно приступать к исследованию его свойств. Определение фазового состава можно проводить различными способами – сочетанием, например, микроскопии и спектроскопии, но чаще всего для этого используют метод рентгенофазового анализа.

Необходимость в проведении анализа возникает и при работе с исходными веществами, например, при установлении концентраций ионов металлов, кислот, оснований и т.п. Для этого используется титриметрический анализ. Основы методов титриметрического и рентгенофазового анализа изложены в следующих разделах.

2.4.1. Титриметрический анализ

Титрование – процесс определения концентрации исследуемого вещества путем проведения некоторой однозначной его реакции с постепенно прибавляемым раствором другого вещества, концентрация которого известна, а момент окончания реакции (конечная точка титрования) может быть надежно установлен. В титриметрическом анализе могут применяться реакции различной природы – окислительно-

восстановительные, кислотно-основные, комплексообразования и т.д. В рамках данного практикума выполняется кислотно-основное титрование.

Техника процесса состоит в постепенном добавлении к раствору титруемого вещества с известным начальным объемом раствора второго реагента (титранта) известной концентрации. Установив конечную точку титрования, по объему израсходованного титранта определяют концентрацию титруемого вещества, исходя из закона эквивалентов

$$N_T V_T = N_t V_t$$

где T – титруемое вещество, t – титрант, V – объем, N – **нормальная**⁹ концентрация (экв/л). Например, если на титрование 10-миллилитровой аликвоты азотной кислоты неизвестной концентрации было затрачено 12.5 мл 0.08N раствора NaOH, то концентрация азотной кислоты составит

$$N_T = \frac{N_t V_t}{V_T} = 0.1N$$

☞ 1. На титрование 10 мл раствора $TlNO_3$ потребовалось 15 мл раствора $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ с концентрацией 0.08 моль/л. Определите концентрацию таллия в исходном растворе.

Решение. В растворе протекает реакция



⁹ Для кислот нормальность численно равна произведению молярной концентрации на основность (например, одномолярный раствор серной кислоты является двухнормальным), для оснований – на кислотность (например, для $Ba(OH)_2$ $0.05M = 0.1N$). В электрохимических реакциях роль коэффициента между нормальностью и молярностью играет количество присоединенных или отданных электронов, которое зависит от конкретного процесса.

Соответственно,

$$N_{\text{Tl}} = \frac{N_{\text{Ce}} V_{\text{Ce}}}{V_{\text{Tl}}} = \frac{0.08 \cdot 0.015}{0.01} = 0.12N$$

Поскольку в данной реакции эквивалент таллия равен двум (ион Tl^+ теряет 2 электрона), то концентрация ионов таллия в исследуемом растворе составит $0.06M$.

2. На титрование 5 мл раствора серной кислоты потребовалось 8 мл раствора NaOH с концентрацией $0.15M$. Какова была концентрация серной кислоты?

Ответ. $0.12M$.

Рассмотрим процесс титрования кислоты сильной щелочью более подробно. Пока количество добавленной щелочи невелико, значение pH возрастает относительно медленно. Однако, при приближении к конечной точке титрования рост pH сильно ускоряется и в конечной точке титрования происходит резкий скачок (в зависимости от концентрации исходных растворов, до 1-2 единиц при добавлении 1 мл и меньше). Если кислота сильная, скачок выражен очень четко, при этом величина pH в районе скачка близка к нейтральной. Если кислота слабая, скачок существенно более размыт и происходит, вследствие гидролиза, уже в слабощелочной среде.

Большинство многоосновных кислот являются достаточно сильными, лишь если речь идет о диссоциации по первой ступени. Поэтому титрование растворов сильных многоосновных кислот, даже серной, обычно проводят лишь по первой ступени (эквивалент в этом случае равен 1). Титрование серной кислоты по второй ступени возможно, но точность определения при этом несколько меньше. Гидратированные ионы металлов также можно рассматривать как относительно слабые многоосновные кислоты. При титровании очень слабых кислот конечную точку титрования иногда удается

обнаружить лишь по максимуму на графике производной зависимости рН от объема добавленного титранта.

Скачок рН (т.е. конечную точку титрования) обычно определяют двумя способами. Можно измерять эту величину с помощью специального прибора – рН-метра. В этом случае титрование проводят, постоянно наблюдая за показаниями прибора. В равной мере используется разработанный до изобретения электронных измерителей (а при применении окислительно-восстановительных реакций и реакций комплексообразования он и поныне является основным или единственным) метод индикаторов: в бесцветный раствор вносится небольшое количество, как правило, органического вещества, которое в разных интервалах рН имеет разную окраску (например, кислота и соль или соль и свободное основание окрашены по-разному). Начиная с некоторого значения рН, в растворе вместе с "кислой" формой начинает появляться "основная", при этом окраска раствора меняется. В узком интервале рН (у хороших индикаторов не более 0.2 – 0.4 ед. рН) сосуществуют обе формы, а затем в растворе присутствует только "основная". Конечная точка титрования определяется визуально (или спектрометрически) как область наиболее резкого изменения окраски. В этом отношении наиболее ценны индикаторы, одна из форм которых окрашена, а вторая бесцветна. Конечная точка титрования определяется в этом случае как момент появления устойчивой окраски раствора.

Все индикаторы характеризуются определенными интервалами перехода окраски (для наиболее часто используемых они располагаются при рН от 2 до 11). Поэтому при проведении титрования необходимо выбрать индикатор, интервал перехода которого лежит максимально близко к рН конечной точки титрования (например, для титрования сильной кислоты сильным основанием уместно взять индикатор с интервалом 7.2 – 7.5).

Большинство индикаторов является слабыми кислотами или амфотерными основаниями и также участвуют в кислотно-основных реакциях при титровании. Чтобы не увеличить ошибку, связанную с несоответствием интервалом перехода и конечной точки

титрования, за счет дополнительного титрования самого индикатора, последний необходимо использовать в очень небольшом количестве.

Проведение эксперимента. Градуированной пипеткой отбирают точную аликвоту исследуемого раствора, помещают в коническую колбу или стакан, в который опускают электроды рН-метра или добавляют 1-2 капли (*не больше!*) раствора индикатора. Удобно использовать магнитную мешалку для быстрого установления равновесия. При применении окрашенных индикаторов колбу обязательно ставят на лист белой бумаги или белого непрозрачного пластика, или же помещают белый лист позади стакана, поставленного на магнитную мешалку. Заполняют бюретку раствором титранта, при этом удобно, когда до начала титрования мениск раствора титранта располагается на нулевом (10-м, 20-м и т.п.) делении шкалы бюретки.

Грубое титрование. Поскольку концентрация титруемого вещества неизвестна, добавление всего необходимого объема раствора титранта по каплям может отнять много времени (например, на титрование аликвоты нужно 14.6 мл, а объем капли равен 0.03 мл). Поэтому на первом этапе проводят грубое титрование, добавляя титрант порциями по 1 мл. В нашем случае после добавление 14 мл щелочи рН останется слабокислым (цвет раствора, подкрашенного индикатором, также будет соответствовать кислой среде), а после добавления 15-го миллилитра титранта рН окажется слабощелочным, а окраска индикатора будет соответствовать "щелочной" форме. В дальнейшем при точном титровании можно сразу добавить 13-14 мл раствора щелочи.

Точное титрование. В области конечной точки титрования зависимость рН от объема добавленного титранта выражается на графике почти вертикальной линией. Поэтому вблизи этой точки титрант добавляют по каплям. Поскольку концентрация титруемого вещества (в нашем случае кислоты) в этой области очень низка, равновесие устанавливается очень

медленно. Поэтому после добавления каждой капли раствора титранта необходимо подождать по меньшей мере 30 секунд, пока установится равновесие (установится стационарное значение рН на шкале прибора или однородное окрашивание раствора).

При проведении титрования с рН-метром результаты удобно заносить в таблицу с тремя колонками: показания шкалы бюретки в мл, количество добавленных капель и значение рН. Первую графу при точном титровании заполняют по добавлении каждых 10 капель (чтобы поточнее определить объем капли), остальные – постоянно. Титрование продолжают до тех пор, пока рост рН с добавлением титранта не начнет замедляться, строят график зависимости рН – объем титранта и конечную точку титрования определяют графически или из максимума первой производной.

При использовании индикаторов титрование прекращают, как только цвет раствора претерпит устойчивое изменение (например, бесцветный раствор, содержащий фенолфталеин, становится слабо-розовым). При использовании индикаторов, имеющих в разных средах различную окраску (например, метиловый оранжевый или метиловый красный), целесообразно приготовить растворы "свидетелей" – в одну колбу наливают раствор кислоты и добавляют 2-3 капли раствора индикатора, в другую – раствор щелочи и то же количество раствора индикатора). При титровании постоянно сравнивают окраску титруемого раствора с окраской растворов "свидетелей". Конечную точку титрования определяют как момент, когда окраска титруемого раствора оказывается "промежуточной".

Точное титрование выполняют обычно 3-4 раза с последующей статистической обработкой результатов.

2.4.2. Рентгенофазовый анализ

Кристаллическое вещество (например, кварц или нафталин) отличается от аморфного (например, стекла или воска) тем, что атомы (молекулы)

расположены строго упорядоченным образом по всему объему кристалла. Главной особенностью этого порядка является его периодичность. В структуре любого кристалла можно выбрать три (не обязательно взаимно перпендикулярных) вектора, на которых строится параллелепипед, называемый элементарной ячейкой. Параллельным переносом этого параллелепипеда вдоль образующих векторов можно построить весь кристалл. Если в какой-то ячейке молекула (или структурная единица, например, тетраэдрический ион SO_4^{2-}) расположена некоторым образом, то и во всех остальных ячейках аналогичные молекулы будут расположены точно так же. Длины векторов, на которых строятся элементарные ячейки, обычно имеют порядок от 3 до 70 Å, что соизмеримо с длиной волн рентгеновского излучения. Поэтому кристалл можно в первом приближении рассматривать как дифракционную решетку, на которой могут дифрагировать рентгеновские лучи. Математическое описание этого процесса довольно сложно; его можно найти в соответствующих руководствах по рентгеновскому анализу [6, 7]. Два важнейших следствия состоят в том, что, во-первых, каждое вещество дает свою, совершенно уникальную дифракционную картину, а, во-вторых, при действии рентгеновского излучения на смесь различных кристаллических веществ получается сумма дифракционных картин, обусловленных каждым из компонентов. Сравнивая полученную дифракционную картину (ее называют рентгенограммой) с рентгенограммами чистых веществ-эталонов, можно установить, какие вещества присутствуют в образце, т.е. провести его фазовый анализ.

Поскольку в аморфных твердых телах отсутствует периодичность (дальний порядок) в расположении атомов, аморфные вещества не дают четкой рентгенодифракционной картины. Чаще их присутствие проявляется в виде нескольких (иногда весьма интенсивных) широких полос (максимумов) на рентгенограмме, по которым не всегда легко определить, что это за вещество. Поэтому для проведения РФА необходимо, чтобы образец был хорошо закристаллизован.

Дифракционную картину можно зафиксировать разными способами. При анализе порошкообразных образцов ее регистрируют либо на фотопленку, либо записывают в виде файла специального формата на компьютере. Дифрагированные лучи имеют различную интенсивность и распространяются под строго определенными углами. Поэтому результат обработки рентгенограммы представляет собой набор пар величин: интенсивности дифрагированного луча (I – как правило, в процентах относительно самой яркой линии) и угла дифракции (2ϑ – берется угол, дополнительный к углу между падающим и дифрагированным лучами). Такие пары принято называть рефлексами или отражениями.

Величина угла 2ϑ зависит от длины волны применяемого рентгеновского излучения (в большинстве приборов – монохроматического, т.е. характеризующегося только одной длиной волны). Как правило, используется излучение медного антиматода с длиной волны 1.5406Å . Рентгенограммы, снятые на разном излучении, сравнивать по углам дифракции неудобно. Поэтому обычно вместо угла дифракции используют величину, имеющую размерность длины и зависящую только от природы вещества – так называемое межплоскостное расстояние d :

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \vartheta}$$

Величину d намного удобнее использовать при сравнении рентгенограмм, поскольку она не зависит от условий, в которых получена рентгенограмма.

Возможные значения величин d определяются только параметрами элементарной ячейки вещества (обычно вместо трех векторов \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} вводят три скаляра a , b , c и углы $\alpha=(bc)$, $\beta=(ac)$, $\gamma=(ab)$, Рис. 11). Каждое отражение рассматривают как результат дифракции некоторого (целого) порядка вдоль направлений \mathbf{a} , \mathbf{b} и \mathbf{c} . Порядок дифракции вдоль \mathbf{a} обозначается буквой h , вдоль \mathbf{b} – буквой k , вдоль \mathbf{c} – буквой l . Величины h , k и l носят название индексов дифракции (индексов Миллера). Величина d численно равна расстоянию от начала координат ячейки до плоскости, отсекающей на сторонах ячейки отрезки, равные a/h , b/k и c/l (это математическая модель дифракции – материальных

плоскостей в кристалле, разумеется, нет – Рис. 11). Взаимосвязь межплоскостного расстояния d с параметрами ячейки и индексами дифракции носит довольно сложный характер, но выражение сильно упрощается, если ячейка имеет форму куба или призмы. Интенсивность отражений определяется расположением атомов в ячейке, т.е. кристаллической структурой.

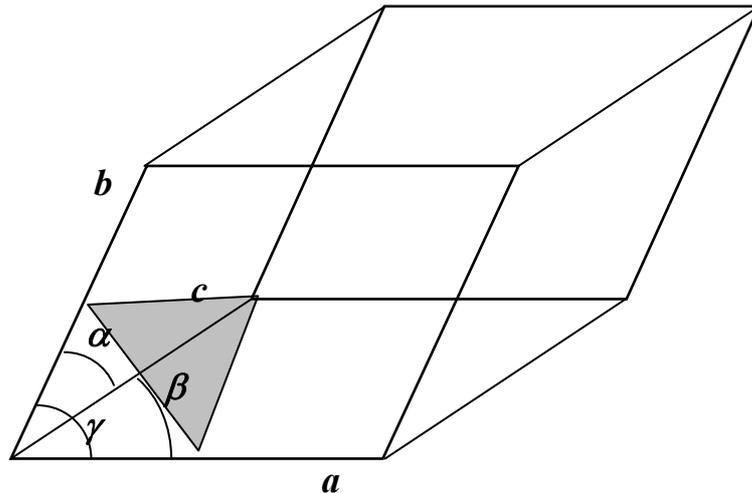


Рис. 11. Триклинная элементарная ячейка (все углы и стороны отличаются друг от друга). Показана плоскость, для которой $h = k = 2, l = 1$.

Фазовый состав образца можно считать установленным, если все отражения на рентгенограмме удалось приписать веществам – компонентам образца. Для этого необходимо знать рентгенограммы чистых веществ – эталонов. Рентгенограммы более чем 100000 органических и неорганических веществ собраны в картотеке данных Международного центра дифракционных данных (International centre for diffraction data). В литературе можно встретить и ранние названия этой базы данных: ASTM (от American society for testing materials), JCPDS (Joint committee on powder diffraction standards), а также PDF (Powder diffraction file). Пример карточки, содержащей рентгенограмму чистого (однофазного) препарата, представлен на Рис. 12.

11-0698					Wavelength= 1.7889					*
CoGa2O4					d(Å)	Int	h	k	l	
Cobalt Gallium Oxide					4.81	10	1	1	1	
					2.944	35	2	2	0	
					2.5096	100	3	1	1	
					2.4033	15	2	2	2	
					2.0818	20	4	0	0	
Rad.: CoKa1 λ: 1.7889 Filter: Fe Beta d-sp:					1.6998	10	4	2	2	
Cut off: Int.: Diffract. 1/ICor.:					1.6026	30	5	1	1	
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 10, 27 (1960)					1.4720	30	4	4	0	
					1.3163	4	6	2	0	
					1.2699	10	5	3	3	
					1.2549	6	6	2	2	
Sys.: Cubic S.G.: Fd3m (227)					1.2016	4	4	4	4	
a: 8.325 b: c: A: C:					1.1126	4	6	4	2	
α: β: γ: Z: 8 mp:					1.0839	15	7	3	1	
Ref: Ibid.					1.0407	6	8	0	0	
					.9811	4	8	2	2	
					.9613	15	7	5	1	
					.95	4	6	6	2	
Dx: 6.041 Dm: SS/FOM: F ₁₉ = 60(.0126 . 25)					.9308	6	8	4	0	
Color: Dark blue										
Pattern taken at 25 C. Solid state synthesis at 1400 C from cobalt hydroxide, and gallium oxide. Spectroscopic analysis showed 0.01–0.1% Ni, Sb; 0.001 to 0.01% Al, Ca, Cr, Cu, Mn, Mg, Si. Spinel, Al ₂ MgO ₄ type. PSC: cF56. Mwt: 262.37. Volume[CD]: 576.97.										
										
© 1998 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved PCPDFWIN v. 2.00										

Рис. 12. Выдача программы PCPDFWIN – эталонная рентгенограмма.

Цель рентгенофазового анализа заключается в идентификации веществ, содержащихся в образце, путем сопоставления его рентгенограммы с рентгенограммами веществ-эталонов. Для этого достаточно сопоставить величины d и I для полученной и эталонной рентгенограмм. Различие в интенсивностях в 10–15% можно считать допустимым. Точность совпадения величин d зависит от их абсолютного значения; обычно используют критерий $|(d_{\text{эксп}})^{-2} - (d_{\text{этал}})^{-2}| < 0.0005 \text{ \AA}^{-2}$. Можно использовать и родственный критерий для углов 2θ : разница не должна превышать 0.02° . Если все линии на рентгенограмме совпали с линиями эталона и на ней присутствуют все яркие линии эталона ($I > 10\%$; на эталонной рентгенограмме может быть больше слабых линий – она получена в специальных условиях), вещество можно считать чистым. Если же хотя бы одна линия вещества с интенсивностью $>50\%$ на рентгенограмме полученного образца отсутствует, совпадение следует считать случайным.

Если часть линий на рентгенограмме осталась не приписанной, вещество содержит примеси. Зная элементный состав образца, следует

выяснить, какие примеси могут содержаться (например, в MgAl_2O_4 могут присутствовать MgO и одна из полиморфных модификаций Al_2O_3). Это можно сделать, проведя поиск по базе данных ICDD соединений, содержащих только Mg и O, затем только Al и O, затем все три элемента: Mg, Al и O. Если линий, не относящихся к основному веществу, мало и они слабые, их следует сопоставлять с самыми сильными линиями возможных примесей. Поэтому программа по обработке базы ICDD при поиске выдает не только список веществ, содержащих данные элементы, но и 3 самых ярких линии для каждого вещества. Принято считать, что вещество присутствует в смеси, если на рентгенограмме видны все наиболее яркие его линии (обычно их не больше, чем 3 – 5).

Пример проведения рентгенофазового анализа образца MgAl_2O_4 , содержащего примесь MgO , приведен в Таблице 1.

Исходя из соотношения интенсивностей ярких линий MgO и MgAl_2O_4 , можно оценить количество первого приблизительно в 15–20 *весовых* процентов (интенсивность самой яркой линии примеси *приблизительно* пропорциональна ее весовому проценту).

Линии, интенсивность которых ниже 5–10%, нередко незаметны на фоне рентгенограммы, особенно если вещества сравнительно немного. Поэтому нецелесообразно искать на рентгенограмме очень слабую линию MgAl_2O_4 с $d = 2.335 \text{ \AA}$ (4%) и тем более линию MgO с $d = 2.432 \text{ \AA}$ (4%).

Можно уверенно констатировать, что исследуемый образец не содержит $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF 45-1212), поскольку на его рентгенограмме отсутствуют самые яркие линии этого вещества – 2.551 \AA (100%), 2.085 \AA (66%) и 1.602 \AA (89%). Несколько труднее исключить присутствие $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF 50-0741), который кристаллизуется по типу шпинели, и его яркие линии могут перекрываться с линиями шпинели MgAl_2O_4 . Однако, рентгенограмма рассматриваемого образца не содержит яркой линии 1.403 \AA (100%), поэтому примесь $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ также отсутствует.

Таблица 1. Рентгенофазовый анализ образца MgAl_2O_4 , содержащего примесь MgO

Экспериментальные данные			Литературные данные			
№	$d, \text{Å}$	$I, \%$	MgAl_2O_4 (PDF 21-1152)		MgO (PDF 45-0946)	
			d	I	d	I
1	4.64	30	4.66	35		
2	2.859	31	2.858	40		
3	2.436	100	2.437	100		
4	2.107	18			2.106	100
5	2.021	55	2.020	65		
6	1.652	6	1.650	10		
7	1.553	38	1.555	45		
8	1.491	9			1.489	39
9	1.430	52	1.429	55		
10	1.234	4	1.233	8		
11	1.214	2			1.216	10

При образовании твердых растворов изменяется химический состав, размеры элементарной ячейки, но кристаллическая структура сохраняется. Поэтому положение (углы 2θ) и интенсивность линий на рентгенограмме немного изменяется, но относительное расположение линий в большинстве случаев остается таким же, как у чистого вещества. Сравнивать рентгенограммы твердого раствора и эталона можно только качественно.

Рассмотрим, как оценить параметр ячейки твердого раствора, сравнивая его рентгенограмму с рентгенограммой эталона. Элементарная ячейка MgAl_2O_4 представляет собой куб с длиной ребра $a = 8.083 \text{Å}$. Зависимость между межплоскостным расстоянием d и параметром a

кубической элементарной ячейки имеет вид $d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$. Рентгенограмма

MgAl_2O_4 характеризуется следующим набором отражений:

Таблица 2. Эталонная рентгенограмма MgAl_2O_4

I (%)	d (Å)	h	k	l
35	4.66	1	1	1
100	2.858	2	2	0
40	2.437	3	1	1
4	2.335	2	2	2
65	2.020	4	0	0
10	1.650	4	2	2
45	1.5554	5	1	1
55	1.4289	4	4	0

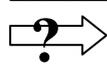
Пусть на рентгенограмме некоторого образца со структурой шпинели получен некоторый набор отражений. Попытаемся проиндексировать его рентгенограмму, приписывая индексы дифракции по аналогии:

Таблица 3. Индексирование рентгенограммы шпинели методом аналогии

I (%)	d	h	k	l	$a = d \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$
42	4.62	1	1	1	8.002
100	2.834	2	2	0	8.016
41	2.417	3	1	1	8.016
60	2.003	4	0	0	8.024
12	1.6352	4	2	2	8.011
51	1.5418	5	1	1	8.011

Как видно, расхождение в рассчитанных величинах a невелико (первое отражение определяется с минимальной точностью). Обработав полученные результаты с помощью специальной программы по методу наименьших квадратов (МНК), можно получить более точное значение $a = 8.0118(8)\text{Å}$, что эквивалентно записи $8.0118 \pm 0.0008\text{Å}$.

Указанная в скобках величина представляет собой рассчитанную программой ошибку определения параметра ячейки. Эта ошибка возникает из-за погрешностей при измерении угла дифракции 2θ на приборе для различных пиков и ряда других причин и не может быть сведена к нулю. В данном случае ошибка определения параметра составляет 0.0008 Å . Это означает, что достоверно определены лишь первая – третья цифры числа 8.0118 после запятой, а четвертая цифра определена уже с ошибкой. Ошибки являются столь же важными величинами, как и собственно сами величины, и их всегда следует приводить.

 Рентгенограмма CoRh_2O_4 характеризуется следующим набором отражений: 4.92Å (44%), 3.01Å (13%), 2.564Å (100%), 2.457Å (34%), 2.127Å (38%), 1.636Å (40%), 1.502Å (46%). Построив штрихдиаграмму, убедитесь, что CoRh_2O_4 кристаллизуется по типу шпинели, и оцените параметр элементарной ячейки.

Ответ вы найдете в карточке PDF 37-1041.

Рентгенофазовый анализ в рамках данного практикума, как правило, проводится либо с помощью камеры Гинье с регистрацией данных на фотопленку, либо на автоматическом порошковом дифрактометре ДРОН-3М с записью данных в файл. Для проведения анализа в камере Гинье необходимо порядка 0.1 г вещества, для анализа на дифрактометре ДРОН-3М – около 0.5 г .

Обработку первой рентгенограммы следует проводить в присутствии преподавателя.

Обработку дифрактограмм, зарегистрированных в камере Гинье [9], проводят путем промера (точного измерения расположения линий на фотопленке) на специальном приборе – компараторе¹⁰. Строго через середину дифрактограммы мягким карандашом проводят линию (репер; Рис. 14, 15). После этого пленку закрепляют на покровном стекле и остро отточенной иглой или булавкой наносят мелкие отверстия в местах пересечения реперной линии с штрихами (отражениями). После этого приступают собственно к промеру рентгенограммы.

Следует помнить, что примерно в 2 мм от начала собственно дорожки может находиться артефакт – тень от заглушки, которую не следует считать отражением (ей обычно соответствует межплоскостное расстояние 28 – 29Å).

Для **промера** рентгенограммы используют компаратор ИЗА-2. Промер начинают с горизонтального выравнивания пленки, помещённой между двумя стеклами. Для этого перекрестие нитей в левом микроскопе должно находиться на середине ширины кадра в начале и конце пленки, как это показано на Рис. 15.

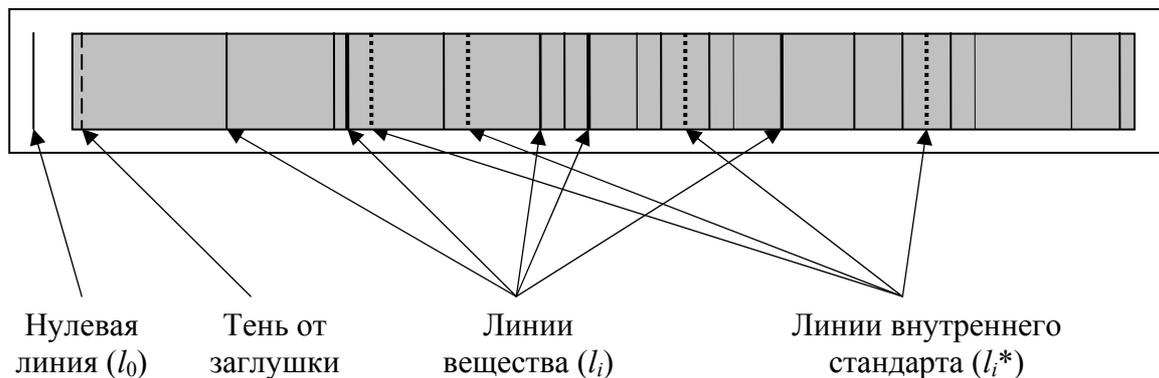


Рис. 14. Общий вид рентгенограммы, полученной в камере Гинье — де Вольфа.

¹⁰ Эту процедуру можно частично автоматизировать с использованием сканирующего устройства и специальных компьютерных программ.

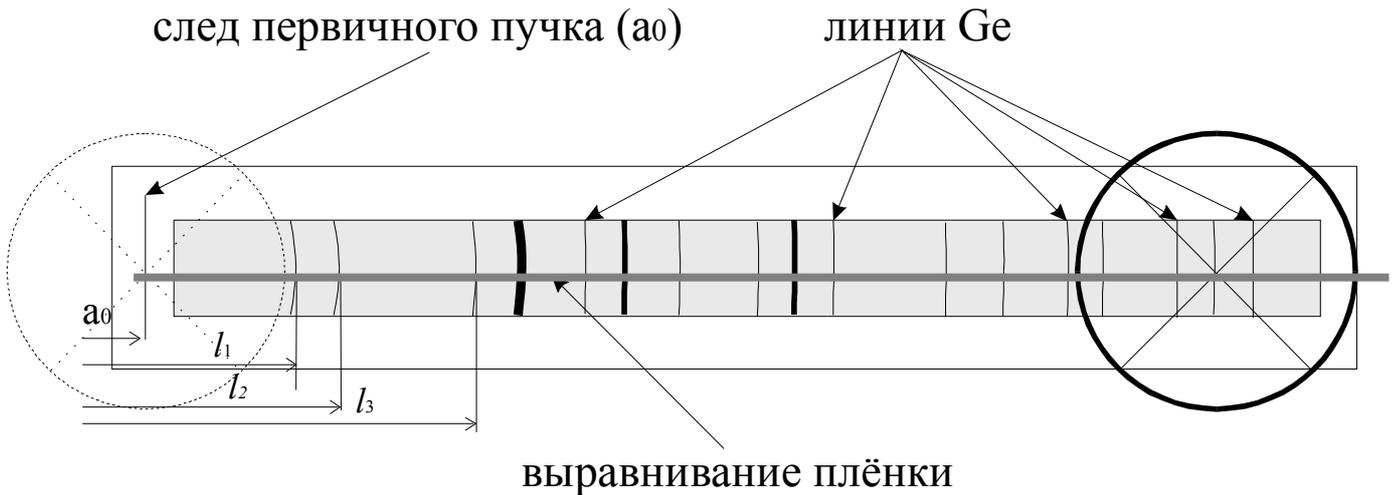


Рис.15. Промер плёнки, полученной в камере Гинье [9].

Для определения положения линии используют правый микроскоп со шкалой. На Рис. 16 показаны шкала компаратора и последовательность определения значений l_i . Сначала промеряют положение нулевой линии a_0 (след первичного пучка). Её положение не обязательно (хотя желательно) должно совпадать с «0» шкалы, так как дальнейшие расчёты проводят относительно a_0 . Затем определяют положение остальных линий (включая линии стандарта): l_1 , l_2 , l_3 и т.д. Интенсивности оценивают визуально (по 100-бальной шкале), линии стандарта отмечают как «Ge».

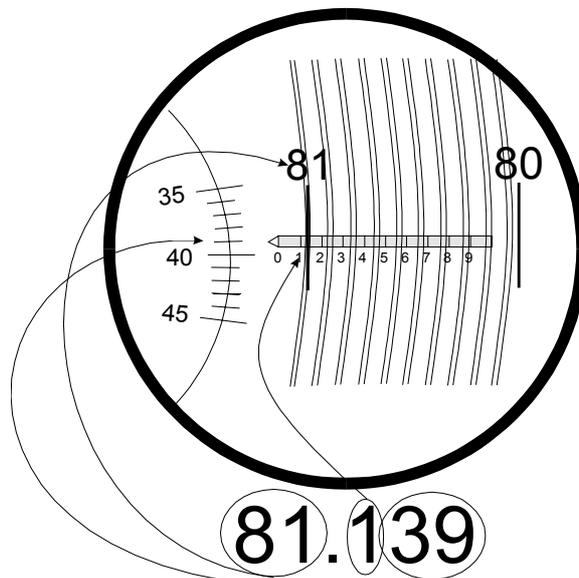


Рис. 16. Определение положения линии на компараторе [9].

Для расчета величин межплоскостных расстояний d и углов дифракции 2θ , последующего расчета параметров ячеек по МНК и т.д. Полученные данные обрабатывают с помощью пакета программ POWDER (версия 1 для DOS, версия 2 – для Windows).

Для промера вводят в программу значения нулевой линии. Программа рассчитывает теоретические положения линий германия в предположении, что коэффициент кадра равен 0.250. Вводят экспериментальные значения линий германия и методом наименьших квадратов рассчитывают коэффициент кадра (эта величина должна уложиться в диапазон 0.248 – 0.253). Если использовался другой стандарт, необходимо это указать (возможно, ввести в программу точные значения межплоскостных расстояний из справочника). После этого приступают к вводу положений линий и их интенсивностей. Программа автоматически рассчитывает величины d , 2θ и $Q = 10^4/d^2$. *Линии германия или другого внутреннего стандарта, если они явно не перекрываются с линиями анализируемого образца, на этом этапе в программу не вводят.*

Данные, зарегистрированные на дифрактометре ДРОН-3М, записываются в текстовом формате, который можно обработать вручную с помощью программы EXPRESS. Для автоматической обработки следует перевести данные в формат STOE, после чего использовать программу для обработки данных WinXpW. Она позволяет как определить положения и интенсивности отражений, так и провести фазовый анализ образца.

Для проведения фазового анализа используется программа SEARCH-MATCH. Открывают файл с набором данных (он имеет расширение RAW). Затем с помощью команды Phase Analysis выбирают PDF-карточки соединений, содержащих элементы, входящие в состав образца (так же, как в программе PCPDFWIN).

В принципе, программа позволяет выбирать соединения, содержащие большее число элементов, чем задано, например, соединения, состоящие из 4 – 5 элементов, в

состав которых обязательно входят, скажем, Mg, Cr и O. Это важно при поиске примесей. Например, если образец $MgCr_2O_4$ получали сплавлением сульфатов, в качестве примеси могут остаться (основные) сульфаты магния и/или алюминия. Задав поиск веществ, содержащих Mg, O и третий элемент, можно провести поиск основных сульфатов магния, а затем и алюминия (Al, O, третий элемент).

Литературные рентгенограммы отображаются на экране в виде штрихдиаграмм, экспериментальная – в виде графика. Перебирая соответствующие карточки PDF, можно провести фазовый анализ образца, а для неизвестных веществ (например, твердых растворов) попытаться подобрать изоструктурные (рентгенограммы которых наиболее похожи на рентгенограмму данного образца). Пример такой рентгенограммы для однофазного образца дан на Рис. 17.

Если рентгенограмма получена в камере типа Гинье, программа выдает распечатку величин d , I и Q . Эти результаты приходится сверять с карточками PDF вручную (как это делать, рассмотрено выше).

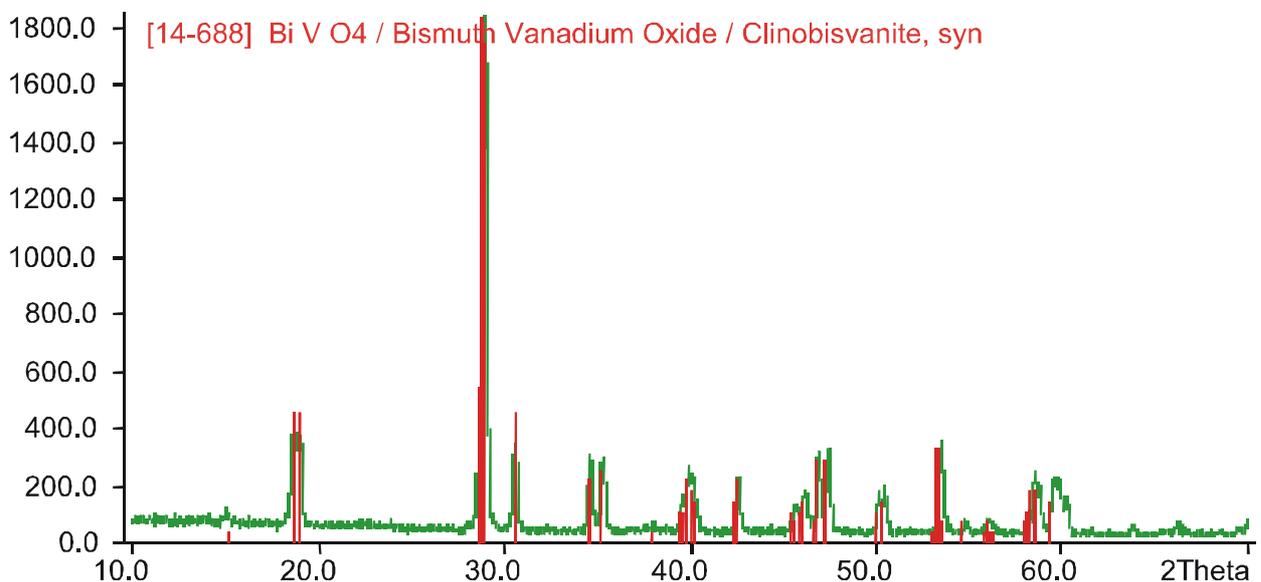


Рис. 17. Рентгенограмма однофазного препарата (линии рентгенограммы эталонного образца показаны вертикальными штрихами).

Обработка данных с целью получения параметров кристаллической решетки. Для получения этих данных из рентгенограммы, снятой на дифрактометре (формат RAW), исходный файл обрабатывают с помощью программы Pattern fitting пакета WinXpoW. С помощью команды Find peaks находят относительные положения наиболее ярких пиков. Иногда некоторые, относительно слабые пики оказываются неучтенными программой. С помощью команды Edit peaks (пиктограмма " | | | ") их вводят вручную. Подводят курсор максимально близко к вершине неучтенного пика и дважды ударяют по левой кнопке мыши. После того, как все пики введены, приступают к обработке рентгенограммы. Следует отметить, что при высоком фоне программа может работать не очень стабильно, поэтому сначала 5 – 7 раз нажимают на пиктограмму "N1" (1 цикл расчета по МНК) и только после этого – пиктограмму "N" (расчет по МНК до сходимости). Часть слабых пиков программа может исключить из расчета (тонкие красные линии). Их можно попробовать включить в расчет повторно, вводя по одному. После того, как достигнут согласованный результат, командой Save сохраняют список пиков, выбирая формат PKS или PFT. Если программа выдает предупреждение о наличии отрицательных интенсивностей (в нашем случае – артефактов), их следует удалить из списка пиков вручную (команда Edit peaklist). Список распечатывают и вводят в программу POWDER (в этом случае в меню Set geometry выбирают вариант Diffractometer и вводят величины углов дифракции 2θ , выбрав соответствующее излучение антикатада в меню "длина волны", пиктограмма " λ ").

После того, как все данные введены, файл промера сохраняют, соответствующее ему окно закрывают и открывают снова, выбирая программу для проведения МНК (пиктограмма "[1,0,0]"). В рамках данного практикума проводится только индентификация методом аналогий. Поэтому на запрос программы о типе кристаллической решетки следует ввести те же данные, что и для вещества, по аналогии с которым предполагается обрабатывать полученные данные. Если, например, планируется обработать

рентгенограмму шпинели, обсужденной выше (раздел 2.6.1), то в качестве рентгенограммы сравнения можно взять рентгенограмму $MgAl_2O_4$ (в принципе, любой близкой по составу шпинели). Это вещество кристаллизуется в кубической гранцентрированной решетке, поэтому на запрос программы POWDER необходимо ввести тип решетки – кубическая, тип центрировки – F (от Face-centered – гранцентрированная).

Перед началом работы окно программы выглядит следующим образом:

```
cubic F-centred cell parameters:
```

```
  a = 0.000(0)
  Volume = 0.00(0)
  F(0) = 0.0(0.0000, 0)
  M(0) = 0.0( 0.00, 0)
```

N	2Th(obs)	D(obs)	Q(obs)	I/I ₀	h	k	l	Q(calc)	deltaQ
1	19.196	4.6199	468.53	42	---	---	---	not indexed	---
2	31.544	2.8340	1245.09	100	---	---	---	not indexed	---
3	37.169	2.4170	1711.78	41	---	---	---	not indexed	---
4	45.235	2.0030	2492.52	60	---	---	---	not indexed	---
5	56.208	1.6352	3739.88	12	---	---	---	not indexed	---
6	59.949	1.5418	4206.72	51	---	---	---	not indexed	---

Для определения параметров решетки методом наименьших квадратов следует ввести вручную индексы Миллера для найденных отражений. Это следует делать по аналогии с рентгенограммой эталона (см. стр. 72). Если возникает сомнение, какие индексы приписать данной линии (например, если на рентгенограмме эталона 2 линии, сопоставимые по интенсивности, расположены очень близко, то при образовании твердого раствора их взаимное положение, в принципе, может измениться на противоположное), ее на первом этапе не вводят в расчетный блок. Если требуется провести уточнение n параметров решетки ($n = 1 - 6$), расчет необходимо проводить по крайней мере по $(n + 1)$ линии. После этого необходимо провести расчет, нажав на пиктограмму "abc". Программа выдает рассчитанные значения параметров ячейки, погрешности при их вычислении, а также рассчитанные величины $Q_{\text{выч}}$ (Qcalc) и разницы между рассчитанными и экспериментальными значениями Q (deltaQ). Если последние величины не

превышают 3 – 5, приступают к индцированию всех линий рентгенограммы, для чего нажимают на пиктограмму "ind". Программа путем перебора возможных сочетаний h , k и l рассчитывает соответствующие им значения $Q_{\text{выч}}$ и сопоставляет их с экспериментальными. Если разница $|Q_{\text{эксп}} - Q_{\text{выч}}|$ не превышает некоторой пороговой величины (по умолчанию – 3 единиц), линия считается проиндцированной. В реальных условиях эту величину можно поднять до 5 – 6 (но не выше).

Если после проведения расчетов всем линиям на рентгенограмме приписаны индексы дифракции (иногда возможно несколько наборов индексов, которые приводят к практически или точно совпадающим величинам $Q_{\text{выч}}$; например, для кубической ячейки линии с индексами $hkl = 0010$ и 046 совпадут, поскольку $4^2 + 6^2 = 10^2$), полученный препарат можно считать однофазным. Следует обратить внимание на критерии качества индцирования. Программа рассчитывает два критерия: $F(N')$ и $M(N'')$ по формулам

$$F(N') = \frac{2\vartheta_{N'}}{\langle 2\vartheta \rangle \cdot N'_{\text{calc}}} \text{ и } M(N'') = \frac{Q_{N''}}{2 \cdot \langle \Delta Q \rangle \cdot N''_{\text{calc}}},$$

где, где N' и N'' – количество линий, включенных в расчет (максимум 25 для N' и 20 для N''), N'_{calc} и N''_{calc} – количество линий, которые теоретически должны наблюдаться при данных параметрах и типе решетки до N' -й и N'' -й, соответственно, $\langle \Delta 2\vartheta \rangle$ и $\langle \Delta Q \rangle$ – среднеквадратические отклонения величин 2ϑ и Q в диапазоне от 1-й до N' -й (N'' -й) линий соответственно. Форма записи этих критериев $F(N') = F(\langle \Delta 2\vartheta \rangle, N'_{\text{calc}})$, $M(N'') = M(\langle \Delta Q \rangle, N''_{\text{calc}})$. В нашем случае важны только величины $\langle \Delta 2\vartheta \rangle$ и $\langle \Delta Q \rangle$, которые не должны превышать 0.025° и 3 единицы, соответственно. После того, как индцирование проведено, окно выдачи программы имеет вид:

cubic F-centred cell parameters:

a = 8.0118(8)
 Volume = 514.3(1)
 F(6) = 49.7(0.0121, 10)
 M(6) = 221.7(0.95, 10)

N	2Th(obs)	D(obs)	Q(obs)	I/I ₀	h	k	l	Q(calc)	deltaQ
1*	19.196	4.6199	468.53	42	1	1	1	467.38	1.15
2*	31.544	2.8340	1245.09	100	2	2	0	1246.34	-1.25
3*	37.169	2.4170	1711.78	41	3	1	1	1713.71	-1.94
4*	45.235	2.0030	2492.52	60	4	0	0	2492.67	-0.15
5*	56.208	1.6352	3739.88	12	4	2	2	3739.01	0.88
6*	59.949	1.5418	4206.72	51	5	1	1	4206.38	0.34

В данном случае среднеквадратические отклонения углов 2θ и величин Q составляют 0.012° и 0.95 ед., что существенно ниже пороговых величин. Нет никакого повода беспокоиться о качестве обработки рентгенограммы.

2.4.3. Пикнометрическое определение плотности

Этот метод позволяет экспериментально измерить значение плотности полученного порошкообразного образца. Для его выполнения необходимо небольшое количество исследуемого вещества (порядка 0.5 г). Из приборов необходимы точные весы (с точностью взвешивания до 0.0001 г), специальные сосуды-пикнометры, откалиброванные на определенный объем жидкости (10-20 мл) и устройство для вакуумирования – водоструйный насос и подключенный к нему специальный стеклянный колокол или вакуум-эксикатор. Последовательность действий следующая:

1. Взвешивают пустой сухой и чистый пикнометр – m_1 ;
2. Взвешивают пикнометр, заполненный водой до метки – m_2 ;
3. Взвешивают сухой пикнометр, заполненный веществом – m_3 ;
4. Заливают в пикнометр с веществом воду и дегазируют в течение 20-30 мин под вакуумом для удаления воздуха, находящегося между частичками порошка. После этого убеждаются, что вода находится на уровне метки (при необходимости долить) и взвешивают пикнометр – m_4 .

По таблице в справочнике находят плотность воды $\rho(\text{H}_2\text{O})$ при температуре измерений. Далее из результатов измерений m_2 и m_1 находят:

- массу воды в пикнометре- $m^p(\text{H}_2\text{O}) = m_2 - m_1$;
- объем пикнометра – $V^p = m^p(\text{H}_2\text{O})/\rho(\text{H}_2\text{O})$;

Из результатов измерений m_3 и m_1 находят массу навески вещества – $m_s = m_3 - m_1$, а из результатов измерений m_4 , m_3 и объема пикнометра – объем вещества:

$$V_s = V^p - (m_4 - m_3)/\rho(\text{H}_2\text{O})$$

Отсюда вычисляют его плотность $\rho_s = m_s/V_s$.

Ошибку измерения плотности можно вычислить по формуле¹¹:

$$\Delta\rho = \rho \left(\frac{2\Delta m}{m_3 - m_1} + \frac{4\Delta m}{m_2 + m_3 - m_1 - m_4} + \frac{\Delta\rho(\text{H}_2\text{O})}{\rho(\text{H}_2\text{O})} \right)$$

где Δm – ошибка измерения массы при взвешивании, ρ – полученное значение плотности, $\rho(\text{H}_2\text{O})$ – плотность воды и $\Delta\rho(\text{H}_2\text{O})$ – ошибка определения плотности воды (последние две величины приведены в справочнике).

Ошибку обязательно следует посчитать и убедиться, что переписывать в отчет все 12 цифр, выданных калькулятором при подсчете плотности, нет необходимости – она определяется с намного меньшей точностью, которую также надо привести в отчете.

Полученную таким образом плотность вещества интересно сравнить с вычисленной по результатам рентгенометрических измерений.

¹¹ Эту формулу легко получить, пользуясь стандартными правилами вычисления ошибок (при сложении и вычитании складываются абсолютные ошибки, при сложении и умножении – относительные), которые выводятся в курсах теории вероятности и математической статистики [8].

Теоретическое значение (так называемая рентгеновская плотность, $\rho_{\text{выч}}$) рассчитывается по формуле $\rho = 1.66 \cdot Z \cdot M / V$, где M – масса формульной единицы вещества (в а.е.м.), Z – число таких единиц в элементарной ячейке (берется из результатов рентгенометрических исследований), V – объем ячейки (Å^3). Ошибку рассчитанной таким образом рентгеновской плотности можно оценить по формуле $\Delta\rho = \rho \cdot (\Delta a/a + \Delta b/b + \Delta c/c)$, где ρ – рассчитанное значение плотности; a и Δa – средние значения параметров решетки и ошибки их определения. Для веществ, ячейка которых имеет форму куба, как у шпинели, это выражение упрощается до $\Delta\rho = 3 \cdot \rho \cdot \Delta a/a$.

Например, для рассмотренного выше образца шпинели примем состав $\text{Fe}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$. Только что приведенная формула соответствует как раз формульной единице. Ее масса составляет $M = 0.5 \times 65.4 + 0.5 \times 55.8 + 2 \times 27 + 4 \times 16 = 178.6$ а.е.м. Для шпинели $Z = 8$. Значение рентгеновской плотности составит $1.66 \times 178.6 \times 8 / (8.0118(8))^3 = 4.612(2)$ г/см³.

Экспериментально найденная плотность всегда ниже, чем рентгеновская, что объясняется наличием в реальном образце различных дефектов структуры – например, замкнутых пустот, немного увеличивающих объем образца.

2.5. Обобщение результатов и написание отчета

Любое исследование (которое включает синтез, анализ и, возможно, другие этапы) предпринимается с конкретной целью: уточнить методику синтеза, провести поиск, экспериментально проверить высказанную гипотезу и т.п. Вся полученная в ходе выполнения работы информация должна быть обобщена, сделаны необходимые выводы и, возможно, предсказания. Только в этом случае результат окажется полезным не только для экспериментатора, получившего его, но и для других исследователей. Отрицательные

результаты не менее важны, чем положительные, поскольку указывают, что такой путь синтеза не проводит к желаемому результату.

При обобщении материала важно лаконично и четко описать алгоритм и все этапы проведения работы. Этот раздел должен включать *обсуждение, а не констатацию* полученных результатов. Необходимо сопоставить полученные данные с литературными, сделать из них выводы и показать, как полученный результат соответствует цели проведенной работы. При этом могут появиться какие-то предположения, найтись аналогии с литературными данными. Часть предположений, очевидно, потребует экспериментальной проверки, которую можно будет провести прямо по ходу выполнения задачи. Поэтому необходимо *сразу же тщательно обдумать каждый полученный результат*.

В науке выработан традиционный стиль подачи результатов. В данном конкретном случае выполнение задачи завершается написанием отчета по правилам, принятым для настоящих научных отчетов. В нем необходимо представить следующую информацию:

- формулировку задачи, как ее себе представляют авторы отчета;
- сведения из литературы, использованные при планировании и проведении экспериментов и обработке результатов (со ссылками на литературные источники);
- расчеты составов образцов и обоснование их выбора;
- ход выполнения экспериментальной работы;
- обсуждение результатов и их анализ;
- выводы из проделанной работы;
- экспериментальные данные – дифрактограммы, спектры и т.д.;
- материальные затраты на выполнение задачи: количество использованных реактивов, разбитой посуды и т.д.

Отчет должен быть написан четко и сжато, и содержать только необходимую информацию. В качестве примеров можно использовать ранее

написанные студентами ФНМ отчеты по данному практикуму (<http://www.hsms.msu.ru>) или Приложение.

Рекомендуемая литература

Основная:

1. Аносов В.Я., Погодин С.А. Основные начала физико-химического анализа. М., Химия, 1947.
2. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник, Л.: Наука, 1985.
3. Практикум по неорганической химии. / Под ред. Третьякова Ю.Д.– Издательский центр «Академия», 2004.
4. Турова Н.Я. Неорганическая химия в таблицах. – М., "ЧеРо", 2002.
5. Кертман Л. Качественный химический полумикроанализ. М.-Л., Госхимиздат, 1949.
6. Пушаровский Д.Ю. Рентгенография минералов. М., Геоинформмарк, 2000.
7. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М.:Изд-во МГУ, 1976.
8. Севастьянов Б.А.. Курс теории вероятностей и математической статистики. М.: Наука,1982.
9. Шпанченко Р.В., Розова М.Г. Рентгенофазовый анализ. Методическая разработка для спецпрактикума к курсу лекций “Практические аспекты рентгеновской дифрактометрии”. – М., МГУ, Химический ф-т (ЛФОП), 1998.
10. Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ. М., Химия, 1973.

Дополнительная

11. Вест А. Химия твердого тела. М., Мир, 1988
12. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М., Химия, 1974.
13. Справочник химика. М.-Л.: Химия, 1965. тт. 1 – 3.
14. Справочник по растворимости. М.-Л., Изд. АН СССР, 1962.
15. Практическое руководство по неорганическому синтезу. / Под ред. Брауэра Г.– М., Мир, 1985. тт. 1 – 6.
16. Химическая энциклопедия. / Под ред. Кнунянца И.Л., Зефирова Н.С., Кулова Н.Н. – М., Изд-во "Советская энциклопедия", 1988. тт. 1 – 5.
17. Синтезы неорганических соединений. / Под ред. Джолли У. – М., Мир, 1967, тт. 1 – 3.
18. Ключников Н.Г. Руководство по неорганическому синтезу. / Под ред. Сканави-Григорьева М.С. – М.-Л., Госхимиздат, 1953.

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА.

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

отчет по десятинедельному практикуму:

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

Выполняли:

Руководители:

Москва 200__

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.	7
4. Анализ результатов	7
5. Выводы	9
6. Список литературы	10

1. Введение.

Цель данной работы состояла в исследовании возможности образования твердых растворов на основе SnO_2 при допировании его оксидами марганца.

Оксид MnO_2 характеризуется той же структурой, что и SnO_2 , но радиус Mn^{IV} существенно меньше, чем Sn^{IV} . Эта разница не столь ярко выражена при сравнении Sn^{IV} и Mn^{III} , но Mn_2O_3 обладает другой стехиометрией и структурой.

Кроме того, при вероятных температурах синтеза, больших 900°C , термодинамически устойчив только смешанный оксид марганца (II, III) Mn_3O_4 , при этом $R(\text{Mn}^{\text{II}}) \gg R(\text{Sn}^{\text{IV}})$. Таким образом, оценить возможность существования искомым твердых растворов заранее представляется затруднительным, и необходимы экспериментальные изучения, желательно с привлечением нескольких синтетических подходов. Насколько нам известно, исследования подобного рода ранее систематически не проводились.

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 $P4_2/mnm$). Температура плавления SnO_2 – 1630°C ; плотность $d = 7.0096$ г/см³; теплоемкость $C_p^\circ = 52.2$ Дж/(моль·К); теплота образования $\Delta_f H^\circ = -577.63$ кДж/моль; энтропия $S^\circ_{298} = 49.01$ кДж/(моль·К).

SnO_2 испаряется преимущественно в виде SnO , в парах присутствуют также O_2 и оксиды Sn_nO_n , где $n = 2, 3$ или 4 ; уравнения зависимости давления пара от температуры: $\lg p(\text{O}_2, \text{Па}) = 13.22 - 20000/T$.

SnO_2 не растворим в воде, устойчив в водных растворах кислот, солей, щелочей, различных восстановителей. При сплавлении со щелочами и карбонатами образует станнаты M_2SnO_3 , которые гидратируются до $\text{M}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$; при нагревании в присутствии восстановителей превращается в металл. SnO_2 – полупроводник n -типа, ширина запрещенной зоны $3,54$ эВ (300 К); подвижность электронов 7 см²/(В·с); концентрация носителей заряда $3.5 \cdot 10^{14}$ см⁻³; удельное сопротивление $\rho = 3.4 \cdot 10^3$ Ом·см. SnO_2 прозрачен для видимого света и отражает ИК-излучение с длиной волны больше 2 мкм.

В природе оксид олова (IV) представлен минералом касситеритом (оловянный камень). Поликристаллический SnO_2 получают прокаливанием соединений 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..

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].

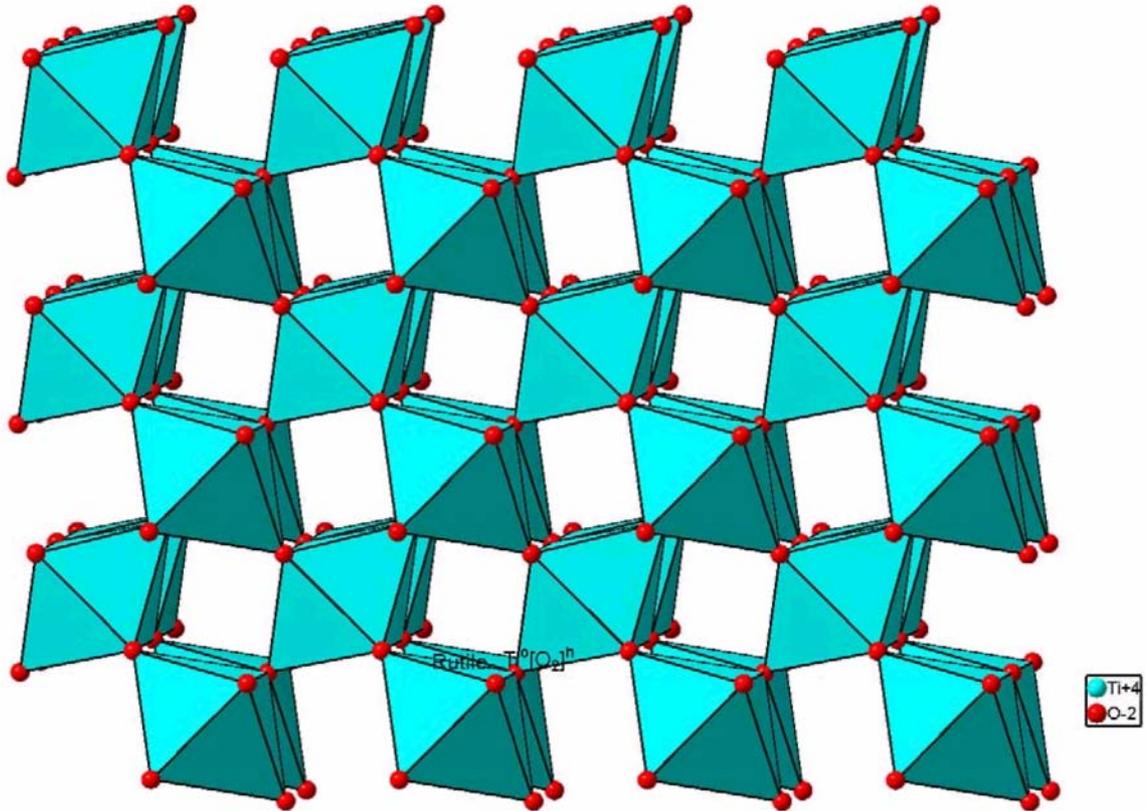
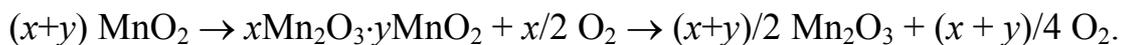


Рис. 1. Структура рутила.

2.2 Свойства оксидов марганца.

MnO_2 – черные или коричнево-черные кристаллы, имеющие структуру рутила (см рис.1) Параметры решетки $a = 4.4041$ нм, $c = 2,8765$ нм. Термодинамические функции: $\Delta_f H^\circ_{298} = -521.5$ кДж/моль, $S^\circ_{298} = 53.1$ Дж/моль·К. Плотность 5.03 г/см³. Разлагается при температуре 535°C :



Преимущественно существует в форме нерастворимых в воде гидратов.

В природе 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. 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 кубической сингонии, собственный структурный тип, параметры решетки $a = 9.43$ нм. $Z = 16$, пространственная группа $Ia\bar{3}$. Плотность 4.51 г/см³. Оксиду состава Mn_2O_3 могут отвечать две формулы с различными степенями окисления марганца: $\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ и $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_3$. Одна – продукт разложения пиролюзита, другая – продукт окисления MnO кислородом воздуха. Разлагается при температуре 1080°C :



Природный минерал браунит, отвечающий составу Mn_2O_3 , является производным Mn^{II} и Mn^{IV} .

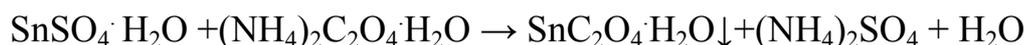
Mn_3O_4 – черные кристаллы ромбической сингонии, $a = 9.5564$ нм, $b = 9.7996$ нм, $c = 3.024$ нм, $Z = 4$, пространственная группа $R\bar{3}m$. Температура плавления 1560°C ; $\Delta_f H_{298} = -1387.6$ кДж/моль; $S^\circ_{298} = 154.8$ Дж/(моль·К). Плотность 4.70 г/см³. Представляет собой $\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_4$.

3. Экспериментальная часть.

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

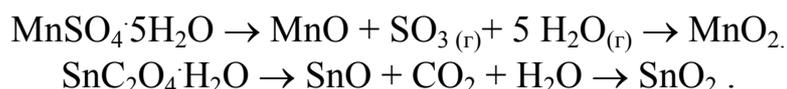
Суть способа: получение твердых оксидов путем термического разложения смеси $\text{SnC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, прокаливанием на воздухе.

Предварительный синтез $\text{SnC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Для получения оксалата олова взяли 10 г сульфата олова и 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. Наблюдали 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 7.934 г оксалата олова, при расчетной массе 9.675 г. Выход реакции составил 82 %.

Получение образцов твердых растворов проводили в соответствии с уравнениями реакций



А) 7.5% MnO_2 , 92.5% SnO_2 . Взяли 0.75 г $\text{SnC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 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. При прокаливании полученной смеси при 900°C в течение 2 часов сохранился серовато-кремовый цвет смеси. После прокаливании при 1200°C в течение 2 часов образец приобрел ярко-красный цвет. Масса образца составила 0.5 г.

При найденных условиях провели прокаливании серии образцов:

Б) 15% MnO_2 , 85% SnO_2 . (Исходно взяли 0.761 г $\text{SnC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 0.088 г $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) Масса образца после прокаливании составила 0.53 г.

В) 22% MnO_2 , 78% SnO_2 (Исходно взяли 0.670 г $\text{SnC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 0,204 г $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Масса образца после прокаливании составила 0.52 г.

Г) 28% MnO_2 , 72% SnO_2 (0.670 г $\text{SnC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0,291 г $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Масса образца составила 0.56 г.

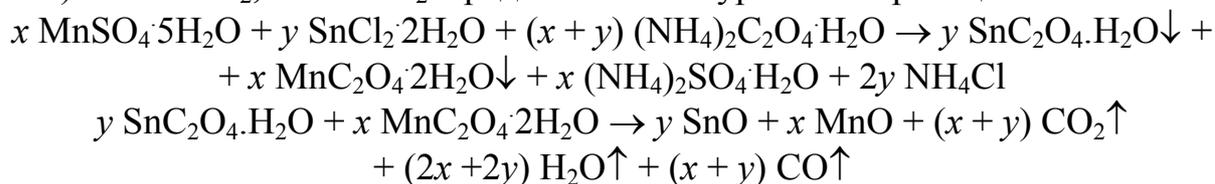
3.2. Второй способ получения твердых растворов оксидов марганца

в диоксиде олова.

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

Получение образцов твердых растворов.

А) 40% MnO₂, 60% SnO₂ Предполагаемые уравнения реакций:



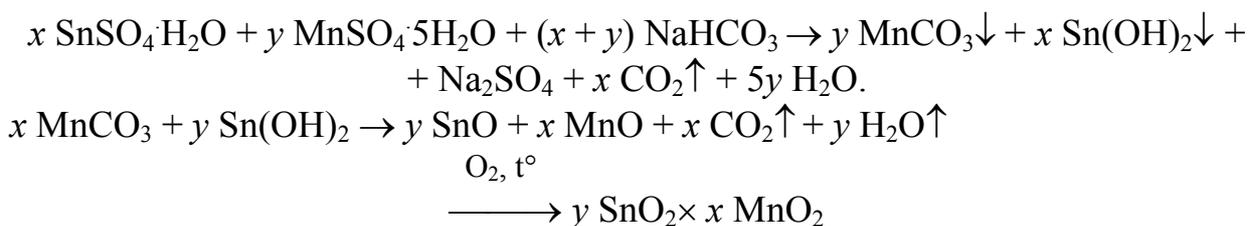
Было взято 0.776 г MnSO₄·5H₂O, 1.050 г SnCl₂·2H₂O и 0.950 г (NH₄)₂C₂O₄·H₂O. MnSO₄·5H₂O и SnCl₂·2H₂O растворили в 200 г воды, а (NH₄)₂C₂O₄·H₂O в 100 г воды. Затем полученные растворы слили и отстоявшийся осадок отфильтровали и прокалили на воздуходувной горелке. Дальнейшее прокаливание в режиме 900°C также не привело к образованию гомогенного образца. После прокаливания при 1200°C в течение 2 часов образец приобрел ярко-красный цвет. Масса образца после прокаливания 0.868 г.

Б) 1% MnO₂, 99% SnO₂. Взяли 0.140 г MnSO₄·5H₂O, 2.921 г SnCl₂·2H₂O и 2.180 г (NH₄)₂C₂O₄·H₂O. Масса образца после термообработки – 1.835 г.

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

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

Получение образцов твердых растворов.

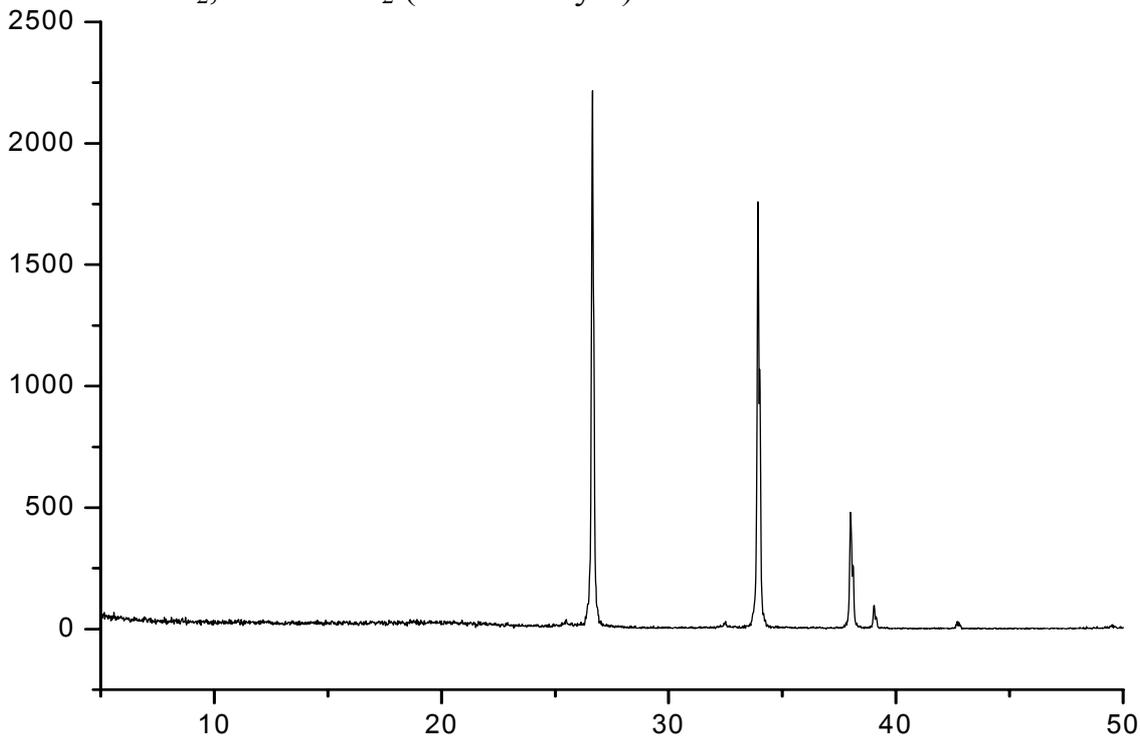


А) 1% MnO₂/99% SnO₂. Взяли 3.091 г SnSO₄·H₂O, 0.371 г MnSO₄·5H₂O и 1.752 г NaHCO₃. Продукты соосаждения отфильтровали и прокалили на воздуходувной горелке, наблюдалось экзотермическое разложение карбоната марганца. Образец массой 2.025 г разделили на три части и прокалили в различных условиях: 1) при 900°C в течение 2 часов; 2) при 900°C 2 часа, и затем при 1200°C еще 2 часа; 3) при 1200°C 2 часа. Во всех трех случаях образцы сохранили белый цвет.

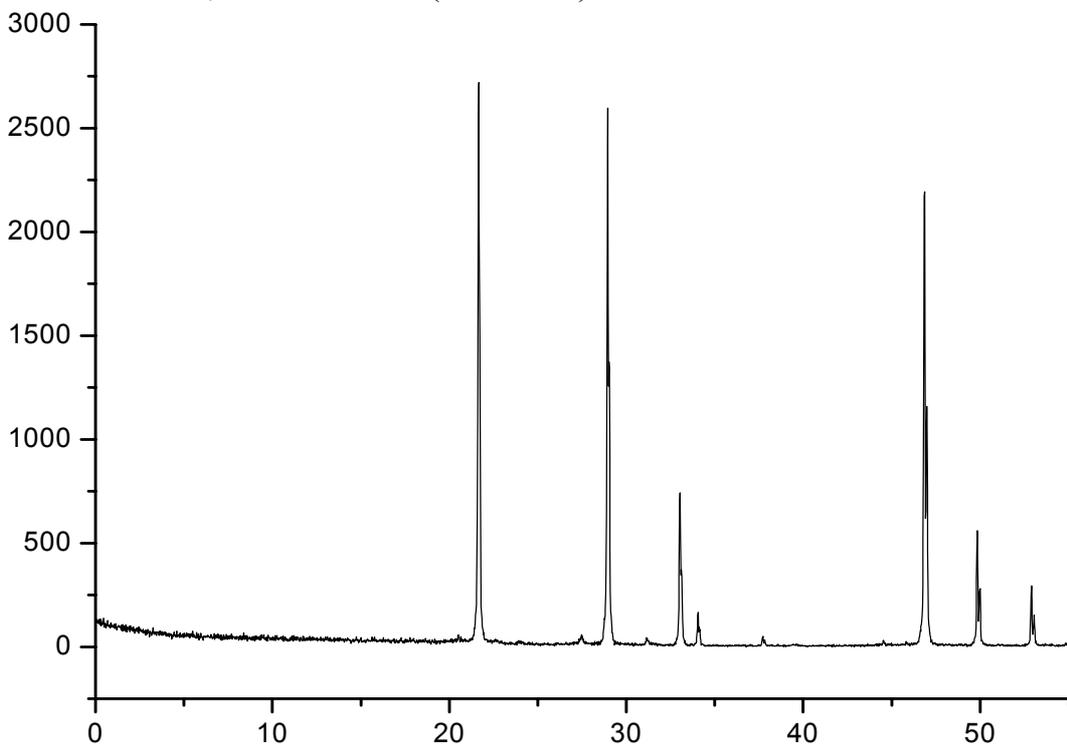
4. Анализ результатов.

Кроме пиков матричного образца $(\text{Sn,Mn})\text{O}_2$, на рентгенограммах присутствуют пики, наиболее соответствующие оксиду Mn_2O_3 . С изменением концентрации марганца в оловянной матрице положения отражений практически не меняются, что свидетельствует об отсутствии сколько-либо протяженных твердых растворов на основе SnO_2 . Примеры дифрактограмм представлены ниже.

1% MnO_2 , 99 % SnO_2 (по способу 2):



7.5% MnO_2 , 92.5 % SnO_2 (способ 1):



По данным РФА были рассчитаны параметры фазы со структурой рутила:

Образец	<i>a</i> нм	<i>c</i> нм
7.5% MnO ₂ , 92.5% SnO ₂	0.47302(7)	0.31825(6)
15% MnO ₂ , 85% SnO ₂ .	0.47291(9)	0.31820(8)
40% MnO ₂ , 60% SnO ₂	0.47326(4)	0.31838(3)
1% MnO ₂ , 99% SnO ₂ (способ 1)	0.47262(8)	0.3179(1)
1% MnO ₂ , 99% SnO ₂ (способ 2)	0.47312(4)	0.31820(5)
1% MnO ₂ , 99% SnO ₂ (способ 3)	0.47338(4)	0.31847(3)

В пределах погрешности подсчета параметров решетки наших твердых растворов практически не изменяются (в сравнении с параметрами решетки SnO₂: $a=0.4738$ нм, $c = 0.3188$ нм).

Отсутствие сколько-либо выраженных твердых растворов при 1200°C и кинетические трудности получения однофазных образцов при более низких температурах позволяют предположить, что данная система может быть перспективна лишь при получении материалов, в которых требуется очень малая степень легирования инертной матрицы ионами, способными к легкому обратимому изменению степени окисления. Марганец как раз является таким элементом, и подобные материалы, возможно, следует проверить на наличие каталитической активности в процессах окисления.

Первый способ показал высокую степень кристалличности образца, и высокий выход, но кристаллизация образца не происходит при температуре отжига 900°C. Второй способ показал низкую степень закристаллизованности образцов (РФА показал крайне низкую степень кристалличности образца 2.2), средний выход и недостаточность отжига при 900°C. Третий способ показал низкий выход с высокой степенью кристалличности и гомогенизации, и кристаллизацию при 900°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.

5. Выводы.

1. Изучено взаимодействие в ранее не исследованной системе SnO₂ – MnO₂ – (Mn₂O₃).
2. Показано практическое отсутствие образования твердых растворов на основе SnO₂.
3. Оптимальным с точки зрения выхода является способ синтеза, основанный на совместном прокаливании кристаллогидратов оксалата олова и сульфата марганца.

6. Список литературы.

1. Практикум по неорганической химии (под руководством Третьякова Ю.Д.) Издательский центр «Академия», 2004.
2. Справочник химика. Т. 3. М.: Химия, 1965.
3. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия, т. II. М.: Мир, Москва, 1969.
4. Некрасов Б.В. Основы общей химии. М.: Химия, 1973.
5. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия, т. II. М.: Химия, 2001.