

УДК 546.41; 546.42; 546.43; 546.46; 546.814

DOI: 10.15372/KhUR20180516

Механохимический синтез двойных гидроксидов олова и щелочно-земельных металлов

В. Р. ХУСНУТДИНОВ¹, А. В. ЛОГИНОВ^{1,2}, А. И. АПАРНЕВ², Н. Ф. УВАРОВ^{1,2}¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, Новосибирск (Россия)

E-mail: V.Khusnutdinov@gmail.com

²Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск (Россия)

Аннотация

Показана возможность прямого механохимического синтеза двойных гидроксидов олова и щелочно-земельных металлов двумя способами: из пентагидрата хлорида олова (IV) и гидроксидов или солей щелочно-земельных металлов (в последнем случае при одновременном воздействии NaOH). Двойной гидроксид магния и олова удалось синтезировать только первым способом, а соединения кальция, стронция и бария – обоими. Рентгеновские дифрактограммы полученных двойных гидроксидов $M\text{Sn}(\text{OH})_6$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) хорошо согласуются со структурными данными, полученными в ранних работах и представленными в кристаллографических базах данных. В продуктах содержится незначительная примесь карбонатов, входящих в состав исходных реагентов.

Ключевые слова: двойные гидроксиды $M\text{Sn}(\text{OH})_6$ ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), механохимический синтез, соли и гидроксиды щелочно-земельных металлов, примеси карбонатов щелочно-земельных металлов

ВВЕДЕНИЕ

Двойные гидроксиды олова (IV) и металлов (II) общей формулы $M\text{Sn}(\text{OH})_6$, где M – двухзарядные катионы [1, 2], могут быть использованы как прекурсоры для получения различных монофазных и композиционных функциональных материалов со стехиометрическим отношением M/Sn . Для синтеза таких материалов использовали методы ультразвукового [3] или золь-гель синтеза с помощью соосаждения из растворов [4–7]. Ранее мы синтезировали двойной гидроксид $\text{MgSn}(\text{OH})_6$ методом соосаждения из растворов солей с целью дальнейшего изучения продуктов его термического разложения. Оказалось, что продукт термолиза полученного соединения содержит избыток диоксида олова [6, 7], по-видимому, из-за сложности обеспечить строгую стехиометрию при соосаждении. Кроме того, попытки получить бариевый

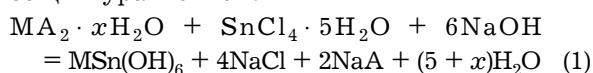
аналог этого соединения не увенчались успехом: вместо $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ образуется оксогидроксид $\text{BaSnO}(\text{OH})_4$. Также продукт содержал большое количество примеси карбоната бария.

В настоящей работе предложен относительно простой в аппаратном исполнении метод твердофазного механохимического синтеза двойных гидроксидов щелочно-земельных металлов и олова из солей и гидроксидов, который позволяет более точно дозировать количественный состав исходных реагентов, уменьшить количество используемых растворителей (только для промывки продукта) и сократить время синтеза. Аналогичные методы “мягкого” механохимического синтеза известны и описаны ранее в литературе [8]. В частности, в [9] предложены методы синтеза из кристаллогидратов солей. С помощью механохимического подхода синтезирован ряд двойных гидроксидов состава $M\text{Sn}(\text{OH})_6$ ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердофазный синтез гидроксостанатов щелочно-земельных металлов осуществляли двумя способами.

В первом случае в фарфоровый сосуд помещали смесь твердых реагентов: $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (квалификации “х. ч.”) и соли щелочно-земельного металла $\text{MA}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, взятые в атомном соотношении $\text{Sn}/\text{M} = 1 : 1$; в качестве солей $\text{MA}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ выбраны $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (“х. ч.”), CaCl_2 (безводный, “х. ч.”) $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (“х. ч.”) и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (“х. ч.”). Смесь тщательно перемешивали и затем добавляли гранулированный твердый гидроксид натрия (“х. ч.”) в атомном соотношении $\text{Sn}/\text{Na} = 1 : 6$. Полученную реакционную смесь (общая масса шихты 2 г) подвергали механическому воздействию в лабораторной мельнице X 330H (ускорение 40g, объем барабана 4 мл, мелющее тело из карбида вольфрама в виде шестиугольника массой 20 г) в течение 3 мин. В процессе реакции выделялась вода и образец превращался в суспензию, поэтому твердую фазу отфильтровывали на бумажном фильтре, используя водоструйный насос, и несколько раз промывали дистиллированной водой, предварительно прокипяченной для удаления CO_2 . Полученные на фильтре порошки сушили в вакуумном шкафу при 80 °С в течение 8 ч. Протекающие реакции можно выразить следующим общим уравнением:



где $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{A} = \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$. Все реагенты и продукты, кроме соединений $\text{MSn}(\text{OH})_6$, хорошо растворимы в воде, поэтому после отмывки на фильтре остается только целевой продукт – двойной гидроксид олова и щелочно-земельного металла. Образцы, полученные этим способом, далее будут обозначаться M-A-Sn ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

По второму способу взаимодействие проводили между твердыми $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (“х. ч.”) и гидроксидами металлов $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (“ч.”), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (“х. ч.”), $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Ввиду высокой склонности гидроксидов стронция и особенно бария к поглощению атмосферного CO_2 с образованием карбонатов их получали непосредственно перед синтезом осаждением

NaOH из растворов солей $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и BaCl_2 , приготовленных с использованием предварительно прокипяченной воды. Осадок фильтровали на бумажном фильтре на водоструйном насосе, несколько раз промывали водой, сушили при 50 °С под вакуумом 8 ч. Полученные гидроксиды щелочно-земельных металлов смешивали с измельченным $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в атомном соотношении Sn/M , равном 1 : 3 (общая масса реакционной смеси 2 г), смесь подвергали интенсивной механической обработке в тех же условиях, что и в первом способе. Полученный продукт промывали на бумажном фильтре прокипяченной дистиллированной водой несколько раз с помощью водоструйного насоса, а затем сушили в вакуумном шкафу при 80 °С в течение 8 ч. Уравнение реакции в общем виде для этого способа можно записать в виде

$$3\text{M}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \text{MSn}(\text{OH})_6 + 2\text{MCl}_2 + (5 + 3n)\text{H}_2\text{O} \quad (2)$$

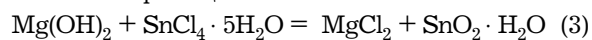
Образцы, полученные по этому способу, в дальнейшем обозначены M-OH-Sn ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

Рентгенограммы полученных образцов регистрировали на дифрактометре D8 Advance с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения и одномерного детектора Lynx-Eye с никелевым фильтром, диапазон съемки $2\theta = 8\text{--}70^\circ$ с шагом 0.02° и временем накопления 35.4 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены порошковые рентгенограммы продуктов синтеза соединений $\text{MSn}(\text{OH})_6$ из солей и гидроксидов щелочно-земельных металлов двумя указанными способами.

При синтезе $\text{MgSn}(\text{OH})_6$ первым способом, когда в качестве исходной соли использован хлорид магния, образуется монофазный хорошо окристаллизованный продукт, соответствующий описанному ранее соединению $\text{MgSn}(\text{OH})_6$ с кубической структурой (группа симметрии $Pn\text{-}3$, $a = 0.777$ нм). Синтез путем механической обработки смеси $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ вторым способом не удался. Взаимодействие начинается после добавления к реакционной смеси воды, однако в результате образуется хлорид магния, предположительно по реакции



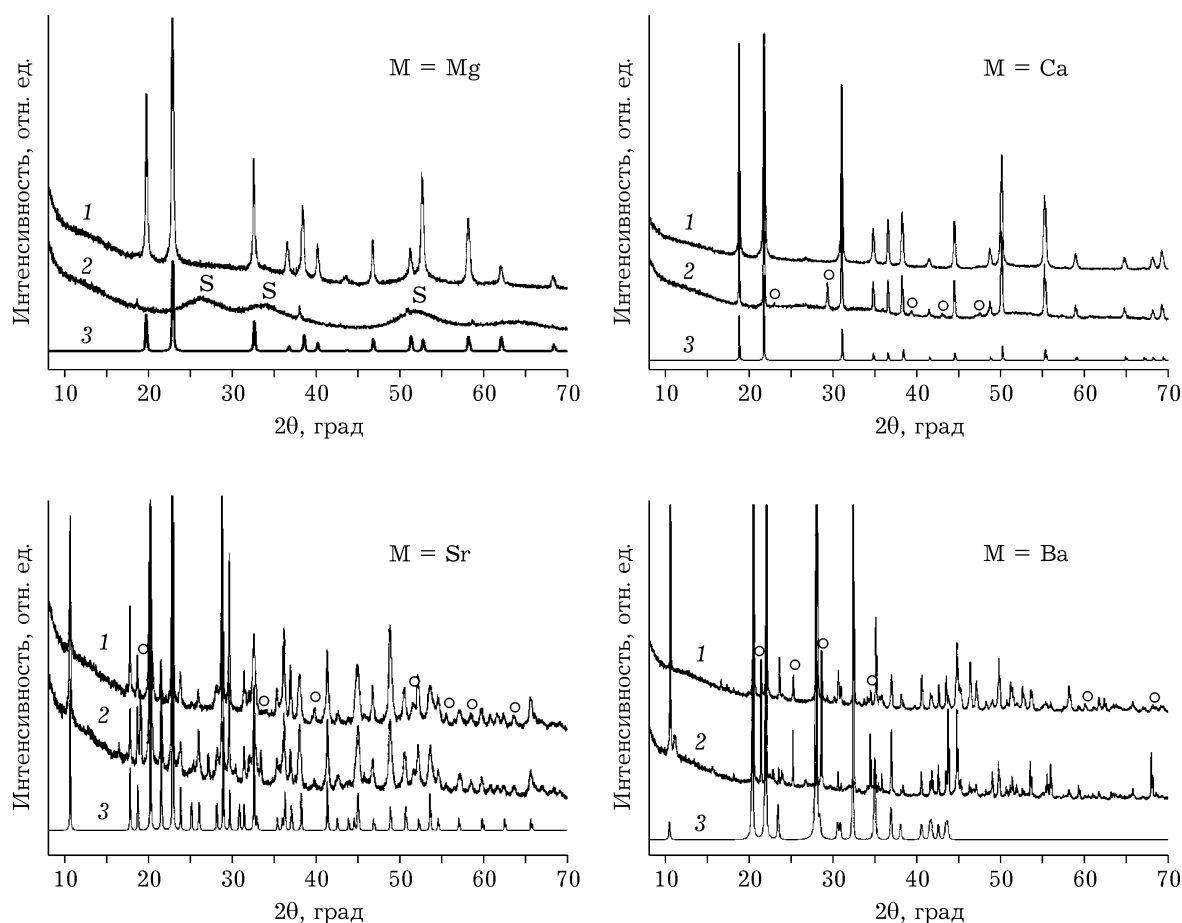


Рис. 1. Порошковые рентгенограммы образцов M-A-Sn (1), M-OH-Sn (2), полученных из солей и гидроксидов различных щелочно-земельных металлов, в сопоставлении с дифрактограммами соединений $M\text{Sn}(\text{OH})_6$, построенными по данным файлов из базы данных PDF2 (№74-366 (M = Mg), № 73-2383 (M = Ca), № 9-86 (M = Sr), № 9-53 (M = Ba)) (3). Символами "S" обозначены рефлексы, относящиеся к фазе касситерита, кружками указаны рефлексы, относящиеся к примесям карбонатов соответствующих металлов.

Образующийся MgCl_2 остается в растворе и удаляется при промывании, а гидрат диоксида олова после отмытки и вакуумной сушки переходит в нанокристаллический диоксид олова SnO_2 , сильно уширенные рефлексы которого регистрируются на рентгенограммах.

Рентгенограммы продуктов синтеза соединений $M\text{Sn}(\text{OH})_6$ из солей или гидроксидов кальция, стронция и бария также представлены на рис. 1. Оказалось, что, независимо от способа получения, в результате реакций (1) и (2) образуются практически монофазные смешанные гидроксиды состава $M\text{Sn}(\text{OH})_6$ (M = Ca, Sr, Ba). В образцах содержатся примеси карбонатов, что обусловлено их наличием в исходных гидроксидов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе показана возможность прямого механохимического синтеза двойных гидроксидов олова и щелочно-земельных металлов $M\text{Sn}(\text{OH})_6$ (M = Mg, Ca, Sr, Ba) из пентагидрата хлорида олова (IV) двумя методами: 1) из солей щелочных металлов при добавлении гидроксида натрия по реакции (1) (M = Mg, Ca, Sr, Ba); 2) из гидроксидов щелочно-земельных металлов по реакции (2) (M = Ca, Sr, Ba).

Рентгенограммы полученных продуктов хорошо согласуются со структурными данными, полученными в ранних работах и представленными в кристаллографической базе данных PDF2. Продукты содержат незначи-

тельную примесь карбонатов, что связано с их наличием в исходных реагентах.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 0301-2019-0001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Faust G. T., Schaller W. T. // *Zeitschrift fur Kristallographie*. 1971. N. 134. P. 116–141.
- 2 Strunz H., Contag B. // *Acta Crystallogr.* 1960. Vol. 13, No. 8. P. 601–603.
- 3 Jena H., Kutty G. K. V., Kutty T. R. N. // *Materials Chemistry and Physics*. 2004. Vol. 88, No. 1. P. 167–179.
- 4 Rashad M. M., El-Shall H. // *Powder Technol.* 2008. Vol. 183. P. 161–168.
- 5 Апарнев А. И., Афонина Л. И., Логинов А. В., Уваров Н. Ф. // *Журн. прикл. химии*. 2016. Т. 89, № 2. С. 202–205.
- 6 Багавиева С. К., Апарнев А. И., Уваров Н. Ф., Логинов А. В., Афонина Л. И. // 2-я Междунар. Рос.-Казахстан. науч.-практ. шк.-конф. “Химические технологии функциональных материалов”. Алматы, Казахстан, 26–27 мая 2016 г. С. 41–43.
- 7 Логинов А. В., Багавиева С. К., Апарнев А. И., Уваров Н. Ф. // *Журн. прикл. химии*. 2017. Т. 90, № 3. С. 390–392.
- 8 Аввакумов Е. Г. // *Химия уст. разв.* 1994. Т. 2, № 2–3. С. 541–558.
- 9 Khusnutdinov V. R., Isupov V. P. // V Int. Conf. “Fund. Bases of Mechanochem. Tech.”. Novosibirsk, June 25–28, 2018.