

Задача 1. Шпинель (10 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	Всего
Очки	1	2	2	2	1,5	1,5	10

Автор – А.А. Дроздов

Для получения фазы со структурой шпинели смешали нитраты металлов X и Y в соотношении 1 : 2 и прокалили. Нитрат металла X при действии аммиака образует белый аморфный осадок гидроксида, растворимый в избытке реагента. Нитрат металла Y образует кристаллогидрат аметистового цвета, который при растворении в воде буреет, образуя желтоватый раствор, становящийся бесцветным лишь при сильном подкислении азотной кислотой.

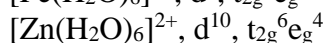
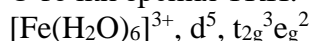
- 1) Запишите формулу шпинели. (1 балл)
- 2) Рассмотрите строение гексаакваионов X и Y с позиций ТКП. (2 балла)
- 3) Рассчитайте ЭСКП для двух аквакомплексов. (2 балла)
- 4) В структуре шпинели две трети катионов находится в октаэдрическом окружении, а одна треть – в тетраэдрическом. Предскажите координационное число каждого катиона в полученной шпинели, основываясь на ТКП. (2 балла)
- 5) Приведите структурные формулы трех различных катионов, образующихся при гидролизе гексаакваиона X. (1,5 балла)
- 6) Предложите способ получения безводного нитрата металла X исходя из металла. Запишите уравнения реакций и укажите условия их протекания. (1,5 балла)

Решение

1) Из описания свойств нитратов можно сделать вывод, что X – это цинк, а Y – железо. При прокаливании смеси нитратов цинка и железа (неважно, в какой степени окисления находилось железо в исходном нитрате) образуется шпинель состава $ZnFe_2O_4$.

2) В водном растворе нитратов в сильноокислотной среде ионы железа и цинка присутствуют в виде гексаакваионов.

С точки зрения ТКП:

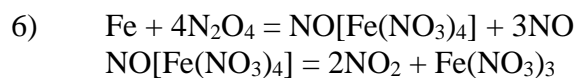
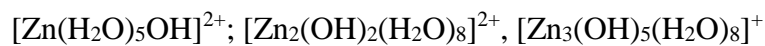


3) В обоих случаях ЭСКП = 0

4) С точки зрения ТКП ни один из катионов не имеет предпочтения в заполнении октаэдрических позиций. Должно реализоваться статистическое заполнение октаэдрических и тетраэдрических пустот катионами. В реальной структуре (см. А. Kremenovich et al, $ZnFe_2O_4$ antiferromagnetic structure redetermination//Journ. Magnet. And

Magn. Mater., 2017, v. 426, pp. 264 - 266) также реализуется смешанное заполнение обеих позиций, AB_2O_4 : $A = Zn_{1-x}Fe_x$, $B = Zn_xFe_{2-x}$, причем параметр x варьируется в зависимости от метода синтеза и температуры термообработки.

5) В растворе нитрата цинка происходит гидролиз гексаакваионов, сопровождающийся поликонденсацией. Возможные варианты ответа:



Синтез проводят в ацетонитриле или этилацетате, образовавшийся нитрозильный комплекс разлагают в вакууме слабым нагреванием