



52<sup>nd</sup> IChO 2020  
International Chemistry Olympiad

Istanbul, Turkey

CHEMISTRY FOR A BETTER TOMORROW

# 13-masala:

## Shpinel oksidlar.

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  va  $\text{Co}_3\text{O}_4$  kabi d-blok oksidlari va boshqa shunga o'xshash moddalar muhim xususiyatlarga ega. Ular shpinel minerali,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , bilan o'xshash strukturaga ega bo'lib, ularning umumiy formulasini  $\text{AB}_2\text{O}_4$  deb yozish mumkin.

d-metallar (**A** va **B**) nitratlari akva komplekslarining stexiometrik miqdorlari qizdirilib  $\text{AB}_2\text{O}_4$  shpinel kristallarini hosil qilindi va bu kristallar yuzalari markazlashgan kubsimon (*fcc*) elementar yacheykaga ega bo'lib, har bir yacheykada 8 ta  $\text{AB}_2\text{O}_4$  joylashadi. Ushbu ikki kationlar (**A** va **B**) ning joylashishiga qarab shpinel strukturalari ikki guruhga: normal va inversiv shpinellarga bo'linadi. Normal shpinellarda  $\text{A}^{2+}$  ionlari tetraedrik bo'shliqlarni va  $\text{B}^{3+}$  ionlari oktaedrik bo'shliqlarni egallasa, inversiv shpinellarda esa  $2+$  ionlarning joyi  $3+$  ionlar yarmining joylari bilan o'zaro o'rin almashadi.

Kristall moddalar elementar yacheykaning fazoning har uchchala yo'nalishida cheksiz marotaba takrorlanishidan hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan makrostrukturaning takrorlanuvchi eng kichik qismi elementar yacheyka deb ataladi. Elementar yacheyka butun boshli kristallning tuzilishi haqidagi barcha ma'lumotlarni o'zida saqlaydi. Yuzalari markazlashgan kubsimon (*fcc*) elementar yacheyka keng tarqalgan strukturalardan biri. Anionlar (**X**) *fcc* yacheykasida kubning burchaklari va yuzalarida joylashadi (har bir burchakda  $1/8$  tadan va har bir yuzada  $1/2$  tadan, chunki har bir burchak 8 ta, har bir yuzada esa 2 tadan qo'shni kublar uchun umumiy hisoblanadi). Kationlar (**M**) esa anionlar orasida hosil bo'lgan bo'shliqlarni to'ldirishadi. *fcc* elementar yacheykasida jami 8 ta tetraedrik (burchaklarda) va 4 ta oktaedrik (kubning markazida 1 ta va kubning har bir qirrasida  $1/4$  tadan, jami 3 ta) bo'shliqlar mavjud. Shu sababli elementar yacheyka tarkibi  $\text{M}_4\text{X}_4$  bo'lib, bu  $\text{MX}$  empirik formulaga to'g'ri keladi. Shpinelning elementar yacheykasi 8 ta *fcc* elementar yacheykalarining birlashishidan hosil bo'ladi.



29.746 g tuz **A** 58.202 g tuz **B** bilan aralashtirilib qizdirildi va 24.724 g  $\text{AB}_2\text{O}_4$  toza mahsulot olindi. Shpinel hosil bo'lishida tuz **A** dagi metal ioni oksidlanish darajasini saqlab qolgan bo'lsa, tuz **B** dagi metal ioni esa oksidlanish jarayoniga uchraydi. Har ikkala tuz ham bir xil miqdordagi metal va nitrat ionlari, suv molekularini saqlaydi. Shpinelning element tarkibi quyidagicha: 6.538

g metal A va 11.786 g metal B. Hosil bo'lgan mahsulot diamagnit xususiyatlarni namoyon qildi. Ushbu ma'lumotlarga asoslanib quyidagi savollarga javob bering.

1. A va B tuzlarning formulalarini aniqlang.
2. Komplekslardan birining strukturasi i) nitrat ionlarisiz va ii) bitta nitrat ioni bidentant ligand sifatida qatnashgan holda chizing va ushbu komplekslarda inversiya markazi bor yoki yo'qligini aniqlang. Agar molekulada inversiya markazi bo'lsa, har qanday atomdan ushbu markazga to'g'ri chiziq o'tkazilganda molekulaning narigi tomonida xuddi shunday masofada o'sha atomni yana aniqlash mumkin.
3. Kristall strukturada metal ionlarini kerakli joylarga joylashtirib, hosil bo'lgan struktura normal yoki inversiv shpinel ekanligini ayting.

X-nurlar difraksiyasidan olingan ma'lumotlarga ko'ra 8 ta *fcc* yacheykalaridan tashkil topgan shpinel elementar yacheykasning parametri, ya'ni kub qirrasining uzunligi 8.085 Å.

4.  $AB_2O_4$  *fcc* yacheykalaridan faqat 1 tasini chizing va undagi atomlarni ko'rsating.
5.  $AB_2O_4$  ning zichligi qanday? Diqqat:  $1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ .

Shpinel boshqa d-metallari (M) birikmalari bilan ta'sirlashsa, M qo'shimchali  $AB_2O_4$  hosil bo'lib, unda M xoh A ning, xoh B ning joyini egallashi mumkin. Keraksiz mahsulot sifatida AO (A ning monoksidi) hosil bo'ladi.

6. M birikma C da  $Mn^{2+}$  va birikma D da  $Ni^{2+}$  bo'lsa, C va D ning strukturalarida  $Mn^{2+}$  va  $Ni^{2+}$  larning joylashuvini aniqlang. Oktaedrik maydonda  $Ni^{2+}$  va  $B^{3+}$  lar uchun ajralish energiyasi  $11500 \text{ sm}^{-1}$  va  $20800 \text{ sm}^{-1}$ , elektronlarning juftlashish energiyasi esa  $19500 \text{ sm}^{-1}$  ekanligini inobatga oling.

Agar qo'shilayotgan qo'shimcha metal kam miqdorda qo'shilsa ushbu metal ionlari kristall panjarada o'zini erkin ion sifatida tutadi (M ning elektronlari shaxsan o'ziga tegishli bo'ladi va faqat atrofdagi eng yaqin bo'lgan atomlarni his qiladi).  $Mn^{2+}$  kristall panjarada o'zini erkin ion sifatida tutadi va shaxsiy elektron pog'onalariga ega bo'ladi deb qaraylik.

7.  $Mn^{2+}$  ning d-orbitallari ajralishi sxemasini chizing va uning paramagnit yoki diamagnit ekanligini aniqlang.

Magnit sezuvchanligi spin formulasi orqali quyidagicha hisoblanishi mumkin:

$$\mu(\text{spin only}) = (n(n+2))^{1/2},$$

bu yerda  $n$  – toq elektronlar soni. Ba'zi bir elektron juftlar magnit momentiga ta'sir qilganligi sababli formulaga qo'shimchalar kiritish talab etiladi. Korreksiyalovchi parametr  $a$  asosiy elektron holatga ( $a = 4$  nodegenerativ va  $a = 2$  degenerativ asosiy holat uchun, yarim to'lgan yoki to'la to'lgan elektron konfiguratsiya nodegenerativ holat, chala to'lgan orbitallar holati esa degenerativ holat deyiladi) tegishli bo'lib, u  $\lambda$  ( $Mn^{2+}$  uchun  $88 \text{ sm}^{-1}$ ,  $Ni^{2+}$  uchun  $-315 \text{ sm}^{-1}$ ), ajralish energiyasi ( $\Delta$   $Mn^{2+}$  uchun  $5000 \text{ sm}^{-1}$ ,  $Ni^{2+}$  uchun  $11500 \text{ sm}^{-1}$ ) va magnit momenti bilan quyidagicha bog'langan:

$$\mu_{eff} = \mu(\text{spin only}) \left(1 - \frac{a\lambda}{\Delta}\right).$$

Magnit sezuvchanligi tajriba yo`li bilan aniqlanadi va magnit momentiga (diamagnitik ta`sirotlarni inobatga olmasak) quyidagi formula orqali bog`langan:

$$\mu_{eff} = 2.828(X_m T)^{1/2},$$

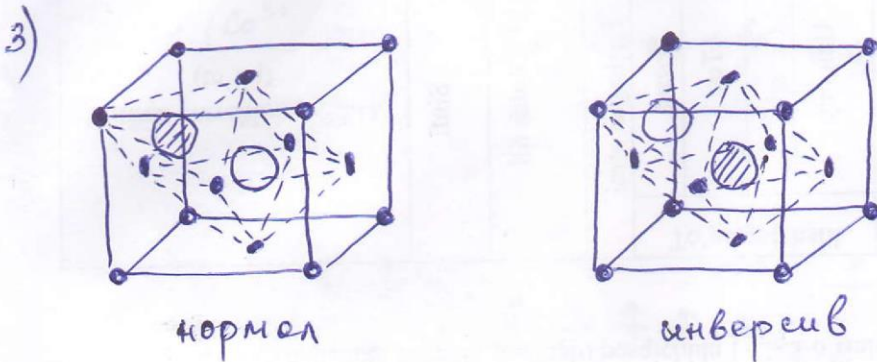
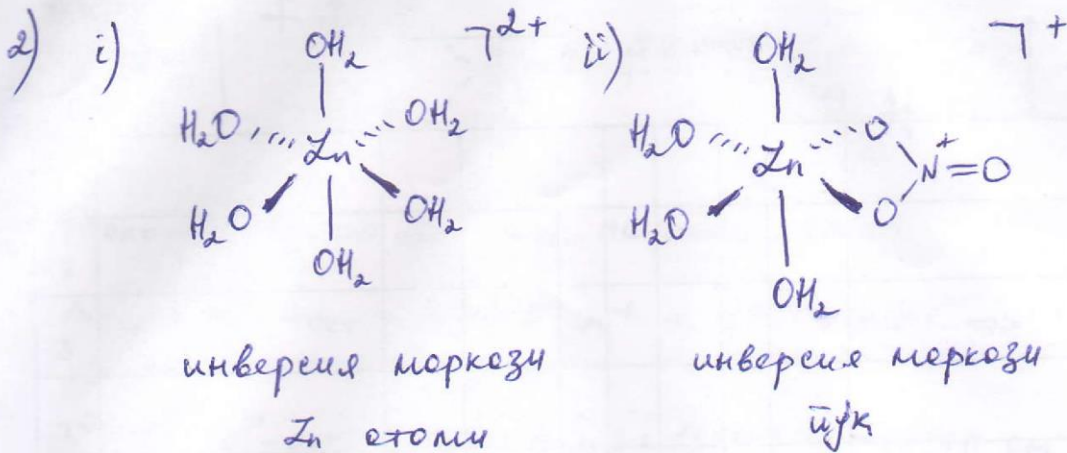
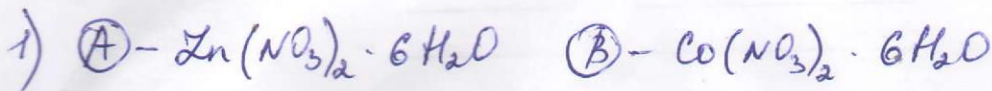
bu yerda T – Kelvindagi temperatura,  $X_m$  – molyar magnit sezuvchanligi.

8. Agar C va D na`munalarining (har biri 24.724 g  $AB_2O_4$  dan olingan) massalari 25.433 va 25.471 g bo`lsa, ularning  $25^\circ C$  dagi magnit sezuvchanligi qanday?
9. Barcha metal ionlarini (A, B,  $Mn^{2+}$  va  $Ni^{2+}$ ) quyidagi jadvalga yozib, ularning kristall panjaradagi holatini ko`rsating. Oktaedrda  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  va  $d_{yz}$  orbitallar uchun  $t_{2g}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$  orbitallar uchun  $e_g$ , tetraedrda esa xuddi shu orbitallarni  $t_2$  va e deb belgilang. Agar qiyshayishlar mavjud bo`lsa, qandayligini ayting va d-orbitallar ajralishini ko`rsating.

<b>M</b>	<b>Local geometry</b>	<b>Electron configuration</b>	<b>Degeneracy</b>	<b>Type of distortion</b>

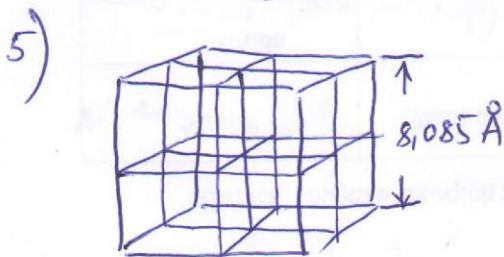
--- TAMOM ---

13- масала



• O (кислород)    A    B (серакет 50% келтирилган)

4) 3-новобраги кеби, қолган 50% B атомлари қирра-лардоғи октаэдрик дўшмекларнинг бир қисминчи эгаллабди.



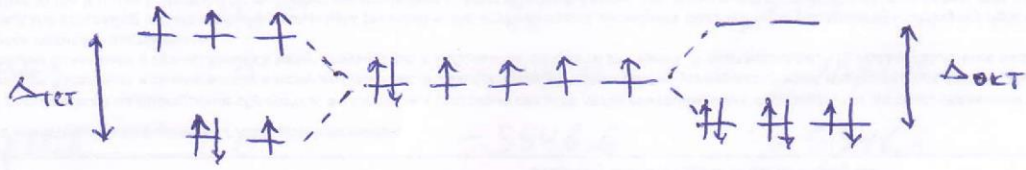
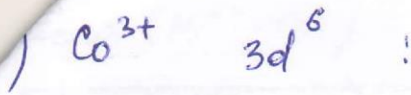
$$a_{fcc} = \frac{8,085}{2} = 4,0425 \text{ \AA} = 4,0425 \cdot 10^{-8} \text{ см}$$

$$V_{fcc} = a_{fcc}^3 = 6,606 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$$

$$m_{fcc} = \frac{247,24}{N_A} = 4,107 \cdot 10^{-22} \text{ зр.} \quad \left. \begin{matrix} V_{fcc} \\ m_{fcc} \end{matrix} \right\} \Rightarrow$$

$$\rho = 6,217 \text{ зр/см}^3$$



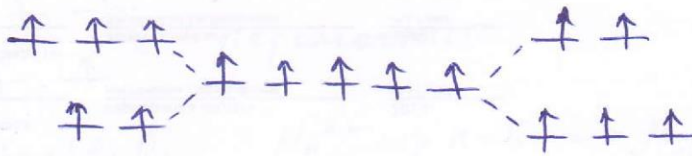


$\Delta_{\text{окт}} > 19500 \text{ см}^{-1} \Rightarrow$  минимал егити

$\Delta_{\text{тет}} = \frac{4}{9} \Delta_{\text{окт}} = 9244,4 \text{ см}^{-1} < 19500 \text{ см}^{-1} \Rightarrow$  максимал егити

$$E_{\text{стаб}}(\text{Co}^{3+}\text{-окт}) = -\frac{2}{5} \times 6\Delta_{\text{окт}} + 2 \times 19500 = -10920 \text{ см}^{-1}$$

$$E_{\text{стаб}}(\text{Co}^{3+}\text{-тетр}) = -\frac{3}{5} \times 3 \times \Delta_{\text{тет}} + \frac{2}{5} \times 3 \times \Delta_{\text{тет}} = -5546,6 \text{ см}^{-1}$$

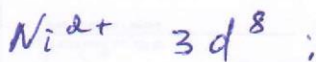


$\text{Mn}^{2+}$  угуи  $\Delta_{\text{окт}}$  берилмогонито керогонро угуе

$E_{\text{стаб}} = 0$  ;

$$E_{\text{стаб}}(\text{Mn}^{2+}\text{-окт}) = -\frac{2}{5} \times 3 \times \Delta_{\text{окт}} + \frac{3}{5} \times 2 \times \Delta_{\text{окт}} = 0$$

$$E_{\text{стаб}}(\text{Mn}^{2+}\text{-тетр}) = -\frac{3}{5} \times 2 \times \Delta_{\text{тет}} + \frac{2}{5} \times 3 \times \Delta_{\text{тет}} = 0$$



$\Delta_{\text{окт}}, \Delta_{\text{тет}} < 19500 \text{ см}^{-1} \Rightarrow$  максимал егити

$$E_{\text{стаб}} (\text{Ni}^{2+} - \text{окт}) = -\frac{2}{5} \times 6 \times \Delta_{\text{окт}} + \frac{3}{5} \times 2 \times \Delta_{\text{окт}} = -13800 \text{ см}^{-1}$$

$$E_{\text{стаб}} (\text{Ni}^{2+} - \text{тетр}) = -\frac{3}{5} \times 4 \times \Delta_{\text{тетр}} + \frac{2}{5} \times 4 \times \Delta_{\text{тетр}} = -4088,9 \text{ см}^{-1}$$

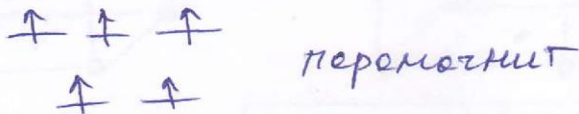
⊙	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Co}^{3+}$	$\sum E_{\text{стаб}}$
нормал	0	-10920	-10920
инверсив	0	-5546,6	-5,546,6

$\text{Mn}^{2+} \rightarrow$  тетраедрик душ шк р

⊕	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Co}^{3+}$	$\sum E_{\text{стаб}}$
нормал	-4088,9	-10920	-15008,9
инверсив	-13800	-5546,6	-19346,6

$\text{Ni}^{2+} \rightarrow$  октаедрик душ шк р

7) тетраедрик кур цов р:



8) С -  $\text{Zn}_{0,9} \text{Mn}_{0,1} \text{Co}_2 \text{O}_4$   $\text{Mn}^{2+} \Rightarrow n=5 \Rightarrow M_{\text{spin only}} = 5,916 \text{ м.б.}$   
 $M_{\text{eff}} = 5,5 \Rightarrow X_m = 0,01269$

Д -  $\text{Zn}_{0,9} \text{Ni}_{0,1} \text{Co}_2 \text{O}_4$   $\text{Ni}^{2+} \Rightarrow n=2 \Rightarrow M_{\text{spin only}} = 2,828 \text{ м.б.}$   
 $M_{\text{eff}} = 2,983 \Rightarrow X_m = 3,733 \cdot 10^{-3}$

9) $\text{Zn}^{2+}$	тетраедр	$3d^{10}$	нодегенератив	$\bar{a} \bar{u} \bar{k}$
$\text{Co}^{3+}$	октаедр	$3d^6$	дегенератив ( $t_{2g}$ улуи <u>н</u> одеген.)	$\bar{a} \bar{u} \bar{k}$
$\text{Mn}^{2+}$	тетраедр	$3d^5$	нодегенератив	$\bar{a} \bar{u} \bar{k}$
$\text{Ni}^{2+}$	октаедр	$3d^8$	дегенератив ( $e_g$ ва $t_{2g}$ улуи <u>н</u> одегенератив)	$\bar{a} \bar{u} \bar{k}$