

Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова

Факультет наук о материалах

Отчет по десятинедельному практикуму
Тема: «Получение шпинелей состава
 $\text{Zn}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ »

Выполнила студентка 1 курса:
Мартынова Н.А.

Научные руководители:
Жиров А.И.,
Брылев О.А.,
Гаршев А.В.,
Коренев Ю.М.

Москва 2009

Содержание

Введение	3
1. Обзор научной литературы	4
2. Экспериментальная часть	7
2.1. Синтез прекурсоров	7
2.2. Синтез шпинелей	10
3. Обсуждение результатов	13
3.1. Рентгенофазовый анализ	13
3.2. Определение параметра решетки	17
4. Выводы	20
5. Приложение	21
6. Список литературы	28
7. Благодарности	29

Введение

Целью настоящей работы является получение шпинелей состава $\text{Zn}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ и определение области твердых растворов. За основу была взята шпинель ZnAl_2O_4 , ион Al^{3+} в октаэдрическом положении замещали на ион Cr^{3+} .

Задачи работы:

1) Синтез шпинелей состава $\text{Zn}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$;

Методы получения:

- гомогенизация методом сплавления двойных солей;
- гидрокарбонатное соосаждение;

2) Определение фазового состава;

3) Сравнение методов получения заданных веществ;

4) Оценка области твердых растворов.

1. Обзор научной литературы

Шпинели представляют собой системы твёрдых растворов с широко развитым изоморфизмом катионов А и В.

Шпинель - минерал с формулой AB_2O_4 , где А - Mg, Zn, Mn, Fe(II), Co, Ni; В - Al, Fe(III), Cr, Mn, Ti(IV), V(III). В зависимости от преобладания катиона В различают разные виды соединений: алюмошпинели, ферришпинели, титаношпинели и ванадиошпинели.

В пределах каждого изоморфного ряда смесимость минералов полная, а между членами различных рядов — ограниченная. Кристаллизуются в кубической системе, образуя в основном октаэдрические кристаллы.

Графическое изображение шпинели приведено на рис.1.

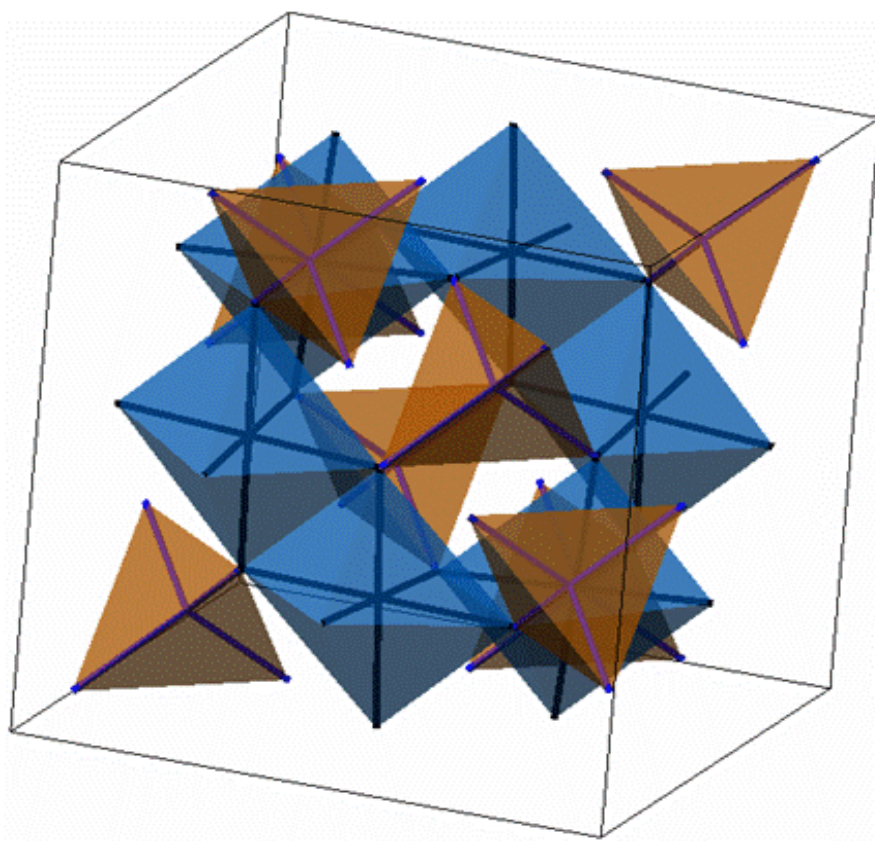


Рис. 1. Графическое изображение шпинели

Коричневым цветом выделены тетраэдры, синим октаэдры. В элементарной ячейке структуры шпинели - 32 аниона кислорода образуют плот-

нейшую кубическую упаковку с 64 тетраэдрическими пустотами (катионами занято 8) и 32 октаэдрическими (катионами занято 16).

В научной литературе приводится и другой графический вид шпинели (рис.2).

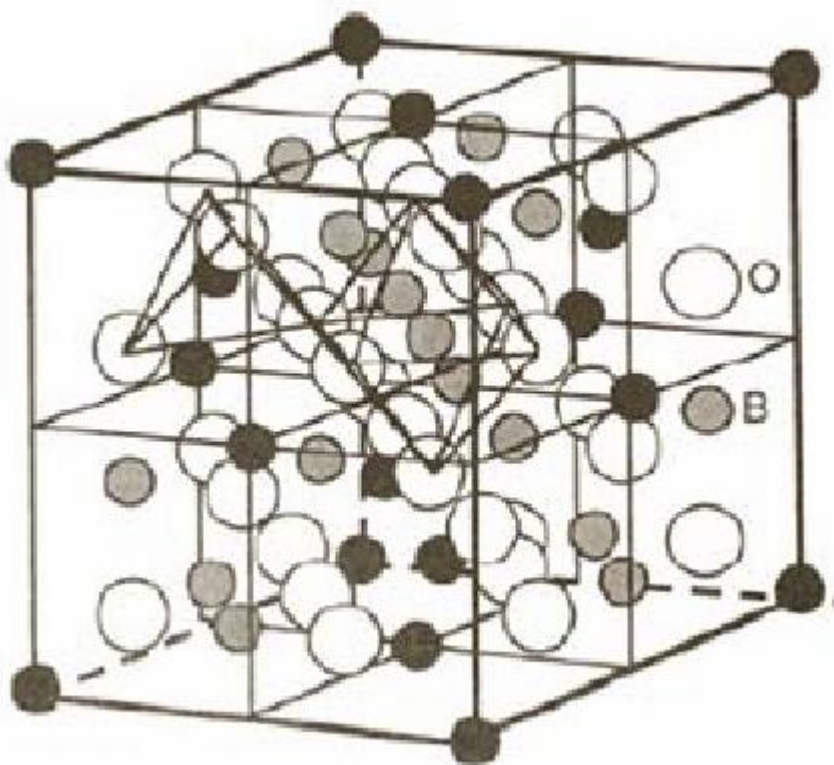


Рис. 2. Графическое изображение шпинели.

По характеру распределения катионов в занятых тетраэдрических и октаэдрических позициях структуры выделяют: нормальные (8 тетраэдров занято катионами A_{2+} , 16 октаэдров - катионами B_{3+}), обращенные (8 тетраэдров занято B_{3+} , 16 октаэдров - 8 B_{3+} и 8 A_{2+} , причём катионы B_{3+} и A_{2+} в октаэдрических пустотах могут распределяться как статистически, так и упорядоченно) и промежуточные шпинели.

Нормальная структура свойственна Mg_2O_4 , $ZnFe_2O_4$, $FeAl_2O_4$, (Mn, Fe) Al_2O_4 и др.

Обращенная структура характерна для FeFe_2O_4 , MgFe_2O_4 , Fe_2TiO_4 и др. Известно большое число минералов с промежуточным типом структуры. К структурному типу шпинели относятся структуры некоторых сульфидов состава RX_2S_4 , где R_{2+} - Co, Ni, Fe, Cu, а X_{3+} - Co, Ni, Cr.

Искажённую структуру шпинели имеет маггемит ($\text{g-Fe}_2\text{O}_3$).

Для шпинелей характерны высокая твёрдость (5-8 по минералогической шкале, химическая и термическая устойчивость. Плотность, отражательная способность, твердость, параметры элементарной ячейки, магнитные и электрические свойства существенно зависят от характера распределения катионов и заметно колеблются в пределах каждой группы. Для всех видов характерны высокотемпературные условия образования, а в поверхностных условиях они устойчивы к выветриванию и сохраняются в россыпях. Шпинели - основные носители магнитных свойств горных пород.

Многие шпинели применяются при производстве керамики, огнеупоров, термоустойчивых красок, в лазерных установках.

2. Экспериментальная часть

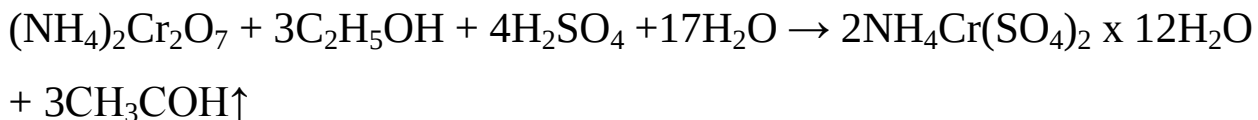
2.1. Синтез прекурсоров

Получение хромоаммонийных квасцов - $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$

В качестве исходных веществ использованы: дихромат аммония, этиловый спирт и серную кислоту (расчеты приведены ниже).

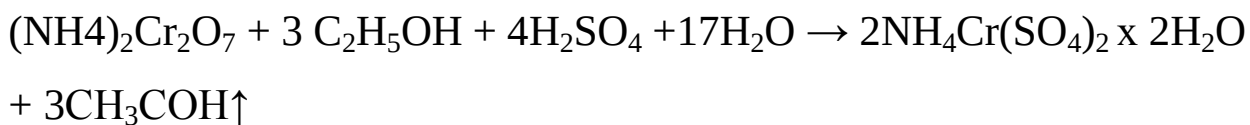
В стакан налили 50 мл дистиллированной воды и взяли для растворения рассчитанное количество дихромата аммония. К смеси добавили концентрированную серную кислоту (в полуторном избытке по сравнению с теоретическим расчётом). В охлаждаемый льдом раствор по каплям добавлялся этиловый спирт, до тех пор, пока раствор не принял фиолетовую окраску. При этом наблюдался сильный экзотермический эффект, и ощущался запах уксусного альдегида.

Протекает следующая реакция:



Выпавшие мелкие поликристаллы, имевшие темно-фиолетовую окраску, фильтровали на стеклянном фильтре и сушили при комнатной температуре.

Расчёты



$$M((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 252 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 46 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}) = 478 \text{ г/моль}$$

$$\rho(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,8 \text{ г/см}^3$$

$$\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,84 \text{ г/см}^3$$

$$P((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 35,6 \text{ г при } 20^\circ\text{C (на } 100 \text{ мл } \text{H}_2\text{O)}$$

Конечного продукта требовалось 15 г, поэтому взяли:

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 4 \text{ г}$$

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 3 \times (m((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) / M((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \times$$

$$M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 2,1 \text{ г}$$

$$V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = m/\rho = 2,6 \text{ мл}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4 \times (m((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) / M((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \times M(\text{H}_2\text{SO}_4) =$$

6,2 г, так как условились брать в полуторном избытке, то

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,5 \times m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 9,3 \text{ г}$$

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = m/\rho = 5,05 \text{ мл}$$

$$(V\text{H}_2\text{O} = 100 \times m((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) / K\text{H}_2\text{O}((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 15,4 \text{ мл}$$

(необходимое количество воды).

Практически получили 9,49 г хромоаммонийных квасцов.

$$H = m_{\text{прак}}(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}) / m_{\text{теор}}(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}) = 0,63$$

Практическая масса квасцов меньше теоретической вследствие неполной кристаллизации их из раствора, так как хромоаммонийные квасцы растворимы в воде. Выход составил 63%.

Получение цинкаммонийного шенита - $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$

В качестве исходных веществ использовали: раствор

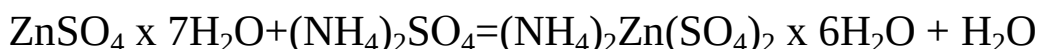
$\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Предварительно мы получали

$\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ перекристаллизацией из раствора $\text{ZnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$.

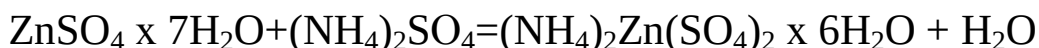
Затем делали насыщенный раствор солей при температуре близкой к 100°C . Для этого нагревали воду до кипения (поэтому брали объем воды с 20% избытком по отношению к тому, который нужен для насыщенного раствора, так как вода частично выкипает), а потом растворяли в ней заранее приготовленную смесь солей.

При этом наблюдалось выпадение кристаллов белого цвета, в процессе охлаждения раствора кристаллизовалось все больше шенита. Полученные кристаллы фильтровали на стеклянном фильтре и сушили при комнатной температуре.

При смешивании протекала реакция:



Расчеты:



$$M((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}) = 401 \text{ г/моль}$$

$$V((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}) = 30/401 \text{ моль}$$

$$= v(\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}) = v((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 0,075 \text{ моль}$$

$$m(\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}) = 21,5 \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 9,9 \text{ г}$$

Практический выход составил 27,92 г шенита, значит

$$\eta = m_{\text{прак}} / m_{\text{теор}} = 27,92/30,075 = 0,93 \text{ или } 93 \%$$

2.2. Синтез шпинелей

В нашей работе были синтезированы семь образцов «кубического рубина» с различным содержанием Cr и Al.

Нами были выбраны два метода получения образцов: прокаливание кристаллогидратов солей цинка, алюминия и хрома с последующим спеканием полученных оксидов в высокотемпературной печи; осаждение гидроксидов алюминия, хрома и цинка из раствора кристаллогидратов солей цинка, алюминия и хрома и термическом разложении их до оксидов, так же с последующим спеканием.

Синтез по первому методу состоит из двух стадий:

- 1) Получение гомогенной смеси оксидов;
- 2) Высокотемпературный обжиг смеси.

Для получения гомогенной смеси оксидов был использован метод совместного обжига соединений цинка, алюминия и хрома. В качестве исходных соединений были взяты алюмоаммонийные, хромоаммонийные квасцы, цинкаммонийный шенит. Смесь данных соединений перетиралась и подвергалась обжигу на горелке Бунзена. При этом сначала вещества плавилась в собственной кристаллизационной воде, расплав при этом приобретал характерный для соединений Cr^{3+} зелёный цвет. После выпаривания кристаллизационной воды смесь приобретала светло-зеленый цвет. В дальнейшем смесь ещё раз перетиралась, так как происходило её спекание. При последующем нагревании часть солей разлагалась.

Окончательное разложение солей достигалось прокаливанием смеси на воздуходувной горелке. Этот метод называется разложением в кипящем слое. При этом выделялся белый дым (очевидно, смесь SO_3 , SO_2 , O_2 , NH_3), смесь раскалялась докрасна. Полученную смесь оксидов перетирали и ставили в печь при температуре 1200°C на 3 часа.

Получение рубина при спекании Al_2O_3 и Cr_2O_3 формирующихся в процессе термического разложения соединений алюминия и хрома позволяет существенно понизить температуру синтеза твердых растворов, поскольку образующаяся смесь оксидов характеризуется значительно большей гомогенностью и активностью.

Но этот метод имеет и свои недостатки.

Во-первых, смешанный оксид не всегда получается достаточно чистым, т.к. может содержать примеси, образованные элементами, входящими в состав соединений. Поэтому необходим подбор таких соединений, которые азлагаются при сравнительно низких температурах (ниже температуры синтеза твердых растворов).

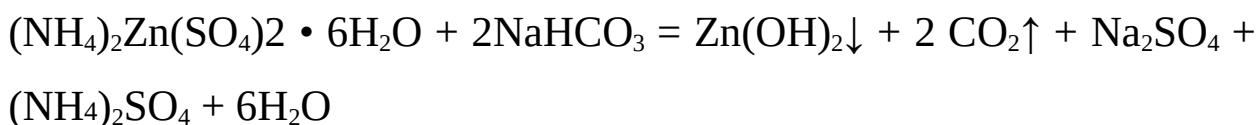
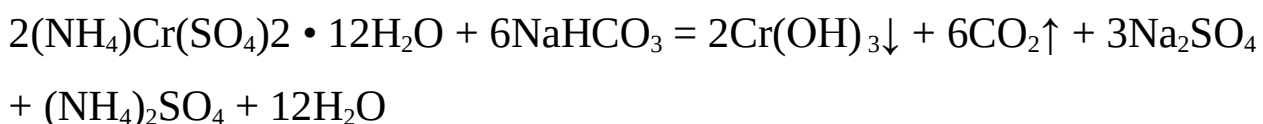
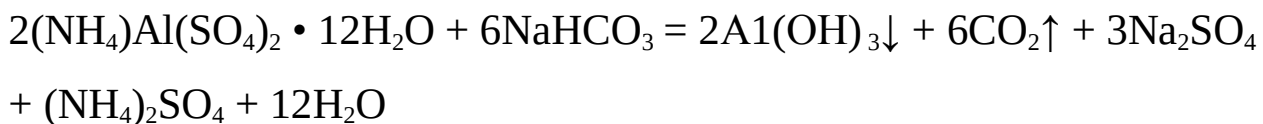
Во-вторых, необходима максимальная гомогенизация соответствующих исходных соединений, иначе продукт реакции не будет однофазным.

В-третьих, необходимо, чтобы разложение соединений алюминия и хрома проходило при близких температурах, иначе также может образоваться неоднородный продукт.

Выбранная нами температура синтеза составила 1200°C .

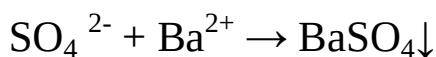
Второй метод. Проводили совместное осаждение гидроксидов алюминия, хрома и цинка и растворов ранее полученных квасцов. В качестве осаждающего реагента мы использовали NaHCO_3 .

Реакции осаждения:



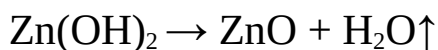
В кипящую воду при постоянном перемешивании на магнитной мешалке высыпали слегка перемешанную смесь квасцов и рассчитанного количества

сухого гидрокарбоната натрия с полуторным избытком. Полученный хлопьевидный осадок гидрооксидов многократно промыли дистиллированной водой, до того, как проба промывных вод на сульфат-ион не становилась отрицательной. Содержание сульфат-иона проверяли добавлением раствора нитрата бария. Реакцию полагали отрицательной, если наблюдалась лишь легкая опалесценция:



После этого сливали воду, а полученный осадок сушили в сушильном шкафу и прокаливали на газовой горелке, затем ставили в печь на 1200 °С.

Реакции разложения гидрооксидов до оксидов:

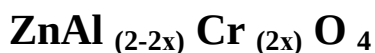


До обжига образцы имели серо-зелёный цвет, а после обжига приобрели розовый цвет, оттенок которого зависел от концентрации Cr.

При определенной концентрации Cr мы получали сизый, а при дальнейшем увеличении концентрации темно-зеленый цвет.

Расчеты представлены в таблице 1.

Таблица 1.



m \ x	0	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	1
m((NH ₄) ₂ Zn(SO ₄) ₂ *6H ₂ O), [мг]	802	802	802	802	802	802	802
m(NH ₄ Al(SO ₄) ₂ *12H ₂ O), [мг]	1812	1449,6	1087,2	906	724,8	362,4	
m(NH ₄ Cr(SO ₄) ₂ *12H ₂ O), [мг]		382,4	764,8	956	1147,2	1529,6	1912

3. Обсуждение результатов

В ходе работы получено семь образцов шпинели $\text{Zn}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ с различным содержанием Cr^{3+} методом сплавления двойных солей и семь образцов методом химической гомогенизации.

Проведен рентгенофазный анализ (РФА) для всех полученных веществ.

Посчитан параметр решетки.

Прослежена зависимость изменения окраски образцов от концентрации Cr и Al в шпинели: окраска становится интенсивнее с увеличением содержания Cr в шпинели. У образцов, полученных гидрокарбонатным соосаждением, окраска более глубокая, чем у образцов, полученных методом сплавления двойных солей. Фотографии веществ приведены в приложении.

3.1. Рентгенофазовый анализ

На рентгенограммах для образцов, полученных при отжиге на 900°C , видно, что вещества плохо закристаллизованы, пики слишком широкие.

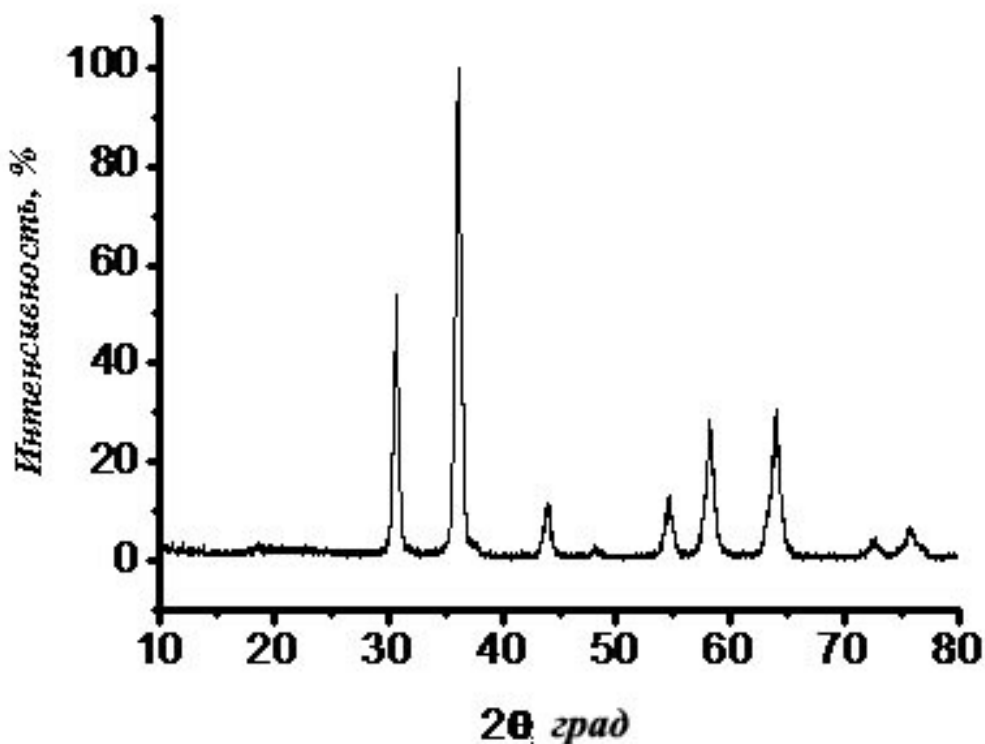


Рис. 3. Рентгенограмма образца, отожженного при 900°C

Хорошо закристаллизованные образцы получились при отжиге на 1200°C.

**Рентгенофазовый анализ образцов, полученных методом сплавления
двойных солей (1200°C)**

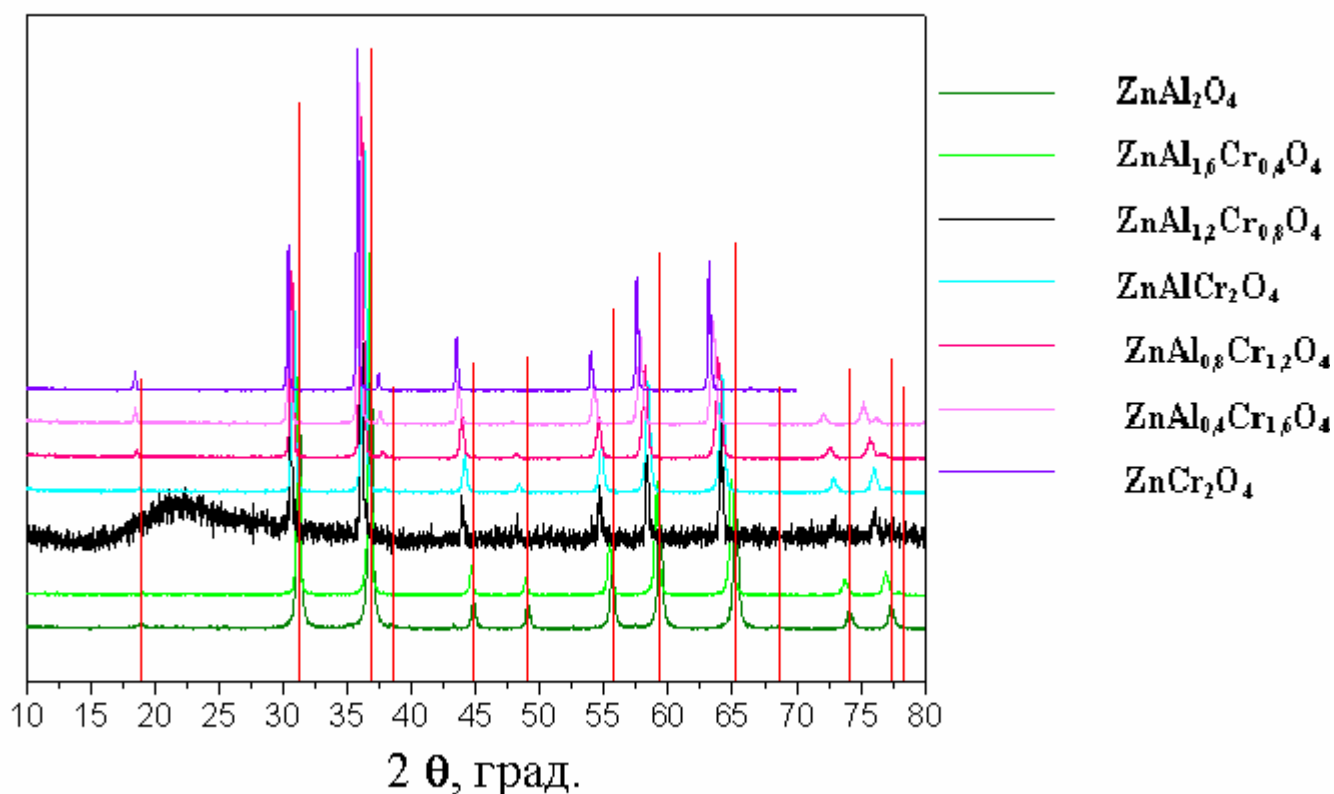


Рис. 4. Рентгенограмма образцов, полученных методом сплавления двойных солей (1200 °C)

На рис. 4 красным обозначены эталонные пики шпинели ZnAl_2O_4 .

Отчетливо видна закономерность увеличения параметра решетки шпинели с увеличением содержания Cr (так как Cr крупнее Al).

Из приведенных рентгенограмм видим, что пики сдвигаются в сторону меньших углов. Это согласуется с Законом Брэгга-Вульфа:

$$2d \sin (\Theta)=l \quad (n=1),$$

где

$$\lambda=1,54 \text{ \AA}$$

d - межплоскостное расстояние.

Чем больше d , тем меньше угол Θ .

По графику также видно, что образец $\text{ZnAl}_{1,2}\text{Cr}_{0,8}\text{O}_4$ плохо закристаллизовался.

Остальные шесть образцов получились довольно хорошо, без примесей (посторонних пиков не наблюдается).

Рентгенофазовый анализ образцов, полученных гидрокарбонатным соосаждением (1200 °C)

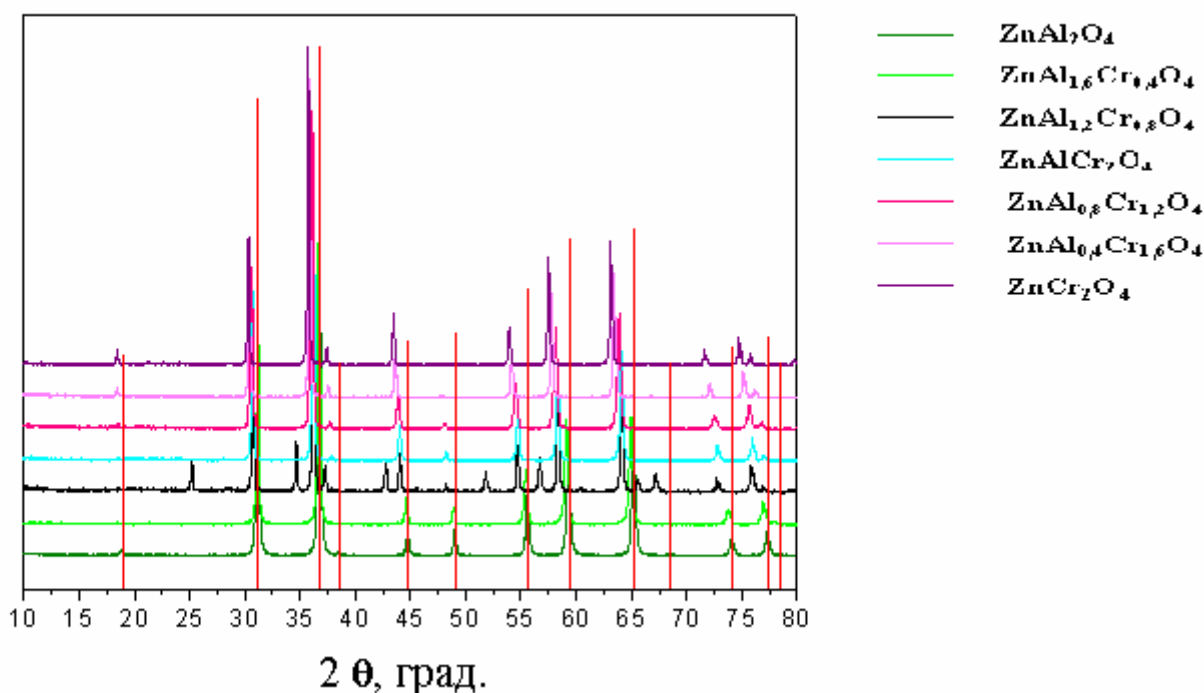


Рис. 5. Рентгенограмма образцов, полученных гидрокарбонатным соосаждением (1200 °C)

На рис. 5 красным обозначены эталонные пики шпинели ZnAl_2O_4 .

Также как для образцов, полученных методом сплавления двойных солей, так и для образцов, полученных гидрокарбонатным соосаждением от-

четливо видна закономерность увеличения параметра решетки шпинели с увеличением содержания Cr.

Все графики без больших шумов. Образцы хорошо закристаллизовались, лучше, чем при сплавлении двойных солей.

Рентгенофазовый анализ для образца $\text{ZnAl}_{1,2}\text{Cr}_{0,8}\text{O}_4$

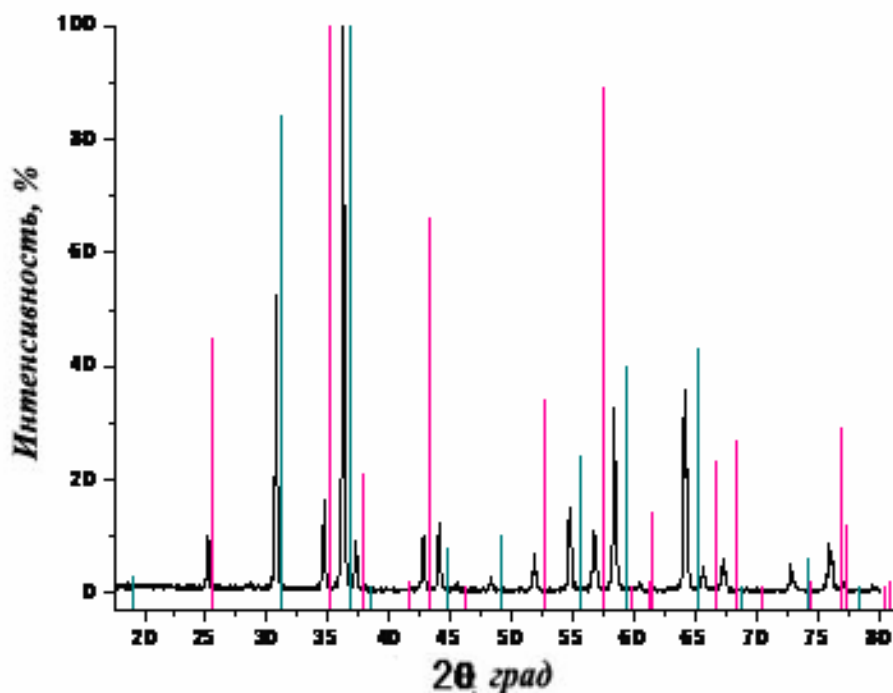


Рис. 6. Рентгенограмма для образца $\text{ZnAl}_{1,2}\text{Cr}_{0,8}\text{O}_4$

На графике для образца $\text{ZnAl}_{1,2}\text{Cr}_{0,8}\text{O}_4$ заметны пики, не соответствующие шпинельным (эталонные пики шпинели обозначены на рис. 6 бирюзовым цветом).

В полученном образце состава $\text{ZnAl}_{1,2}\text{Cr}_{0,8}\text{O}_4$ присутствует примесь Al_2O_3 (примесные пики соответствуют эталонным пикам Al_2O_3 , обозначенным на рис.6 розовым цветом).

4.2. Определение параметра решетки

Параметр решетки рассчитан с помощью программы Powder2.

Параметр решетки для образцов, полученных методом сплавления двойных солей приведен в таблице 2.

Таблица 2.

Содержание Cr, %	Параметр решетки, Å
0	8,12(1)
20	8,20(1)
40	8,11(9)
50	8,07(6)
60	8,30(1)
80	8,32(1)
100	8,37(1)

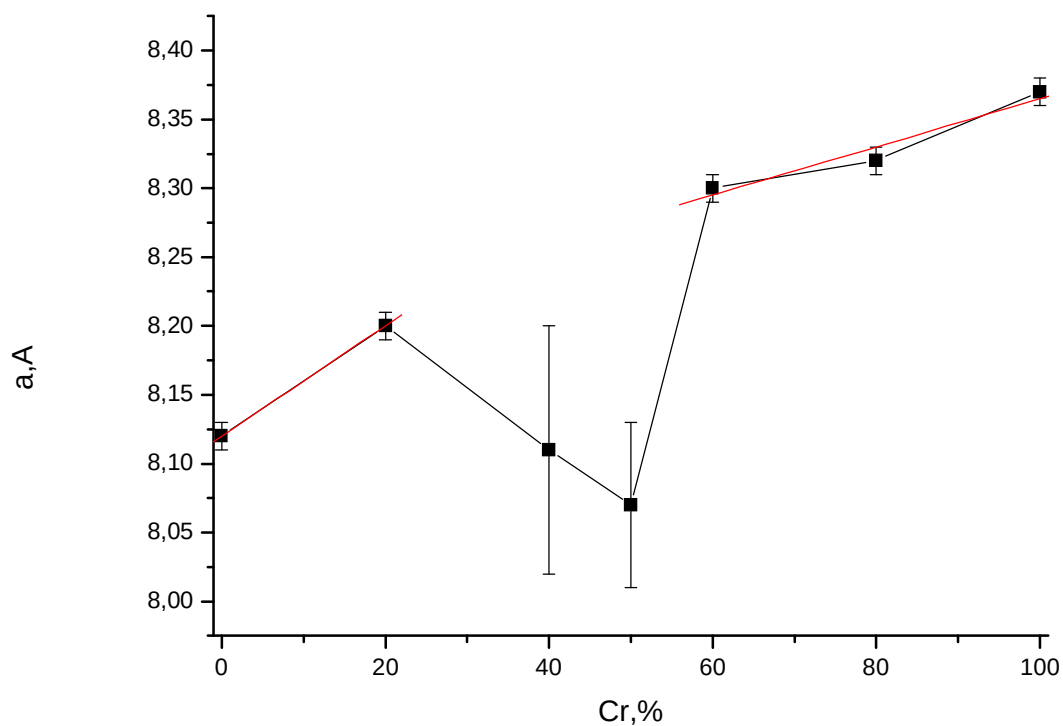


Рис. 7. Параметр решетки для образцов, полученных методом сплавления двойных солей.

Для образцов $\text{ZnAl}_{1,2}\text{Cr}_{0,8}\text{O}_4$ и $\text{ZnAlCr}_2\text{O}_4$ параметр решетки определен с большой погрешностью, точки на графике выбиваются из общей тенденции: при увеличении содержания Cr в шпинели межплоскостное расстояние увеличивается. Следовательно, параметр решетки увеличивается, так как для кубической кристаллической решетки параметр решетки и межплоскостное расстояние находятся в следующей зависимости:

$$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2,$$

где

a - параметр решетки,

d - межплоскостное расстояние.

a и d - прямо пропорциональны.

Образцы $\text{ZnAl}_{1,2}\text{Cr}_{0,8}\text{O}_4$ и $\text{ZnAlCr}_2\text{O}_4$ закристаллизованы плохо.

По данному графику нельзя определить область твердых растворов - нигде не наблюдается плато на графике.

Параметр решетки для образцов, полученных гидрокарбонатным соосаждением, приведен в таблице 3.

Таблица 3.

Содержание Cr, %	Параметр решетки, Å
0	8,13(1)
20	8,21(1)
40	8,26(1)
50	8,26(1)
60	8,301(9)
80	8,32(1)
100	8,389(8)

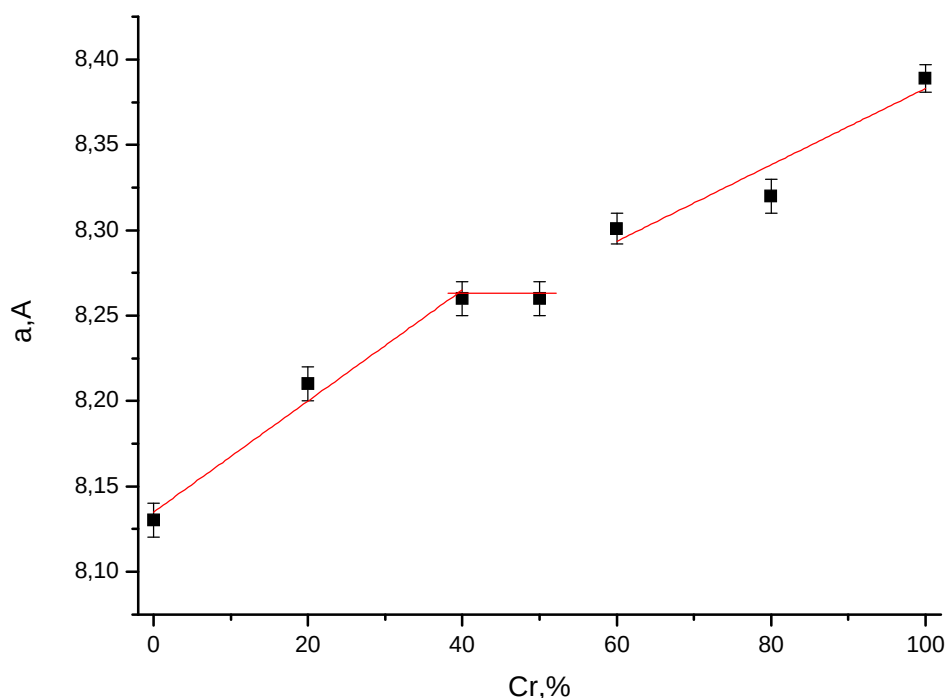


Рис. 8. Параметр решетки для образцов, полученных гидрокарбонатным соосаждением.

Для всех образцов параметр решетки получен без больших погрешностей. Вещества, полученные гидрокарбонатным соосаждением, лучше закристаллизованы.

Параметр решетки для шпинелей состава ZnAl_2O_4 и ZnCr_2O_4 совпадает с данными из научной литературы (для ZnAl_2O_4 $a = 8,3275 \text{ \AA}$, для ZnCr_2O_4 $a = 8,0848 \text{ \AA}$) в пределах ошибки.

Область механической смеси шпинелей наблюдается в районе примерно от 40% содержания Cr до 50% (можно провести прямую линию через точки).

Близкое значение параметра решетки для $\text{ZnAl}_{1,2}\text{Cr}_{0,8}\text{O}_4$ и $\text{ZnAlCr}_2\text{O}_4$ также можно объяснить тем, что в образце $\text{ZnAl}_{1,2}\text{Cr}_{0,8}\text{O}_4$ присутствует примесь Al_2O_3 .

Следовательно, в самом веществе Al меньше, а Cr внедрилось больше, чем ожидалось.

4. Выводы

1. Отжиг на 1200°C обеспечил лучшую кристаллизацию по сравнению с 900 °C.
2. Образцы, полученные методом гидрокарбонатного соосаждения, закристаллизовались лучше, чем образцы, полученные твердофазным методом.
3. Полученные образцы имеют структуру шпинели.
4. В образце $\text{ZnAl}_{1,2}\text{Cr}_{0,8}\text{O}_4$ содержится доля примеси Al_2O_3 .
5. Параметр элементарной ячейки структуры шпинели с увеличением количества внедряемого Cr увеличивается.
6. Область механической смеси шпинелей наблюдается примерно в районе от 40% содержания Cr до 50%.
7. Окраска образцов становится интенсивнее с увеличением содержания Cr в шпинели, что согласуется с данными из научной литературы.

5. Приложение

Образец ZnAl_2O_4



Образец $\text{ZnAl}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4$, полученный:

- методом сплавления двойных солей



- методом гидрокарбонатного соосаждения



Образец $\text{ZnAl}_{1,2}\text{Cr}_{0,8}\text{O}_4$, полученный:

- методом сплавления двойных солей



- методом гидрокарбонатного соосаждения



Образец $\text{ZnAlCr}_2\text{O}_4$, полученный:

- методом сплавления двойных солей



- методом гидрокарбонатного соосаждения



Образец $\text{ZnAl}_{0,8}\text{Cr}_{1,2}\text{O}_4$, полученный:

- методом сплавления двойных солей



- методом гидрокарбонатного соосаждения



Образец $\text{ZnAl}_{0.4}\text{Cr}_{1.6}\text{O}_4$, полученный:

- методом сплавления двойных солей



- методом гидрокарбонатного соосаждения



Образец ZnCr_2O_4 , полученный:

- методом сплавления двойных солей



- методом гидрокарбонатного соосаждения



6. Список литературы

1. Вест. Химия твердого тела (перевод под ред. Ю.Д.Третьякова). «Мир», 1988.
2. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник. Л., 1985, вып. 1, ч. 1.
3. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. т. 3. «Мир», 1969.
4. Практикум по неорганической химии: Учеб. пособие / Под ред. В.П.Зломанова. МГУ, 1994.
5. Справочник химика, т. 3. «Химия», 1965.
6. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. «Мир», 1987.

7. Благодарности

Благодарим наших научных руководителей: Жирова А.И, Брылева О.А., Гаршева А.В, Коренева Ю.М. за помощь, оказанную в нашей работе, а также Уточникову В.В. и Саполетову Н.А за ценные советы и моральную поддержку.