

Отчет по десятинедельному практикуму

Синтез и исследование шпинелей $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$
 $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$ и ринмановой зелени

Авторы:

Морозов А.В

Лапшина М.М

Научные руководители:

Гаршев А.В

Жиров А.И

Брылёв О.А

Григорьева А.В

Содержание:

1. Введение.....	3
2. Литературный обзор	4
3. Цели работы.....	7
4. План работы.....	7
5. Экспериментальная часть.....	8
5.1.Синтез прекурсоров	8
5.2.Синтез шпинелей вида $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$	9
5.3.Синтез шпинелей вида $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2$	11
5.4.Синтез ринмановой зелени	13
6. Обработка результатов	15
7. Выводы и пожелания	20
8. Благодарности.....	21
9. Список литературы	22

Введение

Шпинель известна людям с глубокой древности. Этот минерал высоко ценился из-за своей красоты и прочности, его зачастую путали с такими драгоценными камнями, как рубины.

Другие названия шпинели: *цейлонит, пикотит, рубицелл, благородная шпинель, лал.*

Наиболее популярна розовая бадахшанская шпинель, известная в Европе ещё с XIII в., со времён Марко Поло, который посетил высокогорные копи Балас на Памире и собирал там розовую шпинель, встречающуюся вместе с рубином, по-видимому и получившую в то время название бале-рубин (новый камень, похожий на рубин).

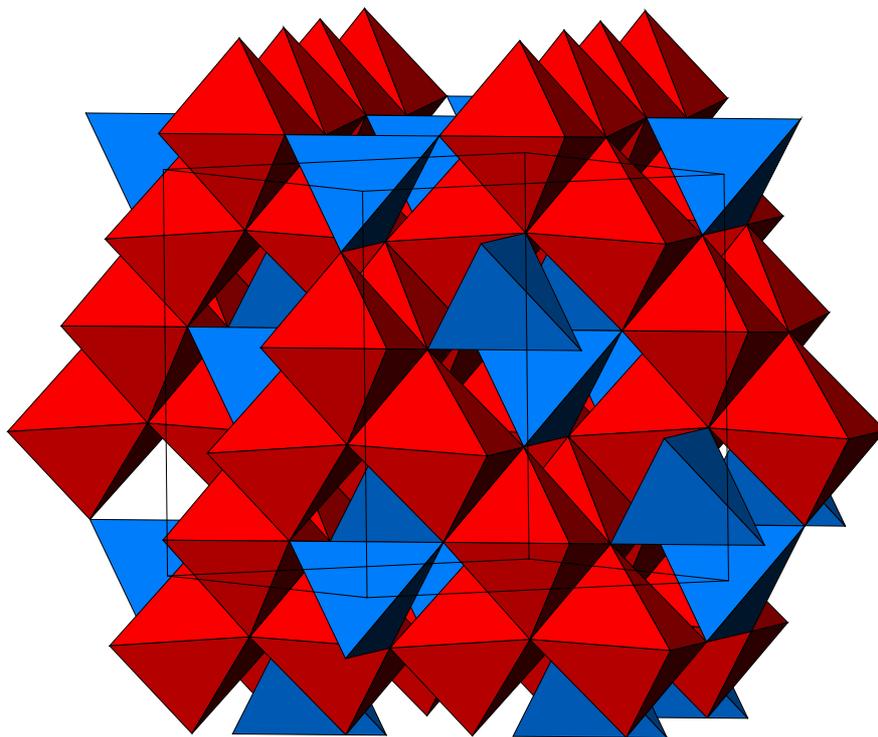
Единственное в стране месторождение благородной шпинели Кухилал, известное с IX века, находится на юго-западе Памира и разрабатывается подземными горными выработками. Встречается шпинель и на реке Каменке на Южном Урале (кристаллы изумрудно-зеленого цвета), а также в районе озера Байкал (синие и фиолетовые кристаллы).

Крупные кристаллы ярко-розовой шпинели (лала), обычно превышающие размер рубинов, украшали царские регалии и церковную утварь. Уникальная темно-красная шпинель венчает корону Екатерины II. Шпинель используется для вставок в дорогие ювелирные украшения, часто в сочетании с бриллиантами, жемчугом.

Возросший уровень диагностических методов в последние годы позволил установить, что знаменитые самые яркие, считавшиеся рубинами, самоцветы в сокровищнице Англии "Рубин Тимура" массой 361 карат и приблизительно такой же "Рубин чёрного принца" являются рубиновой шпинелью.



Литературный обзор



Шпинели (от лат. *spina* — шип, по форме кристаллов) образуют большой класс соединений сложных окислов с общей формулой AB_2O_4 или $A(B)O_4$, где А — Mg, Zn, Mn, Fe^{2+} , Co, Ni; В — Al, Fe^{3+} , Cr, Mn, Ti^{4+} , V^{3+} . Они представляют собой системы твёрдых растворов с широко развитым изоморфизмом катионов А и В.

В элементарной ячейке структуры шпинели - 32 аниона кислорода образуют плотнейшую кубическую упаковку с 64 тетраэдрическими пустотами (катионами занято 8) и 32 октаэдрическими (катионами занято 16), т.е. формулу можно представить в виде $A_8B_{16}O_{32}$. В структуре нормальной шпинели 8 атомов металла А занимают тетраэдрические позиции, а 16 атомов металла В – октаэдрические позиции.

В зависимости от преобладания катиона В различают:

- алюмошпинели (шпинель $MgAl_2O_4$, герцинит $FeAl_2O_4$, галаксит $(Mn, Fe) Al_2O_4$, ганит $ZnFe_2O_4$);
- ферришпинели (магнезиоферрит $MgAl_2O_4$, магнетит, яacobсит $MnFe_2O_4$, франклинит $ZnFe_2O_4$, треворит);
- хромшпинелиды;
- титаношпинели (ульвешпинель, магнезиальный аналог ульвешпинели $MgTiO_4$ и др.);
- ванадиошпинели (кульсонит FeV_2O_4).

В пределах каждого изоморфного ряда смесимость минералов полная, а между членами различных рядов — ограниченная.

Кристаллизуются в кубической системе, образуя в основном октаэдрические кристаллы.

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);
- промежуточные шпинели.

Нормальная структура свойственна $MgAl_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, $FeAl_2O_4$, $(Mn, Fe) Al_2O_4$ и др. Обратная 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 ($g-Fe_2O_3$).

Общие свойства

Для всех минералов характерны высокая твердость (5-8 по минералогической шкале твёрдости — шкале Мооса), отсутствие спайности, химическая и термическая устойчивость.

Шпинели — основные носители магнитных свойств горных пород. Плотность, отражательная способность, твёрдость, параметр элементарной ячейки, магнитные и электрические свойства существенно зависят от состава и характера распределения катионов и заметно колеблются в пределах каждой группы. Для всех шпинелей характерны высокотемпературные условия образования, а в поверхностных условиях они устойчивы к выветриванию и сохраняются в россыпях.

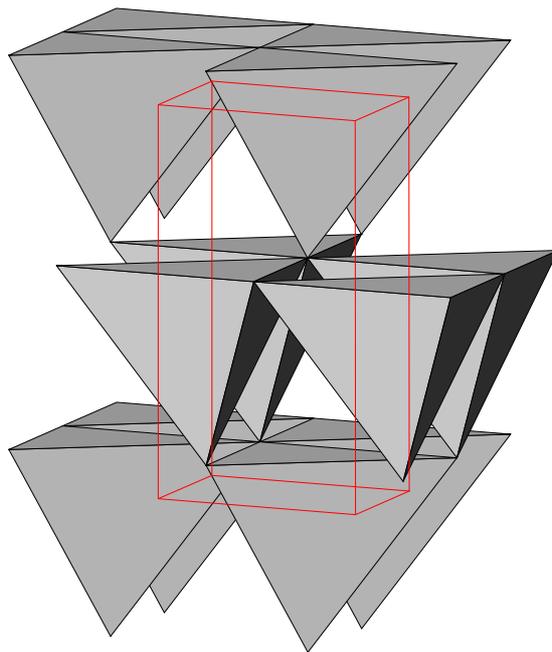
Многие шпинели — важные руды хрома, железа, марганца, титана, цинка; применяются при производстве керамики, огнеупоров, термоустойчивых красок.

Разновидности

Среди очень разнообразных разновидностей шпинели различают:

- *Плеонаст, или обыкновенная шпинель* — шпинель с большим содержанием железа, тёмно-бурого, чёрного или тёмно-зелёного цвета. Встречается часто, иногда в очень больших кристаллах.
- *Благородная шпинель* — прозрачные кристаллы шпинели, окрашенные в красивые цвета (если густой красный — то называют рубиновая шпинель, если розовый — рубин-балэ) так же благородной шпинелью можно назвать синюю шпинель, шпинель с александритовым эффектом (при дневном свете она синяя, при свете лампы накаливания пурпурно-фиолетовая), а также голубую и зеленую шпинель.
- *Пикотит* — хромовая шпинель чёрного цвета. Часть алюминия замещена хромом.
- *Ганит* — цинковая шпинель, магний замещён железом и (или) цинком.

Ринманова зелень



Ринманова зелень представляет собой твердый раствор оксида кобальта CoO в оксиде цинка. Сами по себе эти оксиды ZnO — белый с оттенком желтого, CoO — оливково-зеленый. Твердые растворы с мольным содержанием кобальта 1-15% имеют зеленый цвет, оттенок которого зависит от состава и способа получения.

Кристаллическая решетка ринмановой зелени имеет структуру типа гексагональной решетки вюрцита (модификация сульфида цинка ZnS с тетрагональным окружением атомов цинка), в которой часть атомов цинка замещена атомами кобальта.

Цели работы

- 1) Получение новых знаний
- 2) Освоение основных навыков работы в лаборатории
- 3) Синтезирование интересующих нас соединений
- 4) Изучение полученных соединений, в том числе с помощью РФА
- 5) Анализ полученных данных

План работы

- 1) Ознакомиться с методикой синтеза, найти необходимые справочные данные.
- 2) Синтезировать прекурсоры.
- 3) Синтезировать шпинели и ринманову зелень.
- 4) Исследовать полученные соединения методом РФА, определить параметры элементарной ячейки.
- 5) Обработать данные, подвести итоги работы.

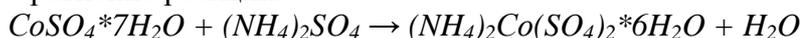
Экспериментальная часть

Синтез прекурсоров:

Синтез кобальтаммонийного шенита $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Для приготовления прекурсора использовались кристаллогидрат $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Уравнение реакции:



Данные и расчёты:

$$M((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 395 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 281 \text{ г/моль}$$

$$M((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 132 \text{ г/моль}$$

$$\text{Растворимость } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ при } 90^\circ\text{C} = 97,8 \text{ г/100г } \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Растворимость } \text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \text{ при } 90^\circ\text{C} = 120,5 \text{ г/100г } \text{H}_2\text{O}$$

$$v((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = v((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = v(\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 0,038 \text{ моль}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 15 \text{ г}$$

$$m(\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 10,7 \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 5 \text{ г}$$

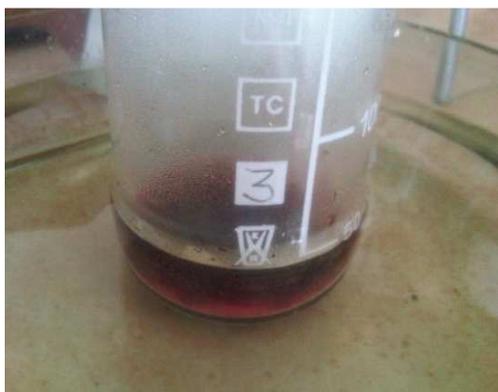
$$\omega = m_{\text{прак}}/m_{\text{теор}} = 13,5/15 = 0,893 = 89,3 \%$$

$$V \text{ H}_2\text{O} = 8,9 \text{ мл}$$

$$V \text{ H}_2\text{O} = 5,1 \text{ мл}$$

Описание:

Были приготовлены насыщенные растворы $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при 90°C , после чего горячий раствор сульфата кобальта был прилит к раствору сульфата аммония. Получившуюся смесь быстро перемешали стеклянной палочкой и поставили в кристаллизатор, заполненный холодной водой. При охлаждении, так как растворимость шенита меньше, чем растворимость исходных сульфатов, выпал осадок $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Затем осадок был отфильтрован на водоструйном насосе и сушился в течение нескольких дней. В результате был получен порошок розового цвета.



Остальные прекурсоры были взяты из запасов практикума.

Синтез шпинелей:

В процессе синтеза шпинелей применялось 2 способа гомогенизации смеси — механический (спекание) и химический (соосаждение с NaHCO_3). В синтезе обеих шпинелей преимущественно был использован первый способ, однако для образцов $x = 0,3$ применялся второй способ гомогенизации.

Синтез шпинелей вида $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$

1) Таблица расчётов (расчеты проводились на 0,4 грамма конечного продукта):

Состав шпинели	Метод гомогенизации	$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$	$m(\text{NaHCO}_3)$
$\text{Zn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$	Спекание	0,80 г	0,09 г	1,99 г	-
$\text{Zn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Al}_2\text{O}_4$	Соосаждение с NaHCO_3	0,61 г	0,26 г	1,99 г	1,1 г
$\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$	Спекание	0,44 г	0,44 г	1,99 г	-
$\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$	Спекание	0,26 г	0,61 г	1,99 г	-
$\text{Zn}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$	Спекание	0,09 г	0,80 г	1,99 г	-

2) Метод спекания



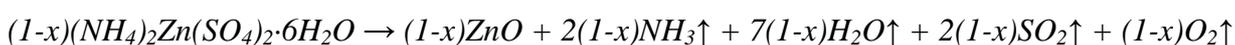
Описание эксперимента

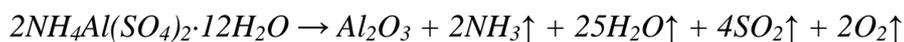
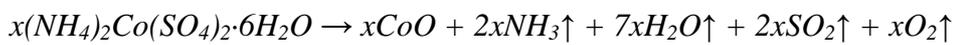
Расчитанные количества прекурсоров были смешаны и тщательно перетерты в фарфоровой ступке. После этого смесь обжигалась на газовой горелке под вытяжкой в фарфоровом тигле. В процессе обжига наблюдалось образование пузыря на поверхности вещества, вследствие того, что прокаливание происходило в собственной кристаллизационной воде, также наблюдалось выделение смеси газов: SO_2 , NH_3 и O_2 (белый дым). В процессе обжига происходило изменение цвета вещества со светло-розового на фиолетовый.

Обжиг на газовой горелке продолжался, пока не прекращал выделяться дым. После этого смесь перетиралась еще раз и снова прокаливалась. Операция повторялась 2-3 раза до полного прекращения выделения газов.

Далее смесь перетиралась еще раз, пересыпалась в алундовый тигель и прокаливалась на воздуходувной горелке. В процессе прокаливания происходило остаточное разложение сульфатов, наблюдалось выделение белого дыма. После прокаливания на воздуходувной горелке смесь снова перетиралась и отжигалась в печи при $t = 900^\circ\text{C}$.

Уравнения реакций





3) Метод гидрокарбонатного соосаждения



Описание эксперимента

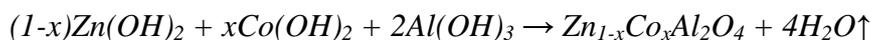
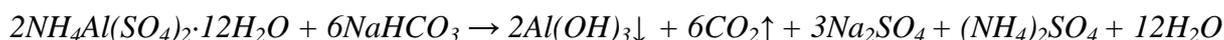
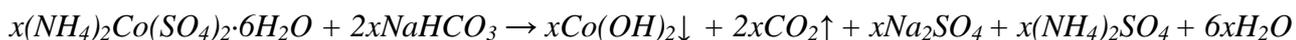
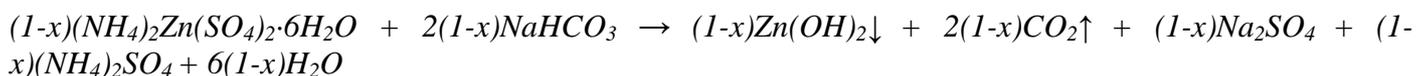
Смесь прекурсоров, взятых в стехиометрическом соотношении с добавлением 20% избытка NaHCO_3 , засыпалась маленькими порциями в большой объем горячей воды (около 1 литра) при постоянном перемешивании на магнитной мешалке.

Растворение сопровождалось бурной реакцией с обильным выделением газов и паров. Происходило помутнение раствора и выделение хлопьевидного осадка различных нерастворимых гидроксидов металлов.

После окончания протекания реакции раствор отстаивали и охлаждали, затем верхний слой раствора сливали, и для удаления и сульфат-анионов проводили промывание (декантацию) раствора большим количеством горячей дистиллированной воды. Процедура проводилась несколько раз. После каждого отстаивания и охлаждения раствора с его верхней части бралась проба, которую наливали в пробирку и проводили качественную реакцию на наличие сульфат-анионов с хлоридом бария. Промывание повторялось до тех пор, пока в течение качественной реакции выпадал белый осадок.

Когда осадок переставал выпадать, раствор фильтровали на бумажном фильтре. Осадок, оставшийся на фильтровальной бумаге высушивали в сушилке, тщательно перетирали в ступке и прокаливали на газовой горелке, а затем в печи при $t = 900^\circ\text{C}$.

Уравнения реакций



4) Таблица результатов

Были получены образцы шпинелей следующих цветов:

$Zn_{0,9}Co_{0,1}Al_2O_4$	
$Zn_{0,7}Co_{0,3}Al_2O_4$	
$Zn_{0,5}Co_{0,5}Al_2O_4$	
$Zn_{0,3}Co_{0,7}Al_2O_4$	
$Zn_{0,1}Co_{0,9}Al_2O_4$	



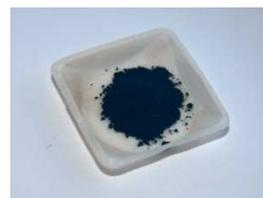
$Zn_{0,9}Co_{0,1}Al_2O_4$



$Zn_{0,7}Co_{0,3}Al_2O_4$



$Zn_{0,5}Co_{0,5}Al_2O_4$



$Zn_{0,3}Co_{0,7}Al_2O_4$



$Zn_{0,1}Co_{0,9}Al_2O_4$

Синтез шпинелей вида $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$

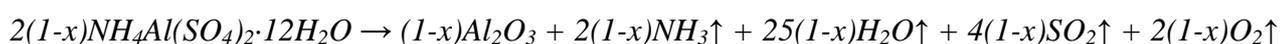
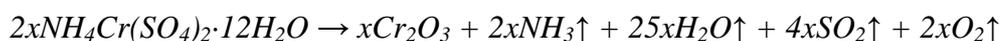
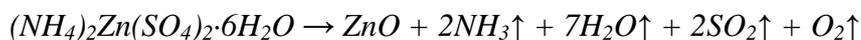
1) Таблица расчётов (расчеты проводились на 0,4 грамма конечного продукта):

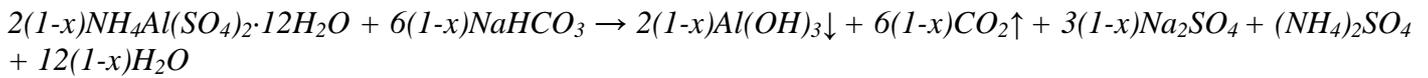
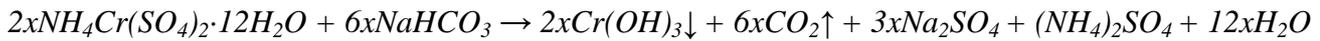
Состав шпинели	Метод гомогенизации	$m((NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)$	$m(NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O)$	$m(NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O)$	$m(NaHCO_3)$
$Zn(Al_{0,9}Cr_{0,1})O_4$	Спекание	0,802 г	0,19 г	1,63 г	-
$Zn(Al_{0,7}Cr_{0,3})O_4$	Соосаждение с $NaHCO_3$	0,802г	0,57 г	1,27г	1,6 г
$Zn(Al_{0,5}Cr_{0,5})O_4$	Спекание	0,802г	0,94г	0,906 г	-
$Zn(Al_{0,3}Cr_{0,7})O_4$	Спекание	0,802г	1,34 г	0,544 г	-
$Zn(Al_{0,1}Cr_{0,9})O_4$	Спекание	0,802г	1,72 г	0,18 г	-

2) Описание эксперимента

Синтез шпинелей проходил также, как и в предыдущем случае, но для сравнения вещества каждого состава перед отжигом в печи были разделены на 2 равные части и отправлены на отжиг при $t = 900^\circ C$ и $t = 1200^\circ C$ по отдельности.

Уравнения реакций:





3) Таблица результатов

Температура отжига	Состав шпинели	Цвет
900 ⁰ C	Zn(Al _{0,9} Cr _{0,1})O ₄	
	Zn(Al _{0,7} Cr _{0,3})O ₄	
	Zn(Al _{0,5} Cr _{0,5})O ₄	
	Zn(Al _{0,3} Cr _{0,7})O ₄	
	Zn(Al _{0,1} Cr _{0,9})O ₄	
1200 ⁰ C	Zn(Al _{0,9} Cr _{0,1})O ₄	
	Zn(Al _{0,7} Cr _{0,3})O ₄	
	Zn(Al _{0,5} Cr _{0,5})O ₄	
	Zn(Al _{0,3} Cr _{0,7})O ₄	
	Zn(Al _{0,1} Cr _{0,9})O ₄	

900⁰C



Zn(Al_{0,9}Cr_{0,1})O₄



Zn(Al_{0,7}Cr_{0,3})O₄



Zn(Al_{0,5}Cr_{0,5})O₄



Zn(Al_{0,3}Cr_{0,7})O₄



Zn(Al_{0,1}Cr_{0,9})O₄

1200⁰C



Zn(Al_{0,9}Cr_{0,1})O₄



Zn(Al_{0,7}Cr_{0,3})O₄



Zn(Al_{0,5}Cr_{0,5})O₄



Zn(Al_{0,3}Cr_{0,7})O₄



Zn(Al_{0,1}Cr_{0,9})O₄

Синтез ринмановой зелени

1) Таблица расчётов (расчеты проводились на 0,5 грамма конечного продукта):

Состав	$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	$m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4)$
$\text{Zn}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}$	2,45 г	0,03 г	0,96 г
$\text{Zn}_{0,97}\text{Co}_{0,03}\text{O}$	2,4 г	0,07 г	0,96 г
$\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$	2,35 г	0,12 г	0,96 г
$\text{Zn}_{0,93}\text{Co}_{0,07}\text{O}$	2,3 г	0,17 г	0,96 г

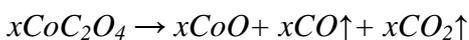
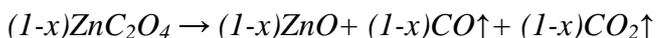
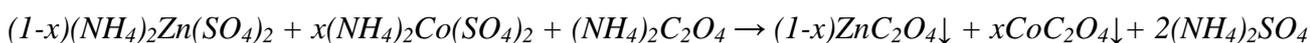
2) Метод оксалатного соосаждения



Описание эксперимента

Смесь шенитов, взятых в стехиометрическом соотношении, растворили в дистиллированной воде при температуре $t = 90-100^\circ\text{C}$. Далее был приготовлен горячий насыщенный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, в который при постоянном перемешивании приливали раствор шенитов. Практически сразу наблюдалось выпадение оксалатов цинка и кобальта. После остывания раствора осадок фильтровали на водоструйном насосе. В процессе фильтрования осадок был несколько раз промыт сначала дистиллированной водой, а затем этиловым спиртом для осушения. Получившийся порошок бледно розового цвета высушивали, пересыпали в алундовый тигель и прокаливали на горелке. В процессе прокаливания наблюдалось активное выделение газов (CO и CO_2) и изменение цвета на зеленый. Затем вещества отжигались в печи при $t = 900^\circ\text{C}$. При этом образовывался сложный оксид состава $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$.

Уравнения реакций



3) Таблица результатов

$Zn_{0,99}Co_{0,01}O$	
$Zn_{0,97}Co_{0,03}O$	
$Zn_{0,95}Co_{0,05}O$	
$Zn_{0,93}Co_{0,07}O$	



$Zn_{0,99}Co_{0,01}O$



$Zn_{0,97}Co_{0,03}O$

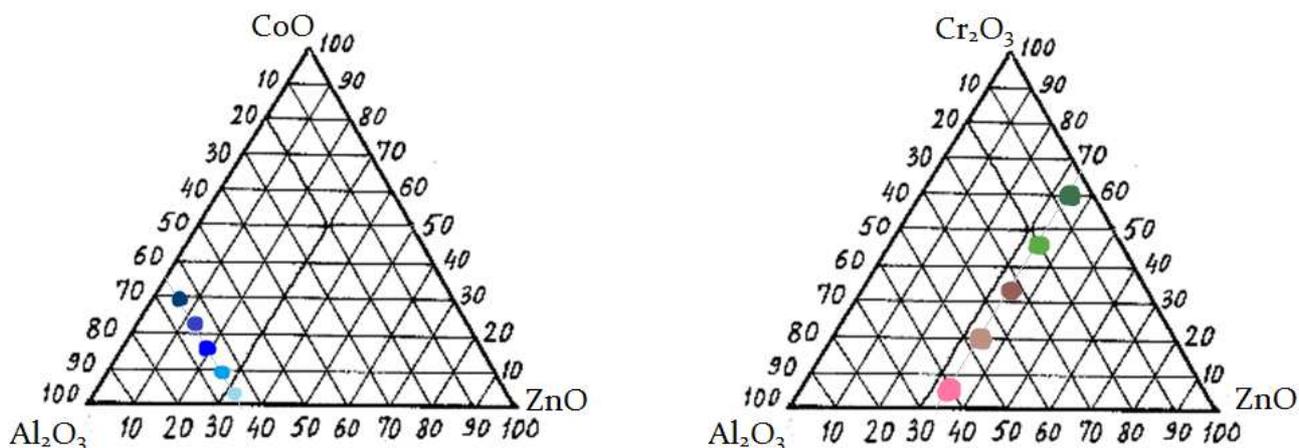


$Zn_{0,95}Co_{0,05}O$



$Zn_{0,93}Co_{0,07}O$

Обработка результатов



Синтезированы образцы составов $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$, $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$ и $Zn_{1-x}Co_xO_4$ различными способами гомогенизации: механическим, гидрокарбонатным и оксалатным соосаждением. Наиболее яркие и насыщенные цвета образцов получились при синтезе методом гидрокарбонатного соосаждения, то есть он является самым лучшим способом гомогенизации.

В системе ZnO-CoO-Al₂O₃ в зависимости от процента содержания Co плавно изменялась окраска образцов, то есть данная система образует непрерывный ряд твёрдых растворов. Аналогично и с системой ZnO-Cr₂O₃-Al₂O₃. В системе ZnO-CoO образцы сохраняют зеленый цвет только до содержания кобальта 7 мольных %.

Все образцы были обработаны с помощью метода РФА, были посчитаны параметры элементарной ячейки.

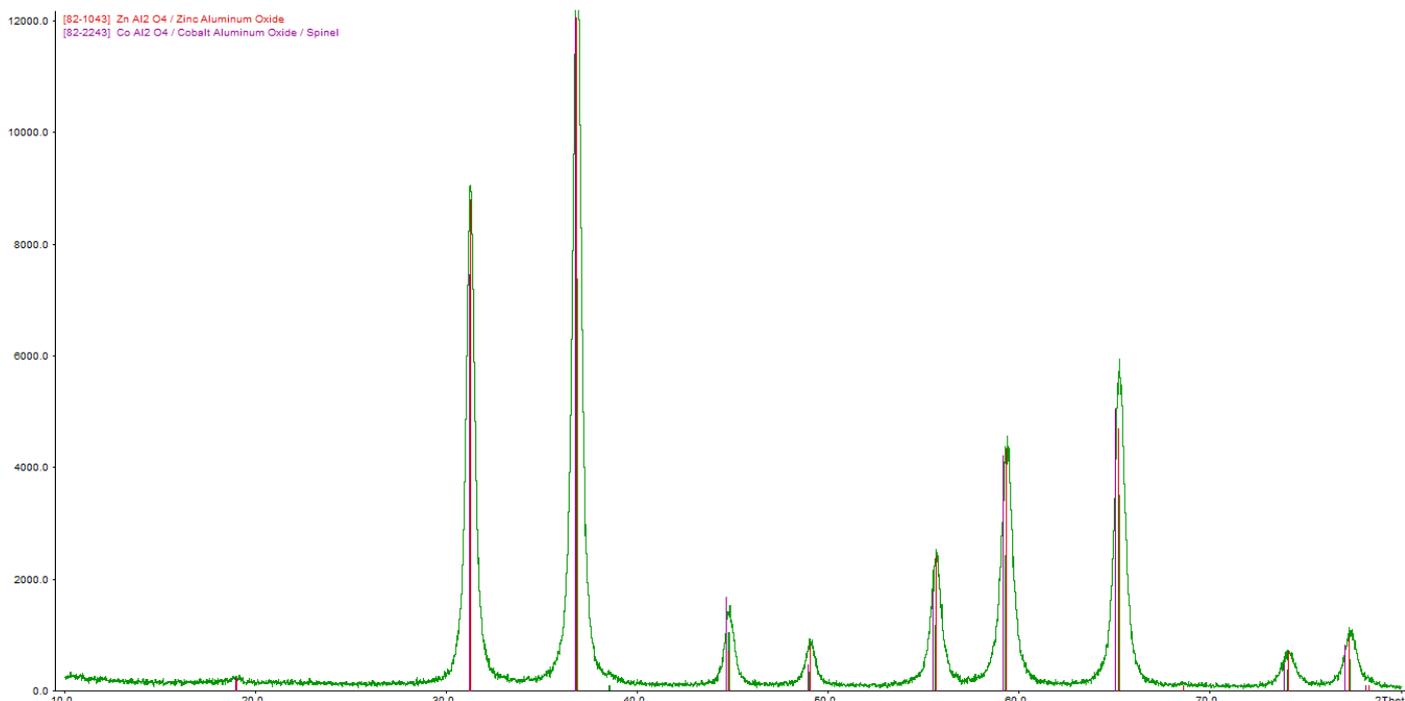


Рисунок 1. Данные рентгенофазового анализа для образца $Zn_{0,5}Co_{0,5}Al_2O_4$

Положение пиков на рисунке 1 практически совпадают с эталонными $ZnAl_2O_4$ и $CoAl_2O_4$, небольшие отклонения присутствуют только на больших углах. По отсутствию расщепления пиков можно судить о том, что образец является однофазным.

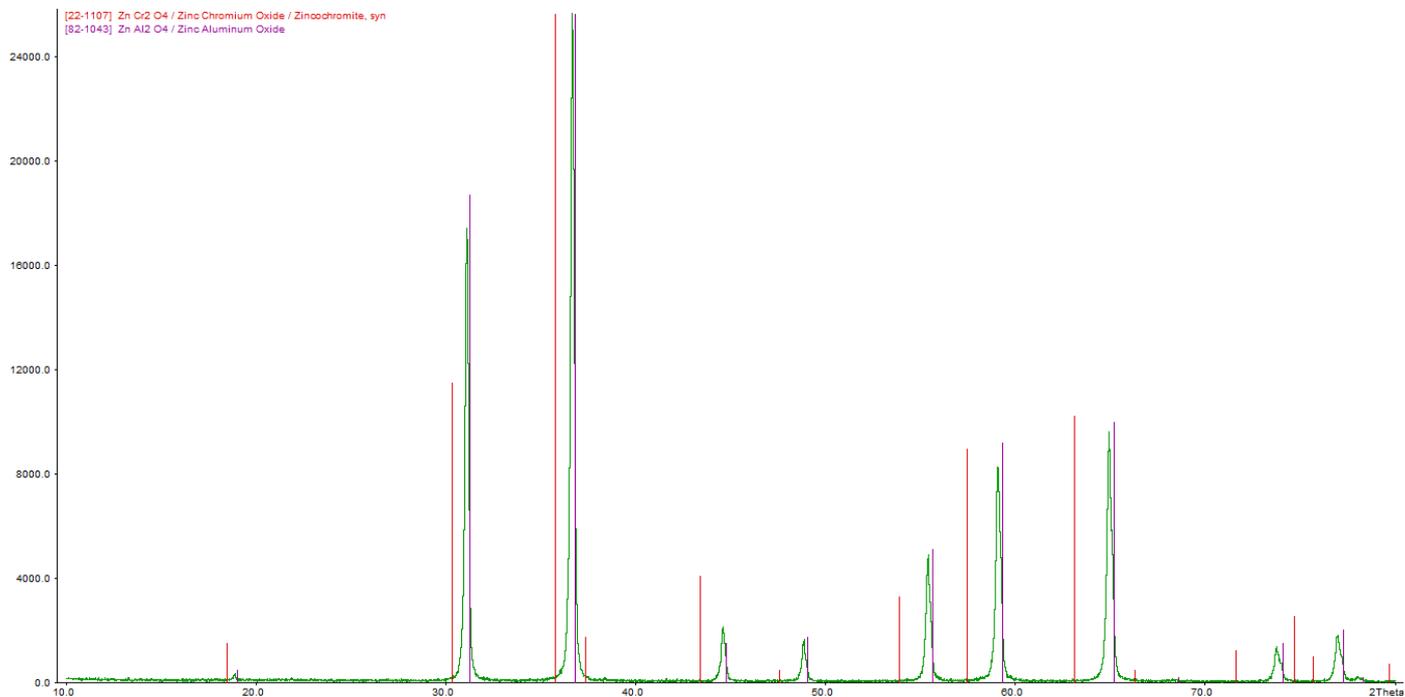


Рисунок 2. Данные рентгенофазового анализа для образца $Zn(Al_{0,9}Cr_{0,1})O_4$

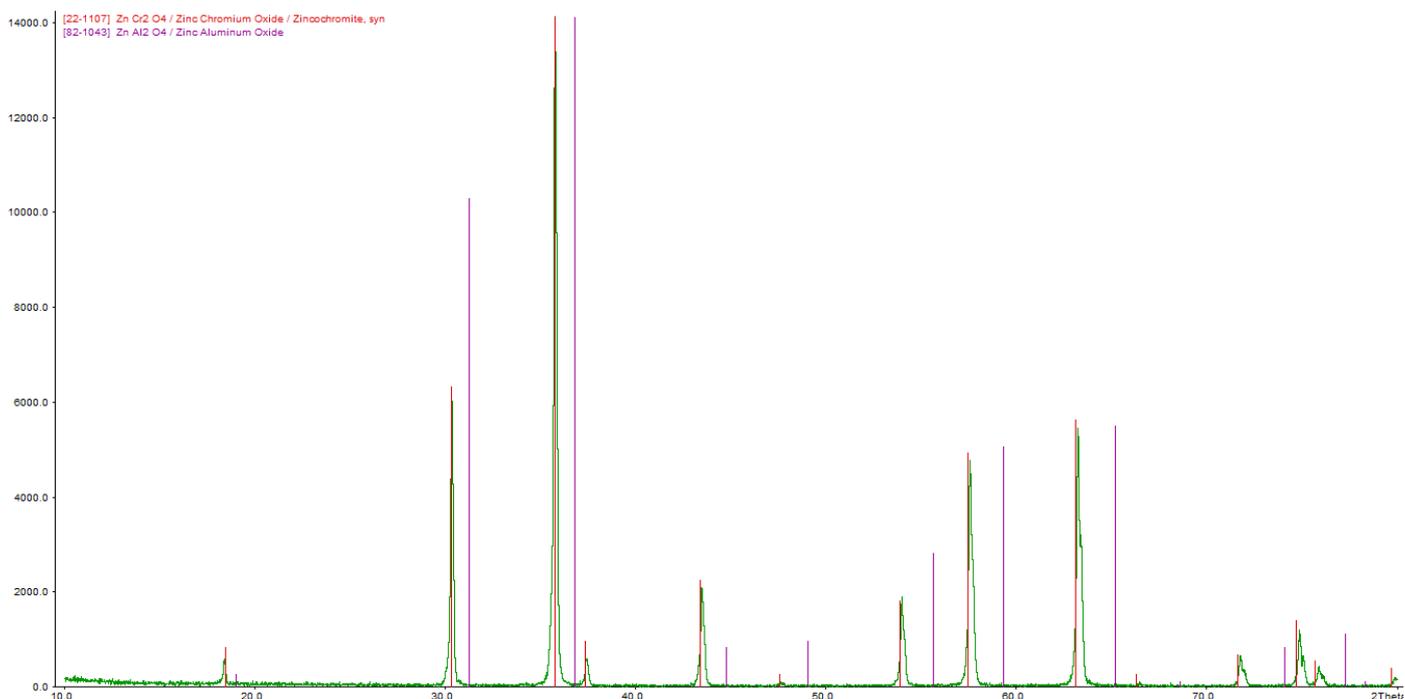


Рисунок 3. Данные рентгенофазового анализа для образца $Zn(Al_{0,1}Cr_{0,9})O_4$

На рисунке 2 и 3 представлены данные рентгенофазового анализа для образцов $Zn(Al_{0,9}Cr_{0,1})O_4$ $Zn(Al_{0,1}Cr_{0,9})O_4$. На рисунке 1 видно, что положения пиков практически совпадают с положением пиков эталонного $ZnAl_2O_4$, однако на рисунке 3 видно, что положение пиков сместилось и они стали совпадать с положением пиков эталонного $ZnCr_2O_4$. Отсюда можно сделать вывод, что параметры образцов изменяются в зависимости от содержания Cr.

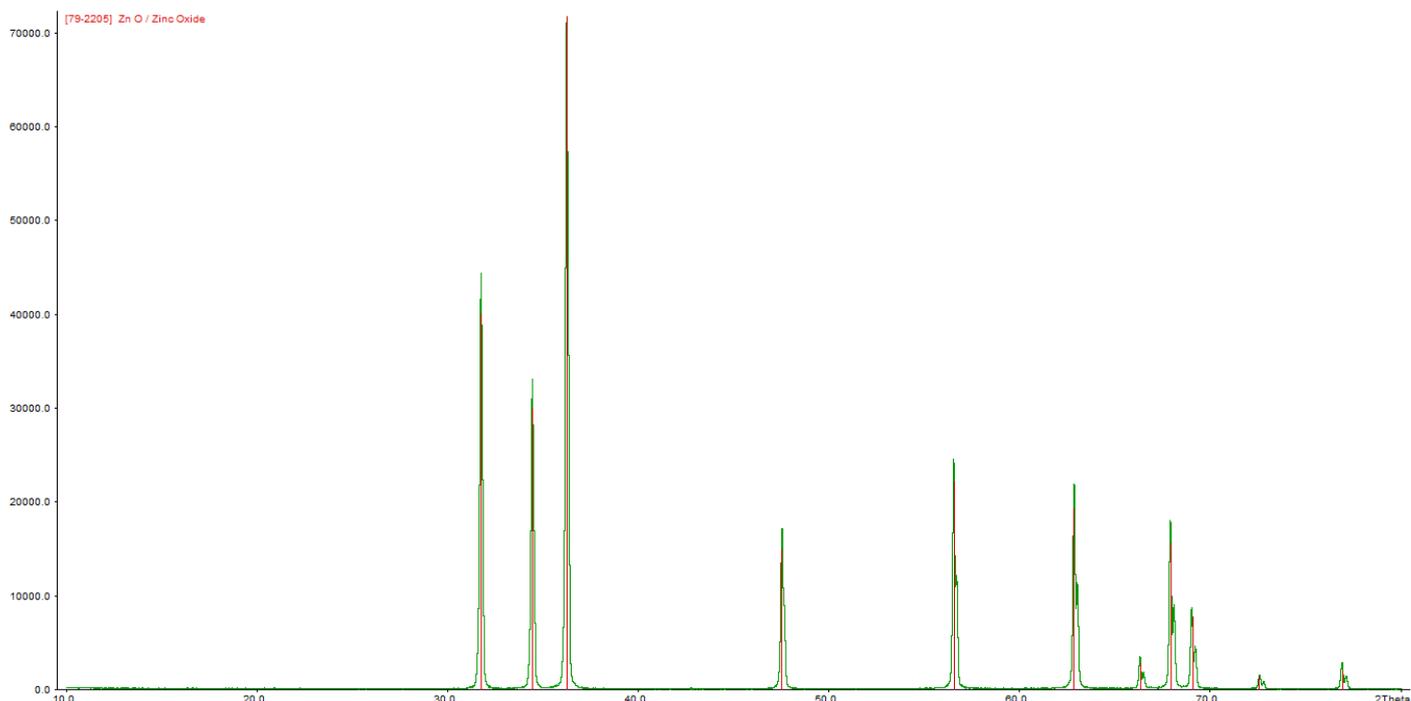


Рисунок 4. Данные рентгенофазового анализа для образца $Zn_{0,93}Co_{0,07}O$

На рисунке 4 видно, что положения пиков $Zn_{0,93}Co_{0,07}O$ совпадают с пиками ZnO , что свидетельствует о наличии твердого раствора.

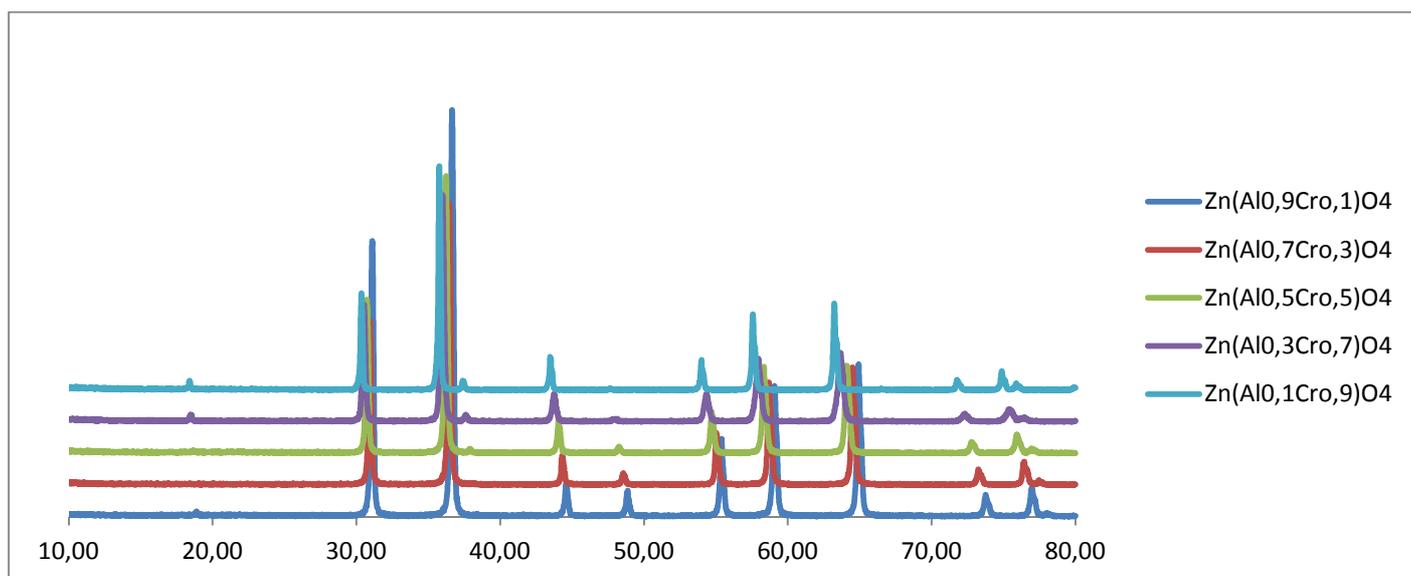


Рисунок 5. Сравнение рентгенограмм образцов $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$

На рисунке 5 видно, что в зависимости от количества Cr нарастают пики $ZnCr_2O_4$ и угасают пики $ZnAl_2O_4$. Одновременно наблюдается смещение пиков в сторону малых углов, что свидетельствует об увеличении параметров элементарной ячейки.

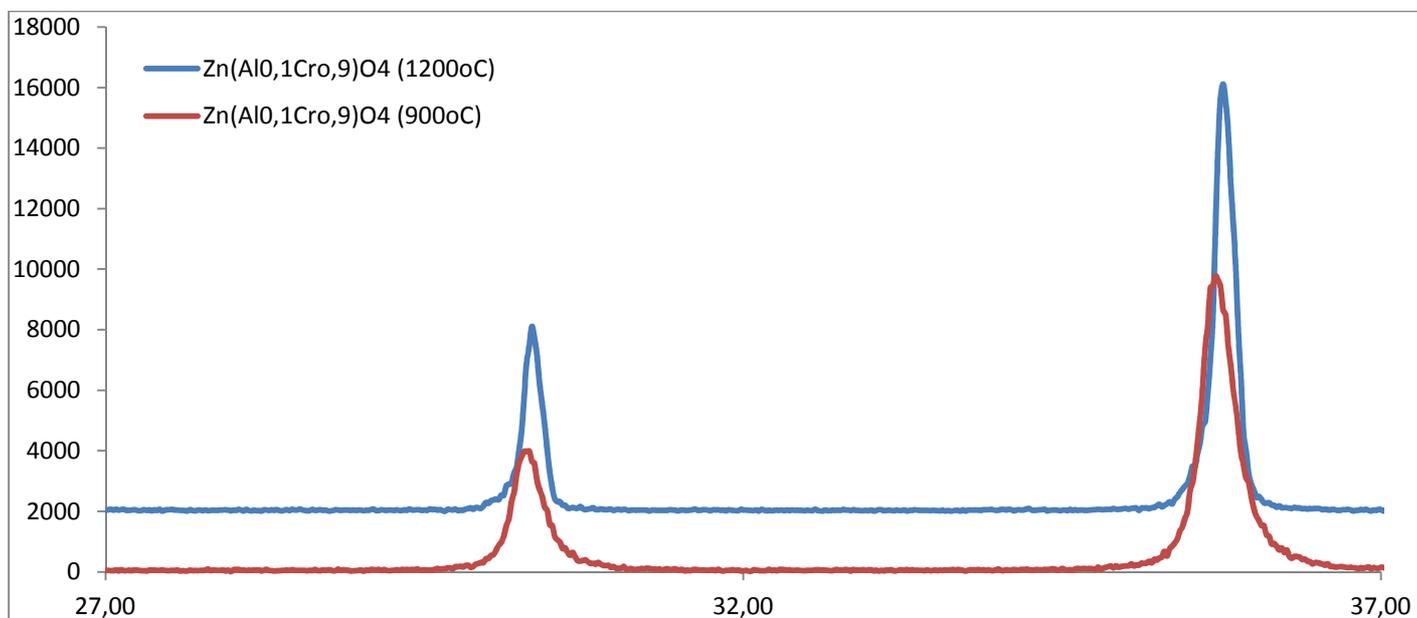


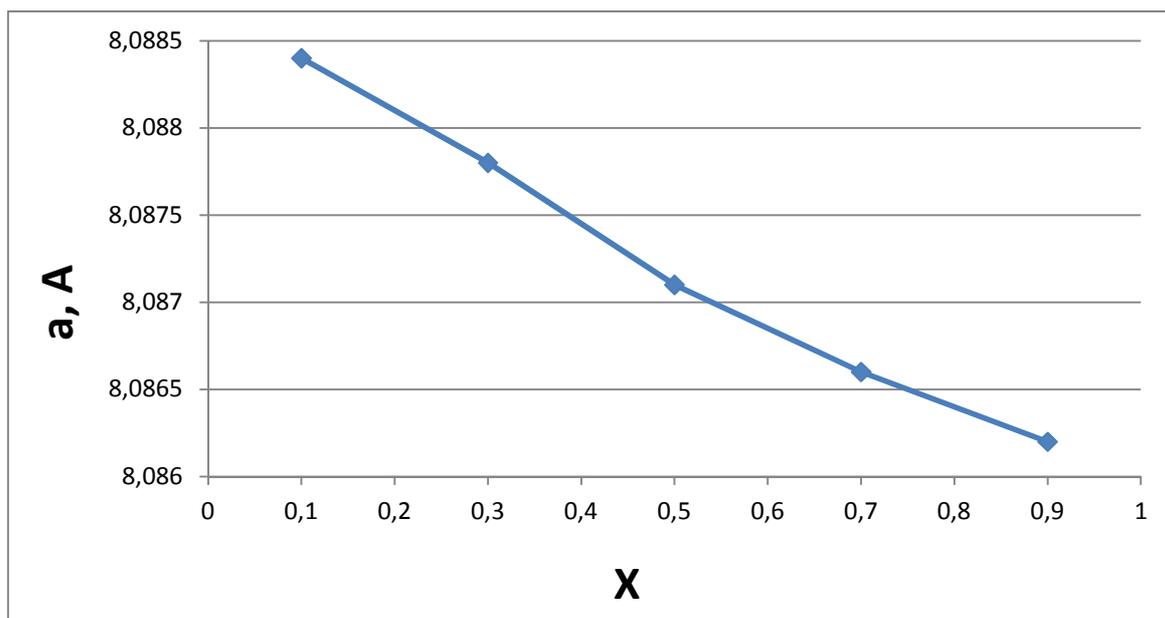
Рисунок 6. Сравнение рентгенограмм образцов $Zn(Al_{0,1}Cr_{0,9})O_4$, отожженных при 900°C и 1200°C

На рисунке 6 заметно, что при отжиге при температуре 1200°C пики получаются более узкими и четкими, чем при 900°C, что говорит о лучшей степени кристалличности образца. Значит, отжиг при 900°C для образцов вида $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$ недостаточен.

Параметры элементарной ячейки:

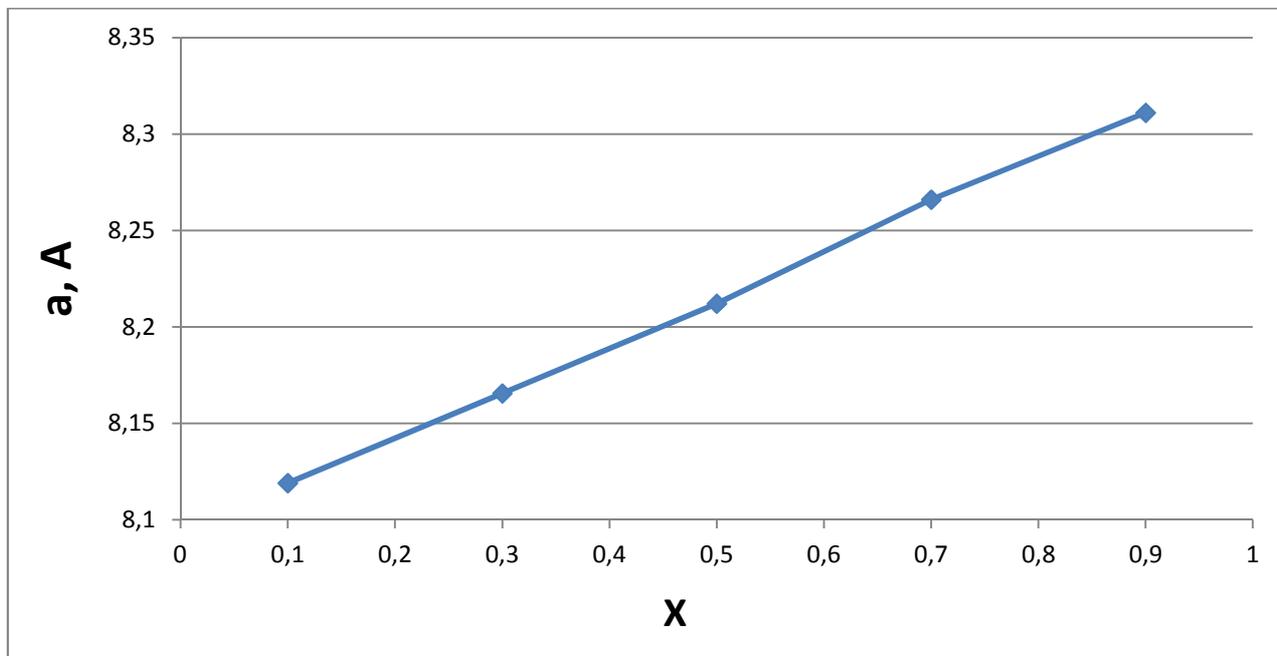


x	a, Å	V, Å ³	F
0.9	8.0862	528.7294	63.5
0.7	8.0866	528.8078	69.9
0.5	8.0871	528.9059	41.4
0.3	8.0878	529.0433	35.9
0.1	8.0884	529.161	40.2





x	a, Å	V, Å ³
0.9	8.31104	574.072
0.7	8.26605	564.8
0.5	8.21211	553.815
0.3	8.16562	544.461
0.1	8.11913	535.215



Для образцов $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ и $\text{Zn}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ были подсчитаны параметры элементарной ячейки, результаты представлены ниже в таблицах и графиках. В случае с кобальтом, так как радиус его атома меньше, чем у цинка, то чем больше цинка замещено кобальтом, тем меньше параметры элементарной ячейки. Однако у хрома радиус больше, чем у алюминия, потому что чем больше алюминия замещено хромом, тем больше параметры элементарной ячейки. Линейный характер зависимости параметров элементарной ячейки от мольной доли замещенного вещества показывают, что для данных систем выполняется закон Вегарда и они действительно образуют непрерывный ряд твердых растворов.

Выводы

- Синтезированы шпинели вида $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ (5 образцов), $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$ (10 образцов) и ринманова зелень $Zn_{1-x}Co_xO$ (4 образца). Прослежена зависимость цвета от концентрации заместителя.
- Получены основные навыки работы в лаборатории.
- Для каждого образца было проведен РФА, посчитаны параметры элементарной ячейки и прослежена их зависимость от концентрации заместителя, приобретены навыки работы в WinXPow
- Синтезировано 13,5 г $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, из них сдано 9,6 г

Пожелания

- I. Если что-то непонятно, не бояться задавать вопросы преподавателям
- II. Распределяйте работу между собой так, чтобы успеть как можно больше, затратив на это как можно меньше времени
- III. Аккуратно ведите лабораторный журнал, фотографируйте все образцы и этапы синтеза
- IV. Приходите пораньше на практикум, чтобы успеть занять места на отжиг
- V. Не откладывайте написание отчета и доклада с презентацией на последние дни

Благодарности

- ❖ Благодарим Александра Ивановича, Алексея Викторовича, Олега Александровича и Анастасию Вадимовну, а также сотрудников практикума и лаборантов за активную помощь при работе в лаборатории
- ❖ Филиппову Татьяну Викторовну за съёмку рентгенограмм полученных образцов
- ❖ Василия Лебедева, Илью Петухова и Илью Рослякова за помощь в освоении WinXPow и обработке рентгенограмм
- ❖ Сергея Геннадьевича за то, что отжигал наши образцы в печах десятками
- ❖ Дёмину Наталию за неоценимую помощь в съёмке и обработке фотографий образцов

Список литературы

- 1) Практикум по неорганической химии: Учеб. Пособие для студ. высш. учеб. заведений/В.А.Алешин, К.М.Дунаева, А.И.Жиров др.; Под ред. Ю.Д.Третьякова – М.: Издательский центр «Академия», 2004.
- 2) Справочник химика. Т. 3. М.: Химия, 1965.
- 3) А.И.Баранов, П.С.Бердоносков, Д.О.Чаркин. Начала химического эксперимента: методическая разработка к практикуму.
- 4) Вест А. Химия твердого тела. Ч. 1,2. — М.: Мир, 1988.
- 5) Общая и неорганическая химия/Н.С.Ахметов – М., Издательство «Высшая школа», 2003.
- 6) Правило Фаз, V.P. Dreving, 1954