

Московский Государственный университет
имени М.В.Ломоносова
Факультет наук о материалах

Отчет по десятинедельному практикуму

**Синтез и исследование цинк-оловянной шпинели
(Zn_2SnO_4) с частичным замещением Zn и Sn на
атомы Co, Cr.**

Руководители:

Жиров А. И.
Брылёв О. А.
Григорьева А.В.
Трусов Л. А.

Выполнили:

Парамонов К.Б.
Блохина А.Д.

Москва
2013

Содержание

1. Цели и задачи работы	3
2.1.Шпинели (введение)	3
2.2.Шпинели (химия)	4
3. Экспериментальная часть	5
3.1. Синтез прекурсоров	6
3.2. Синтез целевого продукта	7
4. Анализ полученных данных	10
4.1. Дополнительное задание	13
6. Выводы	13
7. Список литературы	14
Благодарности	14

Цели и задачи работы

1. Изучение основ работы в лаборатории и лабораторного оборудования.
2. Изучение твёрдых растворов со структурой шпинели, полученных методом спекания оксалатов.
3. Анализ зависимости цвета образцов от содержания хромофора.
4. Приобретение навыков обработки данных, полученных различными методами исследования.

Шпинели

Введение:



Рис. 1 – драгоценные шпинели

Формула главного представителя группы шпинели – MgAl_2O_4 . Название, вероятно, происходит от лат. «спинелла» – маленький шип, что связано с октаэдрической формой кристаллов. Цвет – зеленовато-синий, от синего до черного, розовый, красный (обусловлен наличием примесей). Встречается преимущественно в форме октаэдрических кристаллов (другие простые формы редки), обычно небольших размеров. Менее распространены изометрические зерна и зернистые агрегаты. У реальных кристаллов шпинели обычно наиболее развита одна или пара противоположных граней октаэдра. При этом шпинелевые двойники приобретают характерный треугольно-пластинчатый облик с раздвоенными (входящими) углами. Окраска шпинели определяется в основном изоморфной примесью Fe^{2+} (плеонаст и герцинит – зелено-бурая до черной), Fe^{3+} (хлоршпинель – травяно- и оливково-зеленая), Fe^{2+} , Fe^{3+} , и Cr^{3+} (пикотит – желто-зеленая, зеленая), Zn (ганошпинель – зеленовато-синяя, темно-синяя).

В основном, минералы группы шпинели присутствуют в качестве аксессуарных в основных изверженных породах, некоторых пегматитах, метаморфизованных глинозёмистых осадочных породах и глинозёмсодержащих ксенолитах в изверженных породах. Также они содержатся в контактово-метаморфических известняках. При их разрушении образуются пески, содержащие шпинель (Шри-Ланка, Бирма). Многие шпинели - важные руды хрома, железа, марганца, титана, цинка. Они применяются при производстве керамики, огнеупоров, термостойчивых красок.

Прозрачная разновидность минерала – благородная шпинель – является драгоценным камнем. Крупные (размер по ребру более 10 мм) непрозрачные трещиноватые кристаллы розовой шпинели используются как коллекционный материал. Находки такого материала связаны преимущественно с магнезиальными



Рис. 2 – Шпинель в природе

скарнами (месторождение Кухилал на Памире). Наибольший интерес представляют образцы кальцифиров, содержащие мелкие прозрачные кристаллы розово-красной шпинели в ассоциации с оранжевым дравитом и клиногумитом. Коллекционное значение имеют также крупные (5–10 см), хорошо ограненные кристаллы шпинели темно- синего и черного цвета, включенные в кальцифиров (Алданский р-он Якутии). Очень декоративны штуфы кристаллов шпинели и диопсида в белой или розоватой кальцитовый массе. Прекрасные кристаллы темно-зеленой и

черной хлоршпинели, в ассоциации с диопсидом, гранатом, везувианом, хлоритами, встречаются в хлоритовых скарнах (месторождения Шишимское и Назямские горы в Челябинской обл.).

Шпинели (химия):

Шпинели – минералы класса сложных оксидов общей формулы AM_2O_4 , где: А – Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , М – Al^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , V^{+3} , Cr^{3+} , Ti^{4+} . Шпинели – системы твердых растворов с широким изоморфизмом катионов А и М; в пределах каждого изоморфного ряда смесимость минералов полная, между членами различных рядов ограниченная. Шпинели кристаллизуются в кубической сингонии, образуя главным образом октаэдрические кристаллы. Элементарная ячейка шпинели содержит 32 атома О, 8 атомов Mg и 16 атомов Al. Цвет шпинели определяется степенью окисления основных катионов и наличием примесей. Для $MgAl_2O_4$ $a = 0.8084 \text{ нм}$. Плотность 3.55 г/см^3 .

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 A^{2+}) и промежуточные шпинели. Трансляция – операция симметричного преобразования путем параллельного переноса. В примитивных решетках все трансляции являются суммой целых трансляций по ребрам элементарной ячейки; в

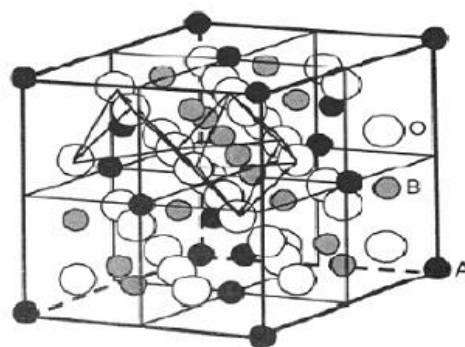
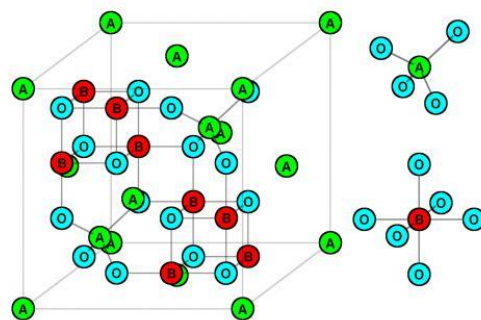


Рис. 3
Структура шпинели.

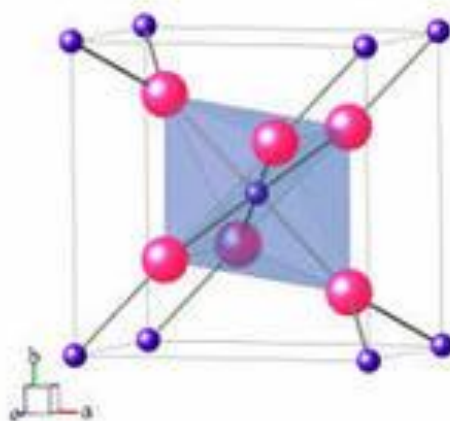
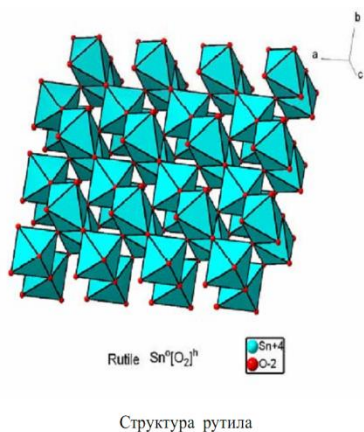
А – тетраэдрические позиции,
В – октаэдрические позиции,
О – анионы кислорода.



центрированных есть также трансляции на половину объемной, граневой или всех трех граневых диагоналей, соответственно этому они называют объемно-, базо- и гранецентрированными. Шпинель обладает гранецентрированной кубической решеткой (ГЦК). Все шпинели отличаются высокой твердостью (5-8 по минералогической шкале), термической и химической стойкостью. Большинство шпинелей растворимо в концентрированных кислотах и все растворимы в растворах KHSO_4 и Na_2CO_3 . Шпинели – главные носители магнитных свойств горных пород. Магнетитовая шпинель, относящаяся к нормальным шпинелям, имеет низкую электропроводимость. Для шпинелей характерны высокотемпературные условия образования; они устойчивы к выветриванию, образуют россыпи. В природе шпинели часто встречаются в виде аксессуарных минералов (входят в состав горных пород в количествах менее 1% по массе). Крупные промышленные скопления образуют только ферришпинели и хромошпинели – важные руды для получения Cr, выплавки Fe и попутного извлечения V. Многие минералы применяют в качестве катализаторов химических технологических процессов (например, в синтезе, этиленоксида), в производстве керамики, огнеупоров, термостойких красок. Известно большое число синтетических шпинелей (получают сплавлением или спеканием соответствующих оксидов при 1400-1920°C, а так же нагреванием Al- Mg-содержащих минералов, например мусковита), в которых кроме катионов, характерных для природных минералов, могут содержаться ионы Ca, Li, Cd, W, Cu, Ga, Ge, Ag, Sb, Nb, In. Как разновидность ферритов эти шпинели лежат в основе разнообразных магнитных материалов и диэлектриков, используемых для изготовления элементов запоминающих устройств ЭВМ.

Нами за основу была взята шпинель Zn_2SnO_4 .

Экспериментальная часть



Для получения необходимых шпинелей была использована одна и та же методика. Вещества (оксалаты), полученные на первом этапе, были высушены на воздухе. Далее

готовились $\text{SnC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и соответствующий оксалат необходимого допанта. Соли, взятые в качестве реагентов, при нагревании должны разлагаться до оксидов. Необходимо отметить, что получить шпинель непосредственно из оксидов весьма затруднительно, поскольку оксид олова SnO_2 имеет кристаллическую структуру типа рутила, которая обладает большой энергией и поэтому очень затруднительно образует твердые растворы.

Вещество	Растворимость при 20°C, г/100г H ₂ O	Растворимость при 100°C, г/100г H ₂ O	Гидрат, H ₂ O
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	4,45	34,6	1
ZnSO ₄	54,1	60,5	7
ZnC ₂ O ₄	0,0007		2
SnSO ₄	18,8	18,1	0
SnC ₂ O ₄	пренебрежительно мала		2
(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	115		0
NH ₄ Cr(SO ₄) ₂	12,51		12
(NH ₄) ₂ Co(SO ₄) ₂	49,9 (расч.)	82,9 (расч.)	6
CoC ₂ O ₄	пренебрежительно мала		2

Реакция: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{NH}_4\text{OH} = (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

Реагенты:

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 24,64\text{г}$

$\text{NH}_4\text{OH} - 78,8\text{г}$

Вода – 175мл (30,5% р-р NH_4OH)

Теоретический выход:

$N((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1,125\text{моль}$

Воды – 215мл

Масса осадка: 149,8г

Реакция: $\text{ZnSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{ZnC}_2\text{O}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Реагенты:

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 46,03\text{г}$

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 22,72\text{г}$

Вода: $47,5 + 57,5 = 105(\text{мл})$ (насыщенные р-ры ZnSO_4 и $\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_4(\text{нагретый})$)

Теоретический выход:

$N(\text{ZnC}_2\text{O}_4) = 0,16\text{ моль}$

Масса осадка – 30,24г

Реакция: $\text{SnSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{SnC}_2\text{O}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Реагенты:

$\text{SnSO}_4 - 13,14\text{г}$

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 8,68\text{г}$

Вода: $47,5 + 57,5 = 105(\text{мл})$ (насыщенные растворы SnSO_4 и $\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_4(\text{нагретый})$)

Теоретический выход:

$N(\text{SnC}_2\text{O}_4) = 0,061\text{моль}$

Масса осадка – 13,73г

Реакция:

$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 4\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} = 3\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + 2\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$

Реагенты:

$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - 19,28\text{г}$

$\text{H}_2\text{SO}_4 - 30\text{мл}$ (избыток, 98% р-р)

Вода – 154мл (насыщенный р-р $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - 15\text{мл}$ (избыток)

Теоретический выход:

$N(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2) = 0,153\text{моль}$

Масса осадка: 58,7г

Реакция: $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{CoC}_2\text{O}_4$

Реагенты:

$(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 11,14\text{г}$

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 4\text{г}$

Вода: $22,5 + 12,5 = 35(\text{мл})$ (насыщенные растворы $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_4$ (нагретый))

Теоретический выход: $N(\text{CoC}_2\text{O}_4) = 0,0282\text{моль}$

Масса осадка – 5,16г

Образующиеся оксиды обладают хорошо развитой поверхностью и сильно дефектной кристаллической структурой, следовательно, граница раздела фаз увеличивается и, с повышением реакционной способности оксидов, скорость реакции увеличивается. В этом и заключается положительная сторона данного метода. Смесь нужных кристаллогидратов в течение нескольких минут тщательно растирали в ступке для достижения наилучшей гомогенизации. Также при сплавлении кристаллогидратов необходимо проводить нагрев в несколько этапов.

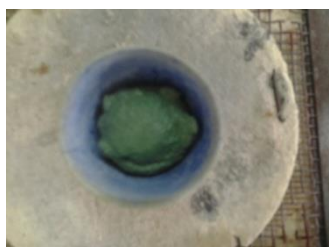


Рис. 5 – «Зефирина»

1 этап: медленный нагрев до $100^\circ\text{C} - 150^\circ\text{C}$ в алундовом тигле на газовой горелке. при этом происходит испарение воды из кристаллогидратов, и реакционная смесь вспучивается. (рис. 5)

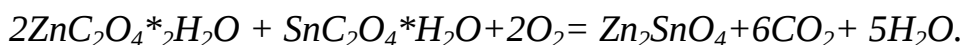
2 этап: продолжение прокаливания в алундовом тигле на газовой горелке, при этом происходит разложение безводных солей. Прокаливание проводили до тех пор, пока не прекратилось выделение газообразных веществ и изменение цвета образца.

3 этап: обжиг в высокотемпературной печи в двух режимах: 900 и 1200°C .



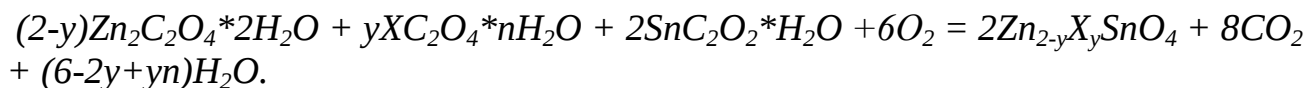
рис.6 – второй этап

Синтез цинк-оловянной шпинели протекал непосредственно по следующей реакции.

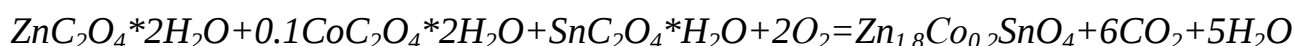
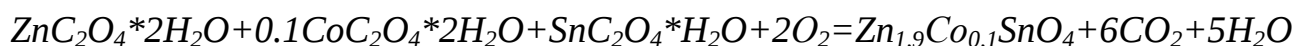
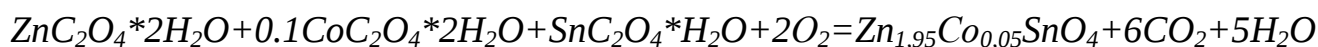


Полученная шпинель оказалась белого цвета. Мы проводили замещения:

1) $\text{ZnO} - \text{CoO}$. Замещение вместо $\text{Zn}_{(\text{окт. и тетра.})}$: $\text{Zn}_{2-y}\text{X}_y\text{SnO}_4$, (где y – мольная доля допанта, а X – допант), протекающее по следующей реакции:



Запишем уравнения протекающих реакций в тиглях.

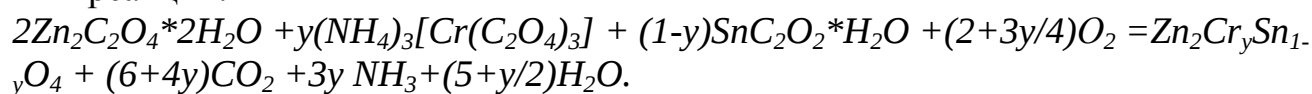


у в формуле $Zn_{2-y}X_ySnO_4$	0,05	0,1	0,2
Теоретическая масса шпинели после 1200°C г.	0,5	0,5	0,5
Расчет			
$m(ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O)$	0,59	0,57	0,54
$m(CoC_2O_4 \cdot 2H_2O)$	0,36	0,36	0,36
$m(SnC_2O_4 \cdot H_2O)$	0,015	0,03	0,00032
Практическая масса шпинели после 1200°C, г.	0,36	0,44	0,46
Практический выход шпинели после 1200 °C	72%	88%	92%

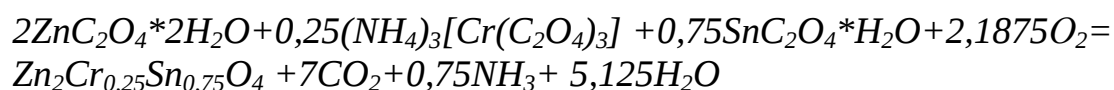
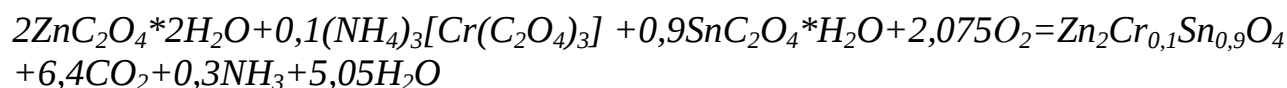


Рис. 7 – 5, 10 и 20% Со-замещённая цинк-оловянная шпинель

2) Замещение Sn и Zn – $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3]$ (октаэдрические позиции Zn и Sn) $Zn_{2-y}Sn_{1-y}X_yO_4$, (где у-мольная доля допанта Cr), протекающие по следующей реакции:



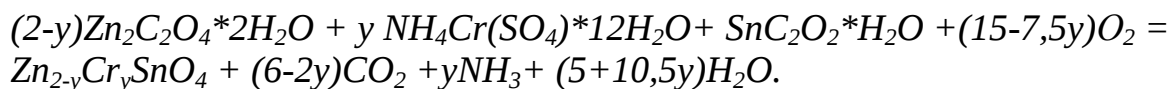
Запишем уравнения протекающих реакций в тиглях.



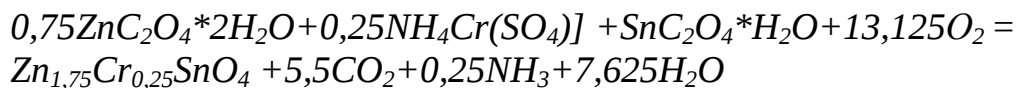
у в формуле $Zn_{2-y}Sn_{1-y}Cr_yO_4$	0,1	0,25
Теоретический масса шпинели после 1200°C г.	0,5	0,5
Расчет		
$m(ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O)$	0,6048	0,6048
$m((NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3])$	0,06	0,148
$m(SnC_2O_4 \cdot H_2O)$	0,324	0,27
Практическая масса шпинели после 1200°C г.	0,42	0,38
Практический выход шпинели после 1200 °С %	84%	76%

3) замещение Zn – $NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ Замещение вместо $Zn_{(тетр.)}$:

$Zn_{2-y}X_ySnO_4$, (где у-мольная доля допанта Cr), протекающие по следующей реакции:



Запишем уравнения протекающих реакций в тиглях.



у в формуле $Zn_{2-y}Cr_ySnO_4$	0,25
Теоретическая масса шпинели после 1200°C г.	0,5
Расчет	
$m(ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O)$	0,53
$m(NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O)$	0,19
$m(SnC_2O_4 \cdot H_2O)$	0,36
Практическая масса шпинели после 1200 °С г.	0,44
Практический выход шпинели после 1200 °С	88%

Анализ полученных данных

Мы использовали рентгенофазовый анализ для определения состава наших смесей. Основным нашим инструментом стал закон Брэгга – формула дифракции света при его падении на кристаллическую решётку. Луч света, падающий на кристаллическую решётку, разделяется: одна часть его отражается от первой плоскости решётки, а вторая – проходит сквозь и отражается от последующих. Далее отражённые лучи интерферируют согласно формуле: $2d\sin\theta = k\lambda$, где θ – угол наклона луча, а λ – длина волны. Для наших анализов и для карт базы данных РФА использовалась длина волны $0,154\text{нм}$ – $k\lambda$ Cu.

1. $\text{Zn}_{(2-y)}\text{X}_y\text{SnO}_4$

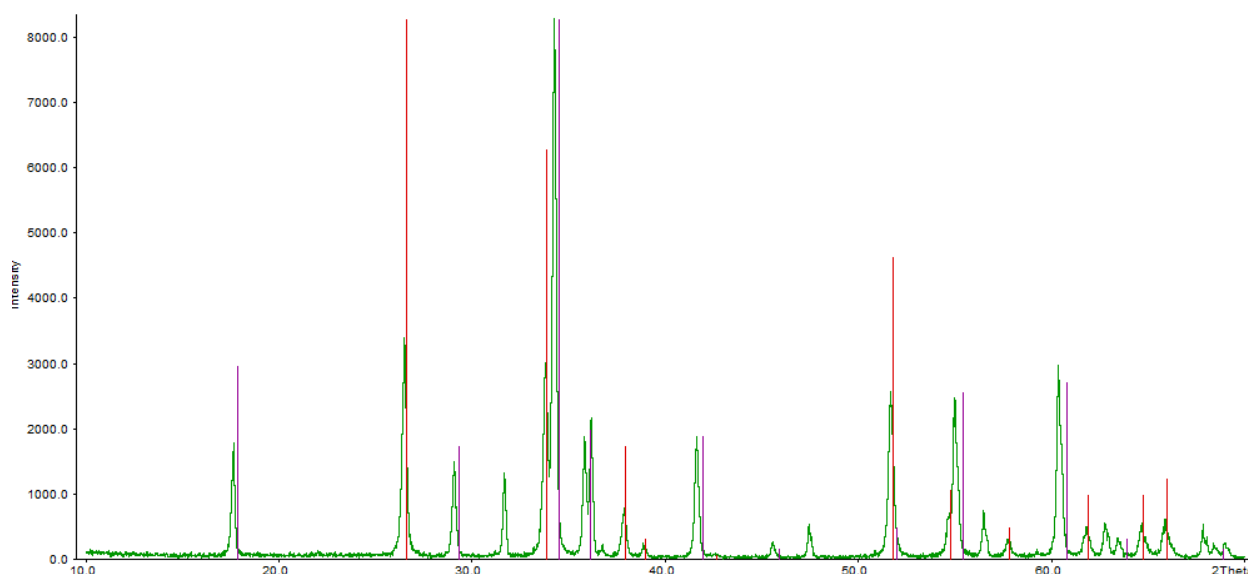


Рис. 8 – образец $\text{Zn}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{SnO}_4$ после обжига при 900°C .

Синяя карточка – Zn_2SnO_4 , красная карточка – SnO_2 , непокрытые пики соответствуют ZnO .

Судя по графику, образец $\text{Zn}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{SnO}_4$ после обжига при 900°C содержит одновременно примесь оксида цинка и оксида олова. Это значит, что смесь не реагирует полностью при этой температуре.

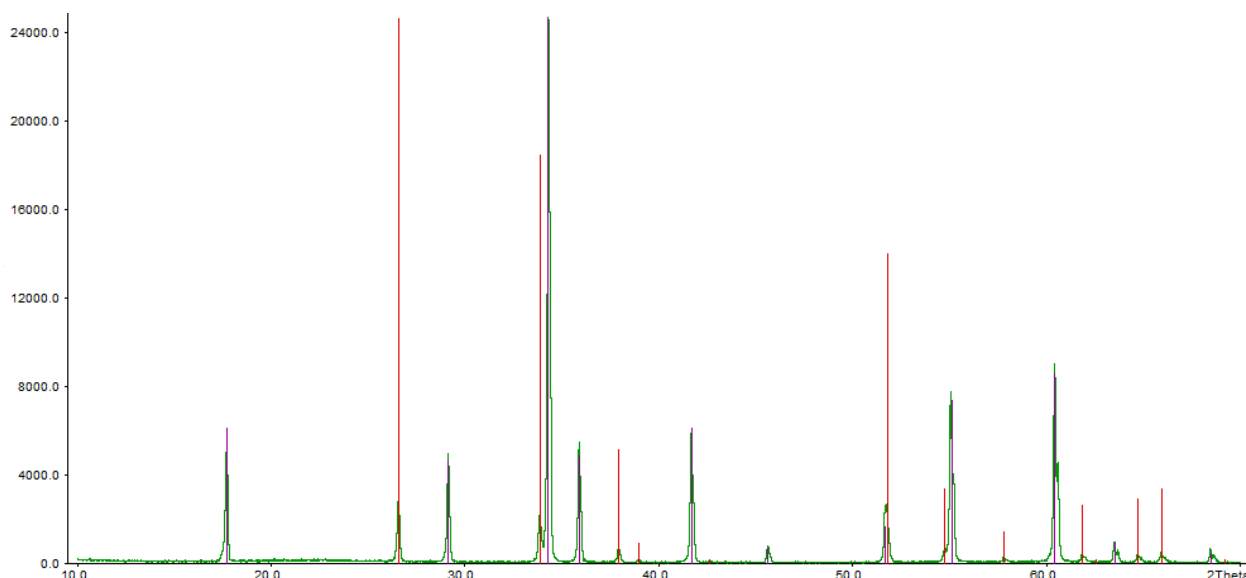


Рис. 9 – образец $\text{Zn}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{SnO}_4$ после обжига при 1200°C .
Синяя карточка – Zn_2SnO_4 , красная карточка – SnO_2 .

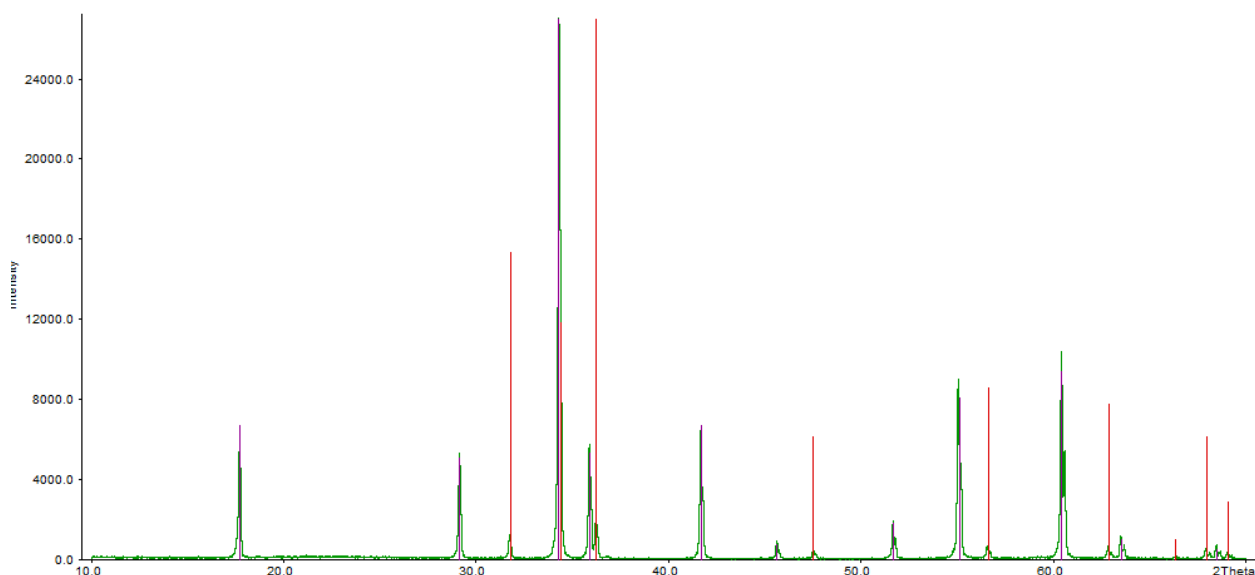


Рис. 10 – образец $\text{Zn}_{1.95}\text{Co}_{0.05}\text{SnO}_4$ после обжига при 1200°C .
Синяя карточка – Zn_2SnO_4 , красная карточка – ZnO .

После обжига при 1200°C эти одна из этих примесей полностью исчезает. По размеру атомы Co и Zn очень похожи, поэтому карточки шпинелей на основе этих элементов идентичны. Однако можно предположить, что Co вошёл в кристаллическую решётку, заменив $\text{Zn}_{(\text{тетр.})}$, поскольку пики сместились от чистой шпинели влево. По закону Брэгга уменьшение угла, соответствующего пику, является следствием увеличения размеров решётки, что происходит при замене более компактного атома Zn менее компактным Co.

На рисунке 6 видно, как с увеличением доли кобальта шпинель приобретает розовый оттенок. Это говорит о том, что кобальт занимает и октаэдрические положения. В силу дефектов может появиться примесь оксида олова.

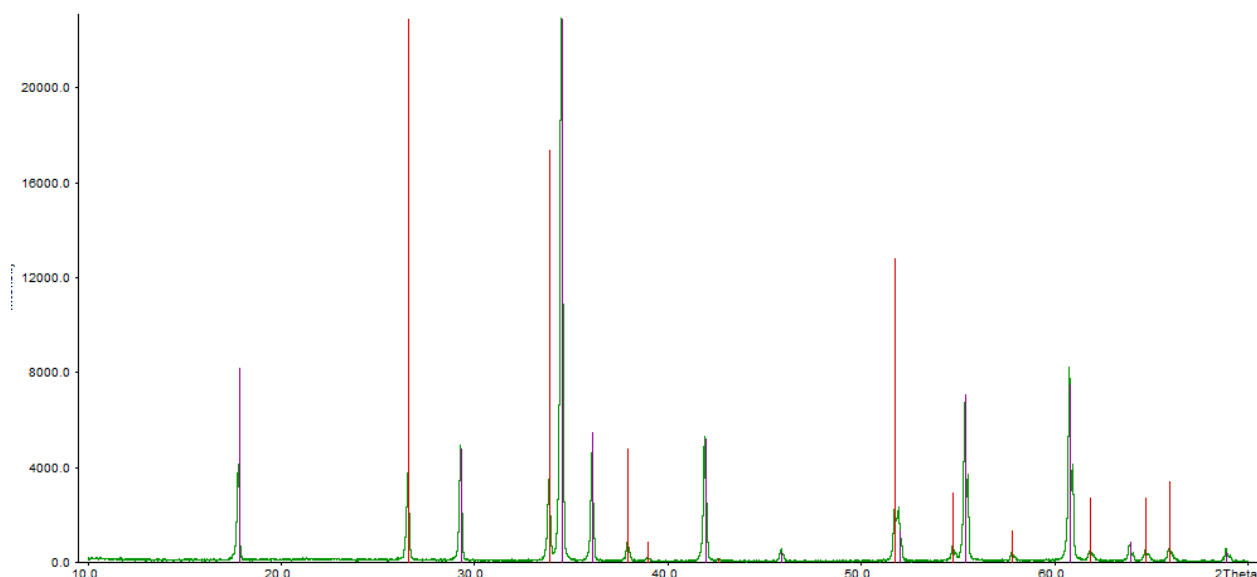


Рис. 11 – образец $\text{Zn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{SnO}_4$ после обжига при 1200°C .
Синяя карточка – Zn_2SnO_4 , красная карточка – ZnO .

Мы попробовали заместить хромом цинк в тетраэдрических положениях, и в итоге не произошло заметных отклонений пиков. Более того, пики, соответствующие Cr_2O_3 , весьма интенсивны, так что можно предполагать, что смесь не прореагировала.

2. $\text{Zn}_2\text{Sn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$

Поскольку Cr может в равной степени замещать $\text{Zn}_{(\text{окт.})}$ и Sn из решётки шпинели, мы ожидали примесей оксида олова (оставшегося потому, что вместо него частично прореагировал оксид цинка). Но один образец дал чистую фазу без примесей.

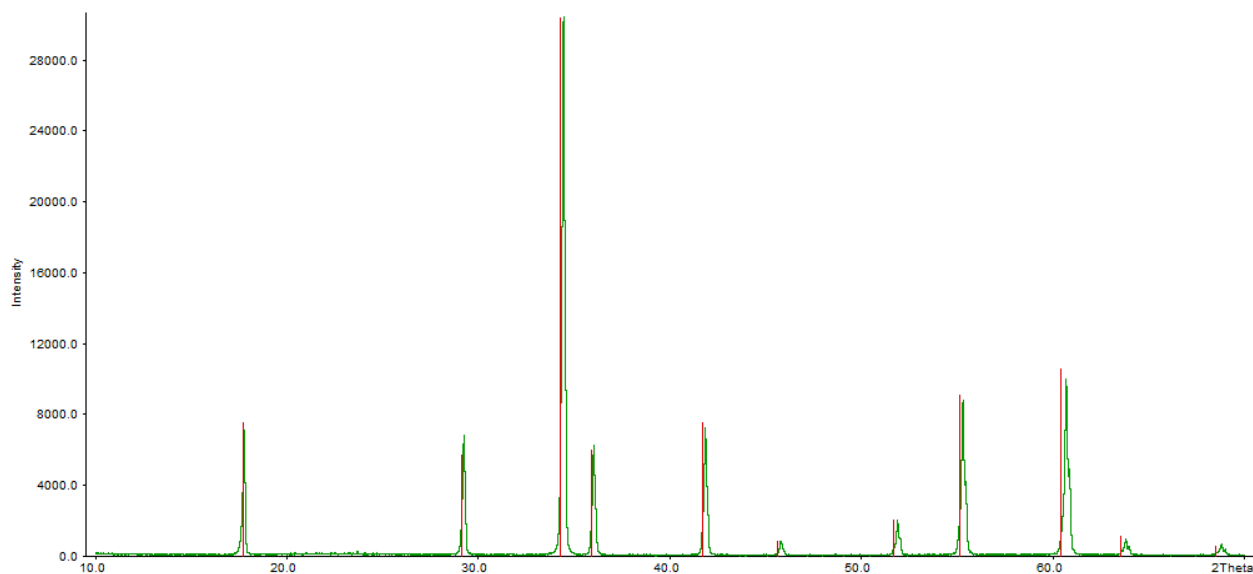


Рис. 12 – образец $\text{Zn}_2\text{Cr}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{O}_4$ после обжига при 1200°C .
Карточка – Zn_2SnO_4

На этот раз пики смещаются вправо. Исходя из той же формулы, понятно, что атомы хрома вошли в структуру решётки, заменяя менее компактные атомы олова.

С помощью закона Брэгга мы можем оценить межплоскостное расстояние в кристаллической решётке. Воспользуемся рентгенограммой на рисунке 12 в качестве примера. Самый интенсивный пик (34.4°) соответствует дифракции по первому слою решётки, а менее интенсивные шесть ($17,8^\circ$, $29,2^\circ$, 36° , $41,8^\circ$, $55,2^\circ$, $60,6^\circ$) – первым двум. Величины, обратные синусам этих шести углов, поддаются примерному отношению 7:9:11:13:17:19. Значит, именно такое количество волн соответствует каждому пику. Среднее значение межплоскостного расстояния в наборе тогда составляет 0,391 нм (крайние: 0,355 и 0,441нм). Если мы подставим это значение в формулу для сильнейшего пика, получим, что его порядок – 3.

Дополнительное задание

Мы исследовали бинарную систему оксидов цинка и хрома. Мы обжигали смесь прекурсоров этих элементов сначала в обычном тигле на газовой горелке, затем в алундовом тигле на воздуходувной горелке и, наконец, в печи при 1200°C в течение двух часов. Цвет продукта не сильно отличался от цвета хром-замещённых шпинелей – грязновато-зелёный, как «зефирина» на рисунке 6, разве что более интенсивный.

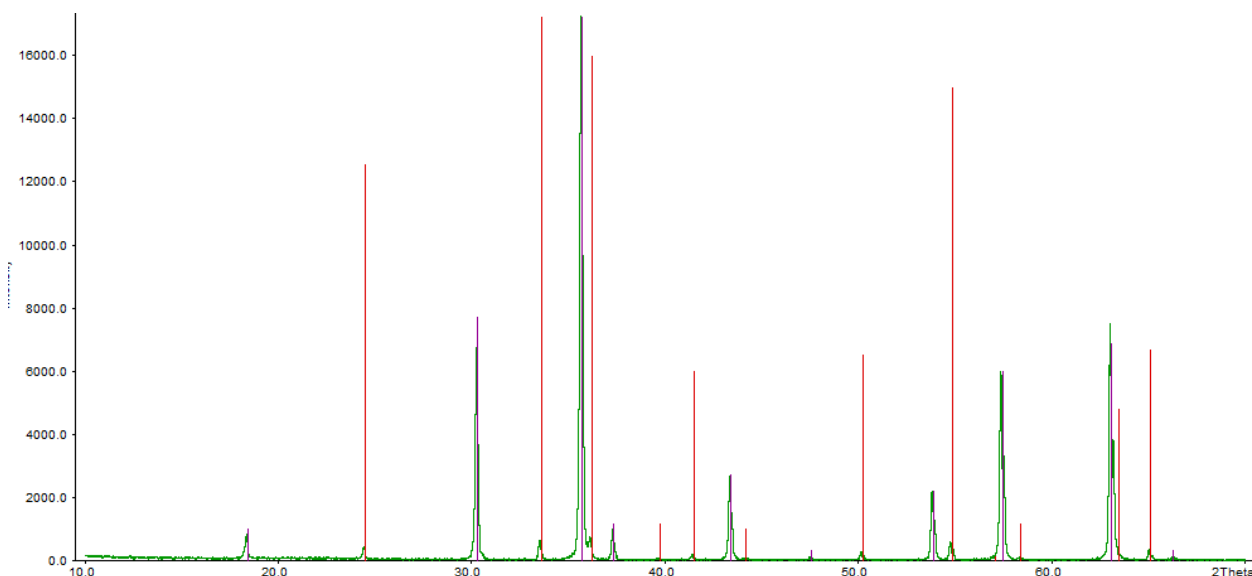


Рис. 13 – образец ZnCr_2O_4 после обжига при 1200°C .
Синяя карточка – ZnCr_2O_4 . Красная карточка – Cr_2O_3

Выводы

В результате проделанной нами работы мы получили несколько систем оксидов, имеющих решётку шпинели. Мы обнаружили состав этих систем с помощью рентгенофазового анализа. Мы научились работать с порошками и с лабораторным оборудованием.

Список литературы:

Справочник Химика (1966)

Химия твёрдого тел, А. Вест, издательство «Мир», 1988

Свободная энциклопедия «Википедия»

Выражаем благодарность

Жирову Александру Ивановичу,

Брылёву Олегу Александровичу,

Григорьевой Анастасии Вадимовне,

Трусову Льву Артёмовичу,

Береговой Галине Давыдовне,

и аспирантам Марии и Михаилу.