

**Отчет по десятинедельному практикуму**  
*Тема: Синтез и исследование шпинели состава*  
$$\text{ZnAl}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$$



**Выполнили:**

*Нестеров Александр*

*Колесников Ефим*

**Научные руководители:**

*Жиров А.И.*

*Григорьева А.В.*

*Брылёв О.А.*

*Трусов Л.А.*

*Москва*

*2014*

# Содержание

|                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Цели и задачи .....                                                                                            | 3  |
| 2. Литературный обзор .....                                                                                       | 4  |
| 3. Экспериментальная часть.....                                                                                   | 5  |
| 3.1. Синтез хромаммонийных квасцов .....                                                                          | 5  |
| 3.2. Синтез шпинелей $\text{ZnAl}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$ .....                                           | 6  |
| 3.2.1. Химический метод гомогенизации. ....                                                                       | 6  |
| 3.2.2. Механический метод гомогенизации. ....                                                                     | 7  |
| 4. Рентгенофазовый анализ (РФА) и графики зависимости параметра<br>ячейки от доли замещения хромом алюминия ..... | 8  |
| 5. Результаты проделанной работы.....                                                                             | 13 |
| 6. Благодарности .....                                                                                            | 13 |
| 7. Несколько слов будущим поколениям .....                                                                        | 14 |
| 8. Список использованной литературы .....                                                                         | 14 |

# 1. Цели и задачи.

Цели:

1. Получить начальные навыки и опыт, необходимые для последующих практикумов, а так же работ в лабораториях
2. Научиться работать в коллективе
3. Научиться обрабатывать результаты рентгенофазового анализа

Задачи:

1. Синтез шпинелей состава  $\text{ZnAl}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$ , различными методами гомогенизации.
2. Определение фазового состава;
3. Анализ полученных образцов;
4. Сравнение методов получения заданных веществ;



«Если карбункул обнаруживает великолепный красный цвет и превосходный блеск, его называют шпинелью».

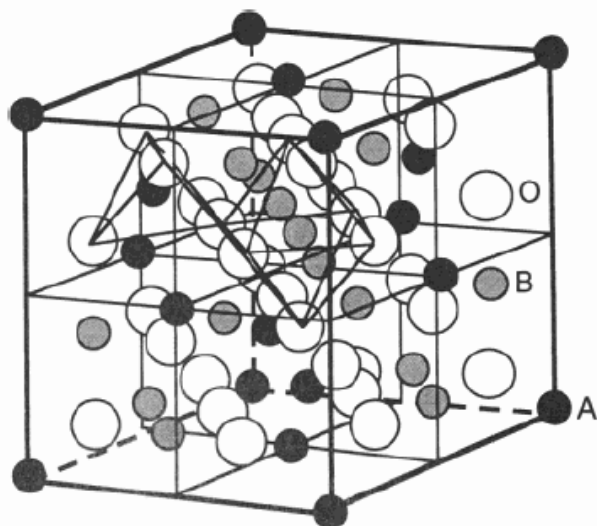
Георг Агрикола (1494-1555 гг.)

в труде «О горном деле...»

## 2. Литературный обзор.

Шпинели (нем., ед. ч. Spinell) - группа минералов подкласса сложных оксидов. Общая химическая формула  $A^{2+}B^{3+}_2O_4$ , где  $A = Fe^{2+}, Mg, Zn, Mn$  или др.;  $B = Al, Fe^{3+}, Cr, Ti$  и др.

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). По характеру распределения катионов в занятых тетраэдрических и октаэдрических позициях структуры выделяют: нормальные (8 тетраэдров занято катионами  $A^{2+}$ , 16 октаэдров - катионами  $B^{3+}$ ) и 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  $MgAl_2O_4$ ,  $ZnFe_2O_4$ ,  $FeAl_2O_4$  и др. В образовании структуры типа шпинели могут участвовать многие разнорядные катионы. В элементарной ячейке нормальной шпинели содержится 8 формульных единиц катиона  $A^{2+}$ , соответственно 16 единиц катиона  $B^{3+}$  и 32 формульных единиц анионов кислорода ( $A_8B_{16}O_{32}$ ). Обращенная структура характерна для  $FeFe_2O_4$ ,  $MgFe_2O_4$ ,  $Fe_2TiO_4$  и др.



Структура шпинели.

A – тетраэдрические позиции,

B – октаэдрические позиции,

O – анионы кислорода.

### *Физические свойства шпинелей:*

Для всех минералов характерны высокая твердость (5-8 шкале Мооса), химическая и термическая устойчивость. Шпинели - основные носители магнитных свойств горных пород. Плотность, отражательная способность, твердость, параметр элементарной ячейки, магнитные и электрические свойства существенно зависят от состава и характера распределения катионов заметно колеблются в пределах каждой группы. Для шпинели характерны высокотемпературные условия образования; к выветриванию устойчивы, сохраняются в россыпях. Многие шпинели - важные руды хрома, железа, марганца, титана, цинка; применяются при производстве керамики, огнеупоров и термостойких красок.

Известно большое число синтетических шпинелей в которых кроме катионов, характерных для природных минералов, могут содержаться ионы Ca, Li, Cd, Cu, W, 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

## 3. Экспериментальная часть.

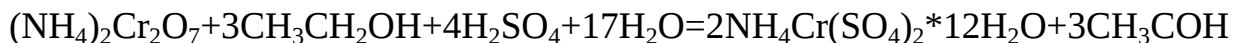
### 3.1. Синтез хромоаммонийных квасцов:

В качестве исходных веществ для получения хромоаммонийных квасцов были взяты:

- дихромат аммония ( $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )
- этиловый спирт ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )
- концентрированная серная кислота ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
- дистиллированная вода

В начале при комнатной температуре был приготовлен раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , получился оранжевый раствор. Затем в раствор добавлялась серная кислота, при этом раствор приобрел оранжево-красный оттенок, а стакан сильно нагрелся. Далее раствор охлаждался в кристаллизаторе при постоянном перемешивании. После чего мы по каплям прикапывали этиловый спирт, постоянно помешивая раствор. Время от времени, мы меняли воду в кристаллизаторе. Для увеличения выхода реакции, кислота брались нами в 100% избытке, а спирт - 50%. В ходе реакции ощущался запах ацетальдегида. В итоге раствор приобрел темно-зеленую окраску. Этот раствор был оставлен нами на неделю, для того чтобы выпало больше осадка. После раствор профильтровали через воронку со стеклянным дном, с помощью водоструйного насоса, а также осадок промыли водой и спиртом. В итоге получились кристаллы искоемых квасцов светло-фиолетового цвета.

Уравнение реакции:



Расчеты:

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1.28 \text{ г}$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 4 \text{ мл}$$

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.7 \text{ мл}$$

$$V(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 1.8 \text{ мл}$$

$$m_{\text{теор}}(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 5,0 \text{ г}$$

Было получено 3.56 г хромоаммонийных квасцов. Выход продукта составил 71,2%. Разница в полученной массе хромоаммонийных квасцов от теоретической может быть объяснен не полной кристаллизацией из раствора и потерями при промывании.



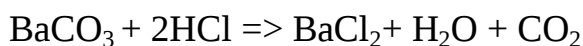
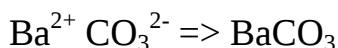
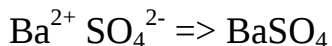
### 3.2. Синтез шпинелей $\text{ZnAl}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$

#### 3.2.1. Химический метод гомогенизации.

Необходимые массы веществ (см. Таблицу 1) были взвешены и перетёрты в ступке, потом добавлялась сода, после все смесь равномерно перемешивалась. Затем в стакан объёмом 1 л налили 700 мл воды и нагрели её до температуры кипения. В поставленный на магнитную мешалку стакан маленькими порциями всыпали вещества, при этом бралась проба pH, она была слабо щелочной. При этом проходили реакции осаждения:



Наблюдалось образование пены, раствор помутнел и приобрел светло синюю окраску. После выключения мешалки осадок стал оседать в виде хлопьев. Когда осадок полностью осел, верхний слой воды был слит. К части этого раствора был добавлен предварительно приготовленный раствор хлорида бария, а затем раствор HCl. Хлорид бария добавляли для определения содержания сульфат – иона (пробу полагали отрицательной, если наблюдалось лишь слабое помутнение раствора, если же осадок растворялся в растворе соляной кислоты, то предполагалось отсутствие сульфат-ионов). Соляную кислоту добавляли для определения содержания карбонат - иона:

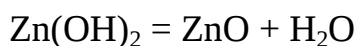




Затем 700 мл вскипячённой воды вливали в стакан с осадком. Эту операцию повторяли до тех пор, пока пробы не становились отрицательными. Затем происходило фильтрование осадка на бумажном фильтре, который вместе с осадком был помещен в сушильный шкаф, а затем вещество был перетёрто в ступке,

прокалено в алуновом тигле и поставлено в печь на отжиг на 900°C и на 1200°C.

Реакции разложения гидроксидов до оксидов (происходящие фарфоровом тигле):



| Вещество                                     | $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$ | $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ | $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2$ | $\text{NaHCO}_3$ |
|----------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------------|
| $\text{ZnAl}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ | 1.49                                      | 3.04                                  | 0.36                                  | 3.00             |
| $\text{ZnAl}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4$ | 1.45                                      | 2.63                                  | 0.69                                  | 2.92             |
| $\text{ZnAl}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}\text{O}_4$ | 1.42                                      | 2.24                                  | 1.01                                  | 2.85             |
| $\text{ZnAl}_{1.2}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_4$ | 1.38                                      | 1.87                                  | 1.31                                  | 2.78             |
| $\text{ZnAl}_1\text{Cr}_1\text{O}_4$         | 1.35                                      | 1.52                                  | 1.61                                  | 2.71             |
| $\text{ZnAl}_{0.8}\text{Cr}_{1.2}\text{O}_4$ | 1.32                                      | 1.19                                  | 1.89                                  | 2.65             |
| $\text{ZnAl}_{0.6}\text{Cr}_{1.4}\text{O}_4$ | 1.29                                      | 0.87                                  | 2.15                                  | 2.58             |
| $\text{ZnAl}_{0.4}\text{Cr}_{1.6}\text{O}_4$ | 1.26                                      | 0.57                                  | 2.4                                   | 2.53             |
| $\text{ZnAl}_{0.2}\text{Cr}_{1.8}\text{O}_4$ | 1.23                                      | 0.28                                  | 2.64                                  | 2.58             |

Таблица 1: Массы цинкаммонийного, хромаммонийных квасцов и алюмоаммонийных квасцов в расчёте на 0.7 г. продукта.

### 3.2.2. Механический метод гомогенизации.

В нужных пропорциях смешивались и перетирались порошки алюмоаммонийных и хромоаммонийных квасцов и цинкаммонийного шенита в ступке. Далее полученная смесь пересыпалась в фарфоровый тигель и ставилась на горелку под вытяжной шкаф, так как в процессе выделяются резко пахнущие и вредные газы ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ).

Невооружённым глазом были заметны белые пары над тиглем. Такое прокаливании проходит в собственной кристаллизационной воде, что приводило к образованию пузыря на поверхности расплава. Создавалось впечатление, будто расплав дышит. В случае замещения ионов алюминия ионами

хрома расплав приобретал характерный тёмно-зелёный цвет, что соответствует иону  $\text{Cr}^{3+}$ .



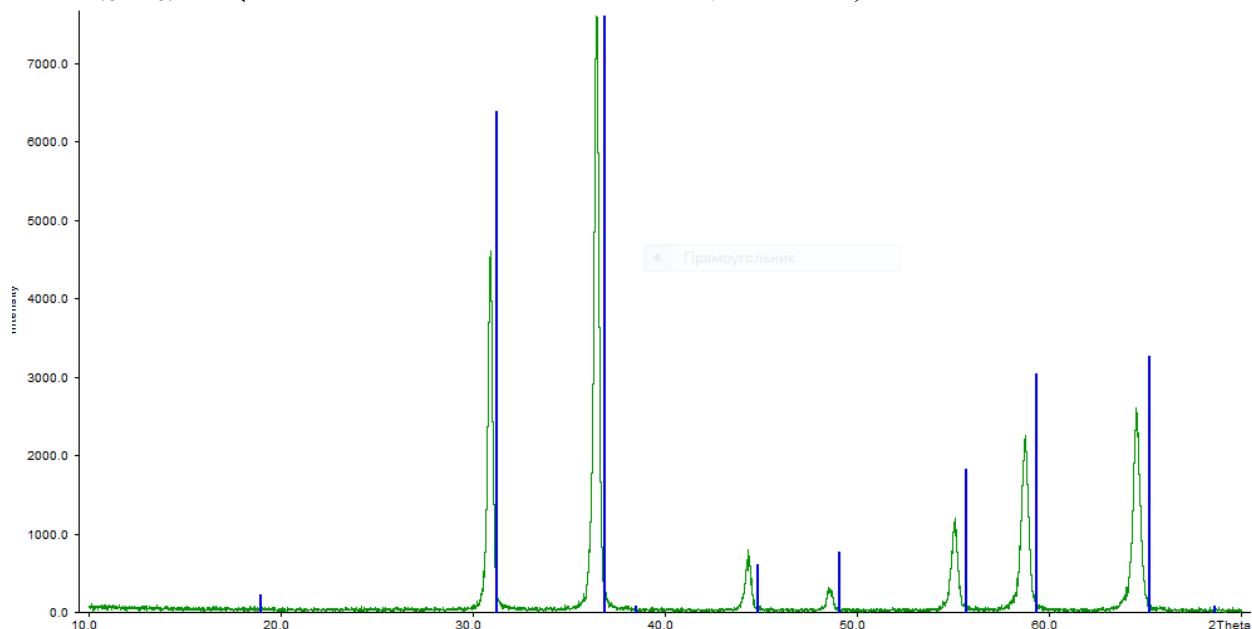
Но со временем расплав приобретает светло-зеленую окраску. Чтобы прокаливание не было неравномерным, тигли периодически снимались нами с горелки, остывали. После чего порошки повторно тщательно перетирались и снова претерпевали прокаливание. Когда на обычной горелке перестают выделяться газы, порошок пересыпается в алундовый тигель,



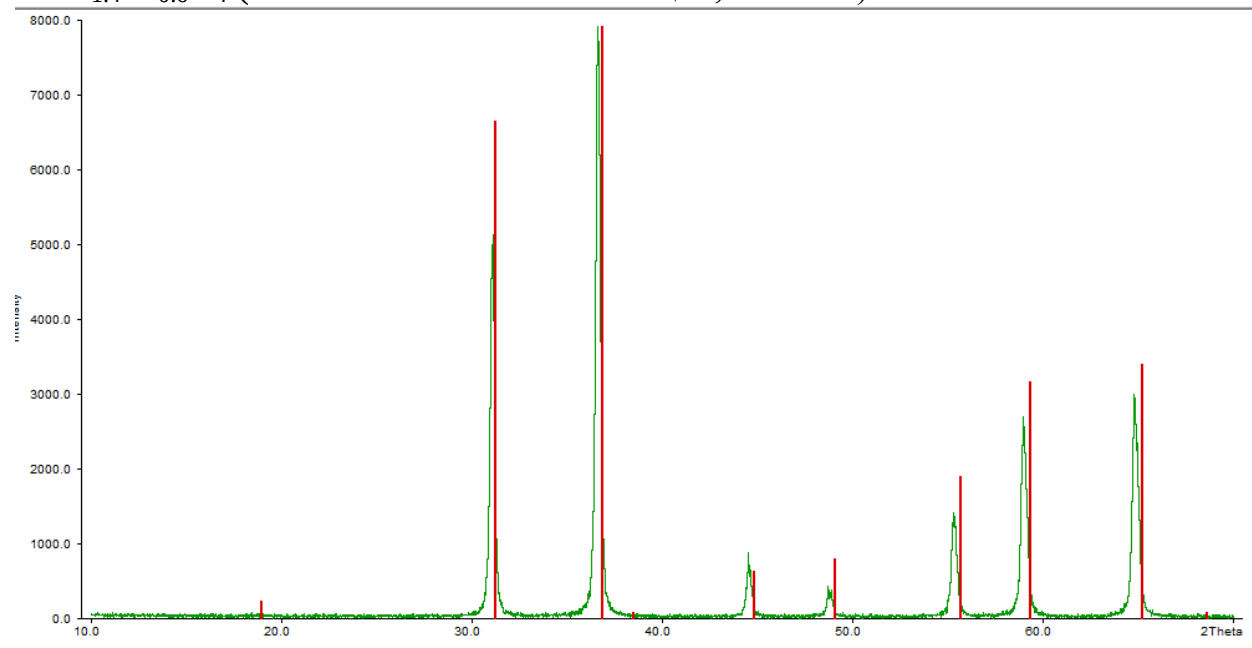
в котором прокаливается на воздуходувной горелке - прокаливание в кипящем слое (при этом тоже следует иногда снимать тигель и перетирать продукт). При этом смесь раскаляется докрасна. После прекращения выделения газов тигель поставили в печь на температуру  $1200^{\circ}\text{C}$ . После высокотемпературного прокаливания, шпинели данного вида становятся розовыми.

#### 4. Рентгенофазовый анализ (РФА).

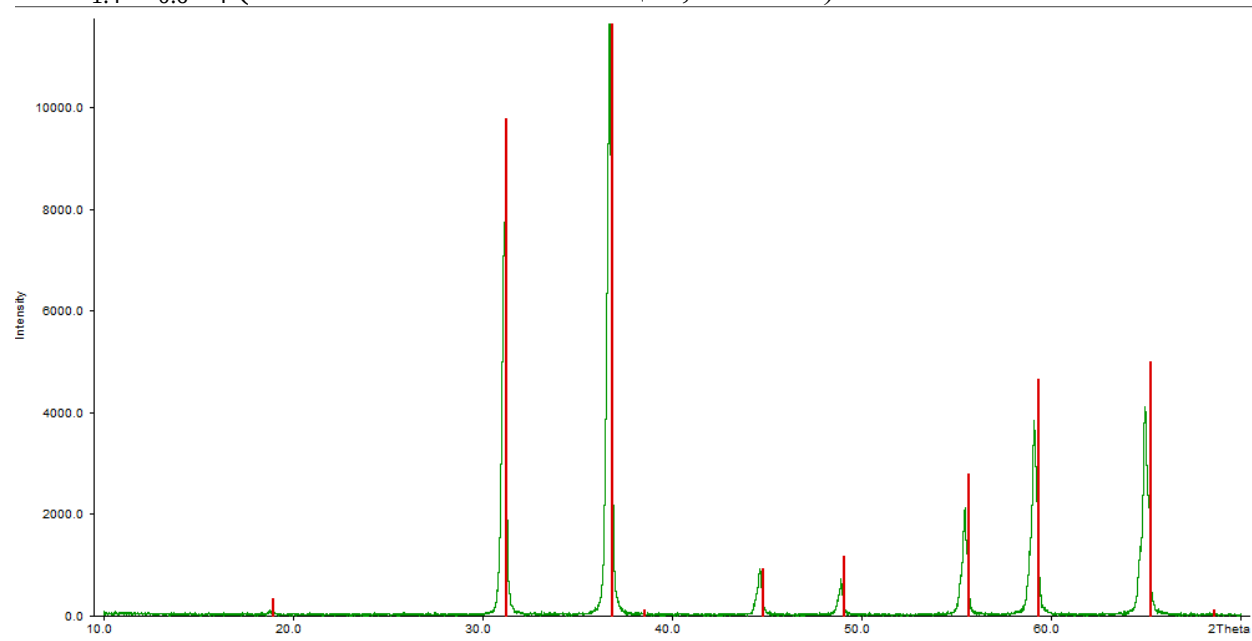
$\text{ZnAl}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4$  (механическая гомогенизация,  $1200^{\circ}\text{C}$ )



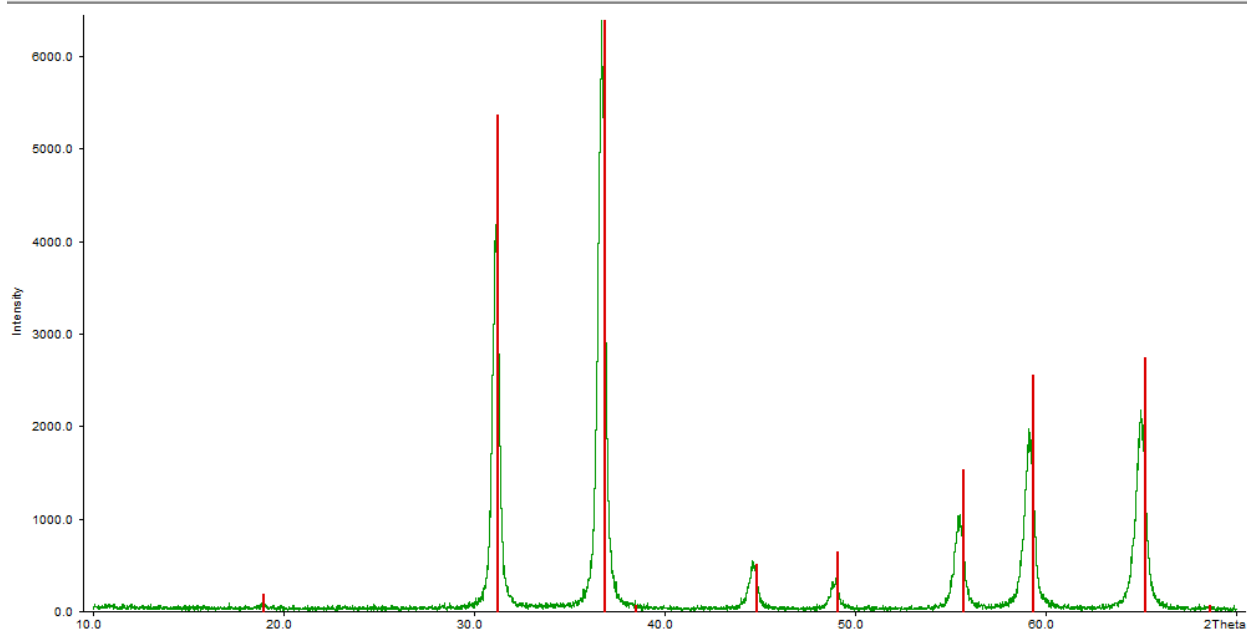
$\text{ZnAl}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}\text{O}_4$  (механическая гомогенизация, 1200 °C)



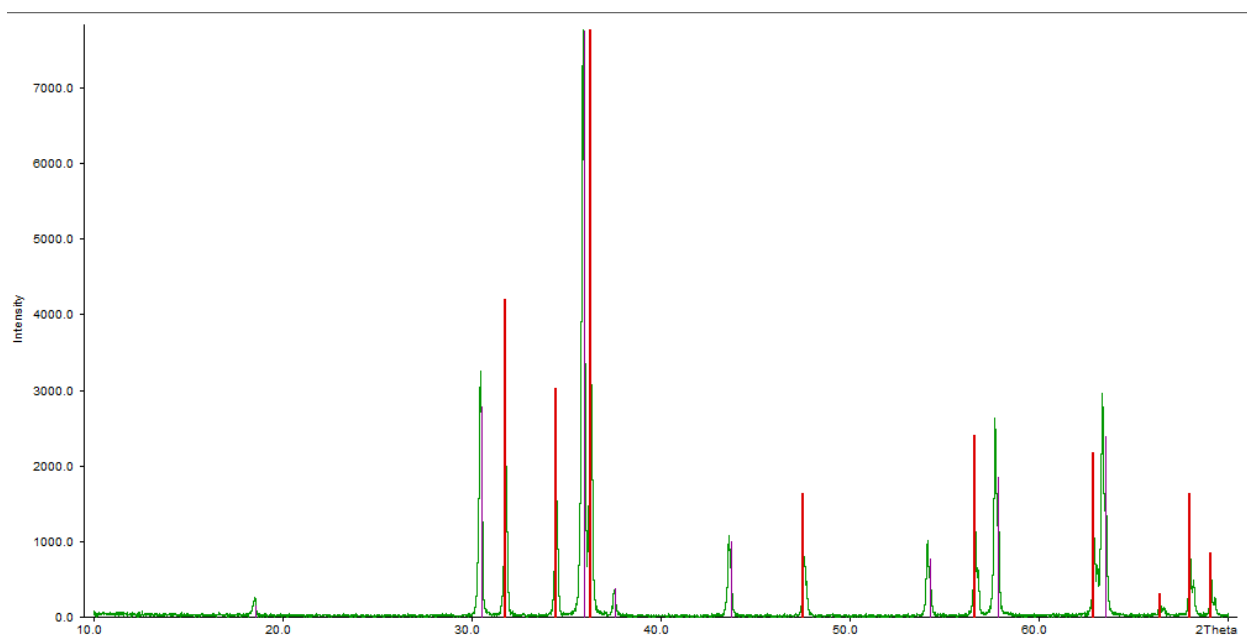
$\text{ZnAl}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}\text{O}_4$  (химическая гомогенизация, 1200 °C)



$\text{ZnAl}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}\text{O}_4$  (химическая гомогенизация, 900 °C)



$\text{ZnAl}_{0.2}\text{Cr}_{1.8}\text{O}_4$  (химическая гомогенизация, 1200 °C) (красные –  $\text{ZnO}$ , сизые –  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ )



$\text{ZnAlCrO}_4$  (химическая гомогенизация, 1200 °C) (синие –  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , сизые –  $\text{ZnO}$ )

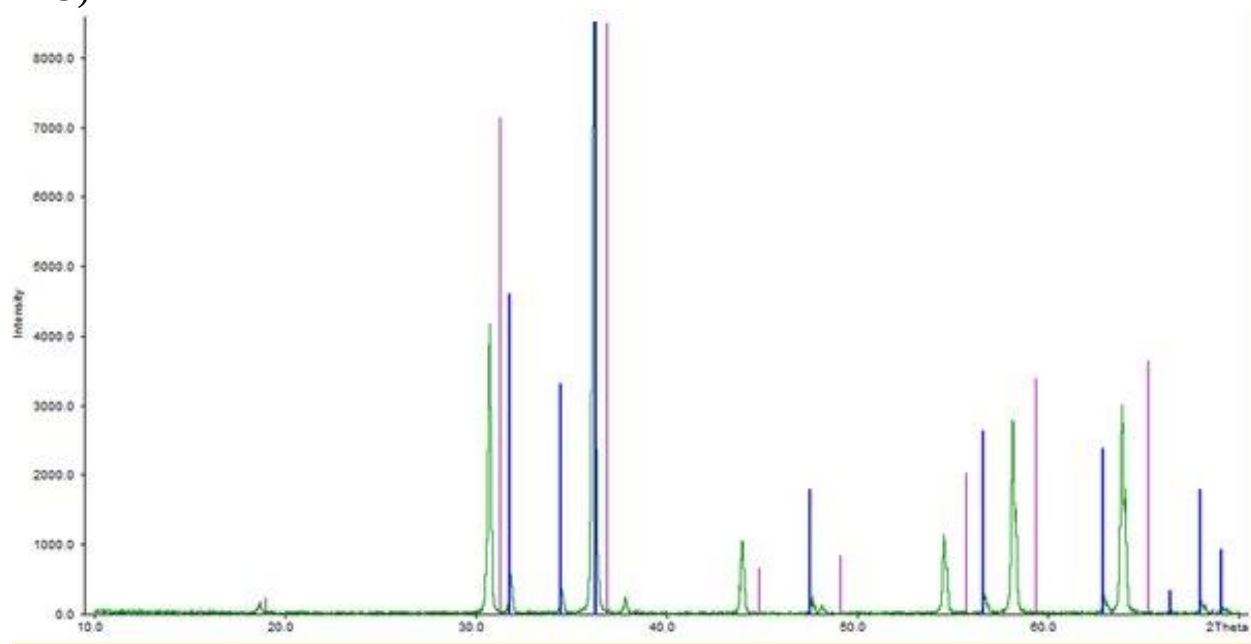


График зависимости параметра ячейки от доли замещения хромом алюминия. (образцы получены методом химической гомогенизации 1200 °C)

| Доля замещения алюминия | 10%  | 20% | 30%    | 40%   | 50%  | 60%    | 70%    | 80%    | 90%    |
|-------------------------|------|-----|--------|-------|------|--------|--------|--------|--------|
| Параметр ячейки         | 8,02 | 8,1 | 8,1168 | 8,205 | 8,27 | 8,2353 | 8,2571 | 8,2809 | 8,3052 |

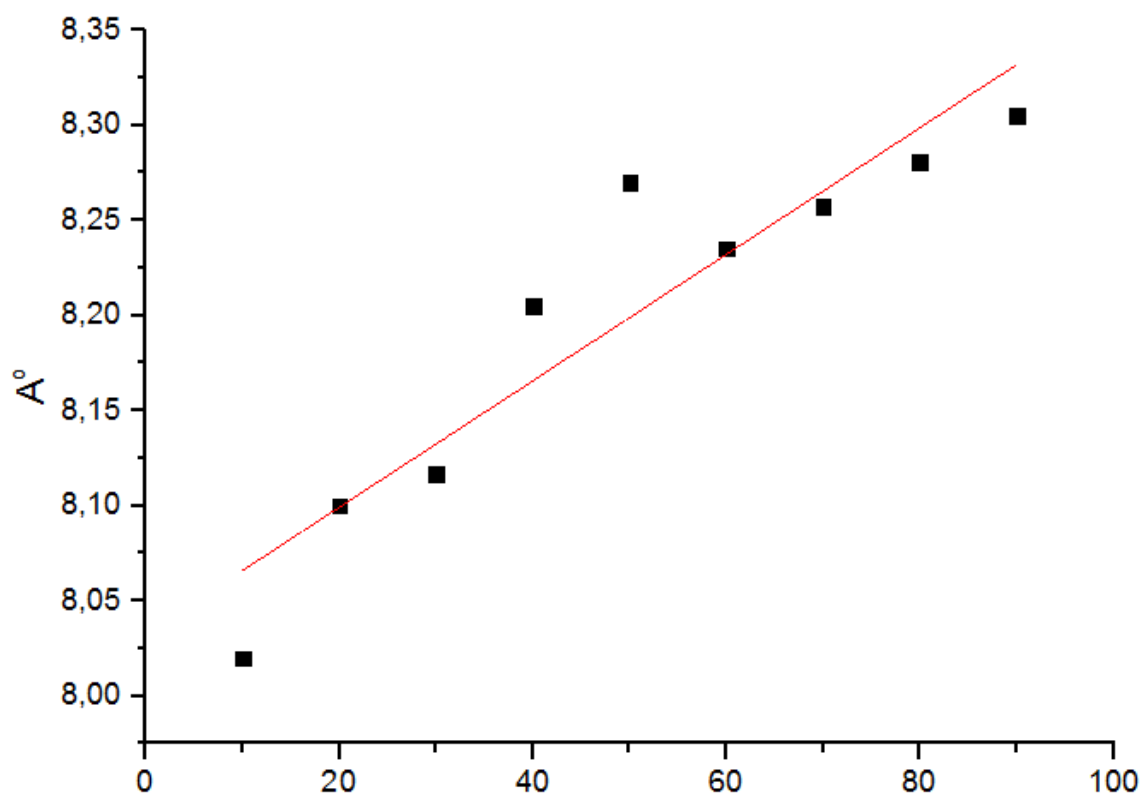
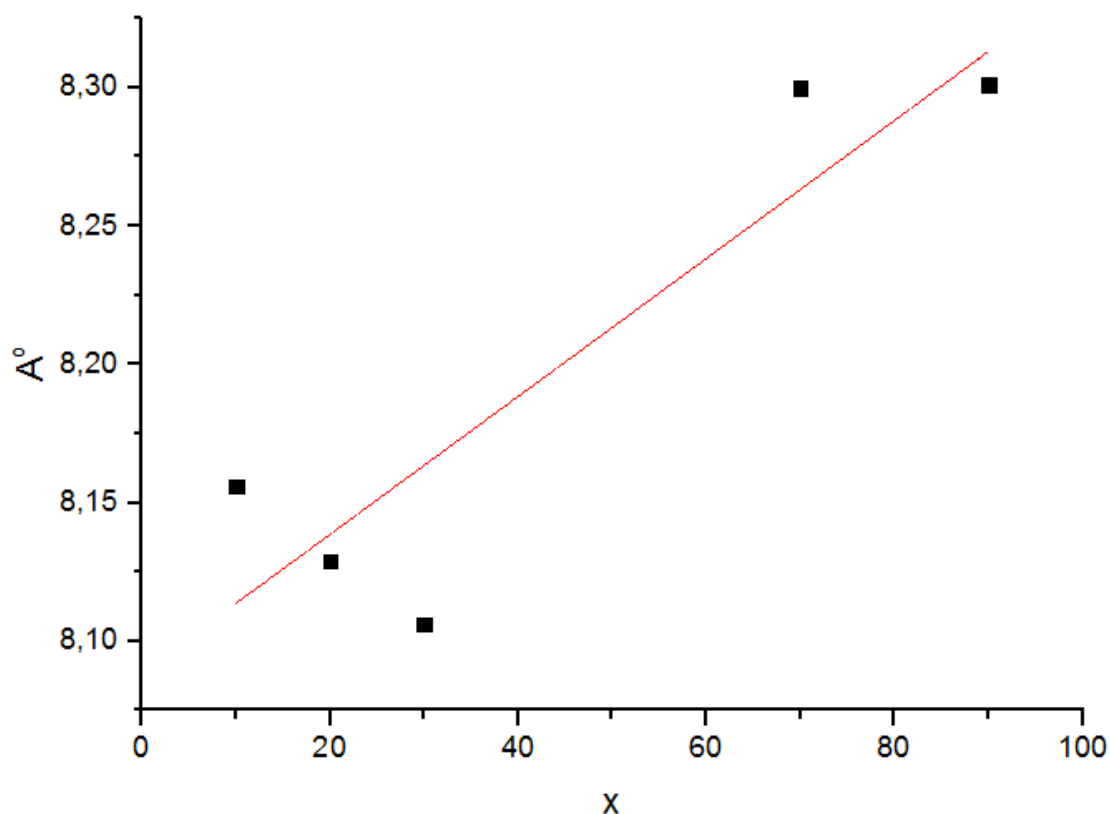


График зависимости параметра ячейки от доли замещения хромом алюминия. (образцы получены методом химической гомогенизации 900 °С)

| Доля замещения алюминия | 10%   | 20%   | 30%   | 70% | 90%   |
|-------------------------|-------|-------|-------|-----|-------|
| Параметр ячейки         | 8,156 | 8,129 | 8,106 | 8,3 | 8,301 |



В завершении данного исследования были определены параметры ячейки шпинели. Также был построен график зависимости параметра ячейки от степени замещения шпинели хромом. В целом данный график (использованы образцы, отожженные при 1200°С) удовлетворяет правилу Вегарда. Образцы, отожженные при 900°С, удовлетворяют правилу Вегарда лишь частично.  
 $\text{Al}^{3+} - 0,039\text{нм}$ ,  $\text{Cr}^{3+} - 0,0615$  (Ионные радиусы по Шеннону и Приютту)

## 5. Результаты проделанной работы:

1. Были получены образцы состава:  
 $\text{ZnAl}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$  для  $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ .  
Причем образцы с  $x = 0.1, 0.2, 0.3$  были получены как механической гомогенизацией, так и химической.
2. Мы находим метод химической гомогенизации более эффективным, потому что он проще других способов, пока проводится фильтрация раствора, есть время на другие синтезы и их расчеты. Гидроксиды быстрее прокаливаются на газовой горелке, чем в методе механической гомогенизации. Также, данный способ синтеза не требует использования воздушной горелки.
3. Исследована зависимость параметра кристаллической решётки от количества допирующего агента и установили зависимость цвета шпинелей от степени замещения
4. Научились основным методам работы в лаборатории, а также проводить анализ полученных образцов по данным РФА.

## 6. Благодарность.

Благодарим Жирова А.И., Брылёва О.А., Трусова Л.А., Григорьеву А.В. за мудрые советы, оказанное содействие и помощь; Смирнова Е. В., Берегову Г. Д. за предоставленное помещение практикума и реактивы; Дорофеева С. Г. за проведение отжига образцов; Елисеева А. А. за помощь в обработке рентгенофазового анализа.

## 7. Несколько слов будущим поколениям:

1. Всегда помните, что все горячие треноги, тигли и пробирки выглядят абсолютно точно так же, как и холодные. Не прикасайтесь к ним, если не уверены, что они холодные.
2. Необходимо начинать работать с первого дня и правильно распределять время, потому что иначе потом вся работа будет делаться второпях, и возможно будут допущены ошибки.
3. Внимательно заполняйте свой рабочий журнал, фотографируйте все образцы и этапы синтеза это очень пригодится вам, когда вы будете готовиться к защите своей работы.
4. Приходите пораньше на практикум, чтобы успеть занять места на отжиг
5. Не откладывайте написание отчета и доклада с презентацией на последние дни

## 8. Список использованной литературы:

1. Практикум по неорганической химии (под руководством Третьякова Ю.Д.). Издательский центр «Академия», 2004.
2. Справочник химика. Т.3. М.: Химия, 1965.
3. Д. О. Чаркин, А. И. Баранов, П. С. Бердоносов. Методическая разработка к практикуму «Начала химического эксперимента». Москва. 2006.
4. Вест А. “Химия твердого тела”, 1988г.
5. Отчеты студентов I курса ФНМ по десятинедельному практикуму.