

Отчёт по десятинедельному практикуму

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

Выполнили:

Иголина Е.Д.

Кузенкова А.С.

Научные руководители:

Григорьева А.В.

Жиров А.И.

Брылёв О.А.

Трусов Л.А.

Москва, 2014

Оглавление

Задачи	3
Основные задачи	3
Сопутствующие задачи	3
Введение	4
Шпинели	4
Группы шпинелей	4
Физико-химические свойства	7
Структуры шпинели	8
План работы	9
Экспериментальная часть	10
Система $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$	10
Метод гомогенизации путём сплавления двойных солей (шенитов)	10
Описательная часть	10
Расчётная часть	11
Результаты	11
Метод гомогенизации путем гидрокарбонатного соосаждения	12
Описательная часть	12
Расчётная часть	12
Результаты	13
Система $\text{Zn}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$	14
Описательная часть	14
Расчётная часть	15
Результаты	15
Обработка результатов	16
Рентгенофазовый анализ	16
Закон Вегарда	17
Выводы	19
Список использованной литературы	20
Благодарности	21

Задачи

Основные задачи

- Синтез соединений состава $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$
- Исследование полученных соединений методом рентгенофазового анализа
- Оформление полученных результатов в форме отчёта
- Получение навыков работы в лаборатории

Сопутствующие задачи

- Обучение работы с программой WinXrow
- Научиться пользоваться справочной литературой
- Научиться работать в команде

Введение

Шпинели

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+} .



Группы шпинелей

В зависимости от содержания преобладающего катиона В различают группы:

Алюмошпинели

Шпинель



Ганнит



Галаксит



Герцинит



Ферришпинели

Магнезиоферрит



Франклинит	$(\text{Zn, Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$
Якобсит	MnFe_2O_4
Магнетит	FeFe_2O_4
Треворит	NiFe_2O_4
<u>Хромошпинели</u>	
Хромит	FeCr_2O_4
Магаохромит	$(\text{Mg, Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$
Хромпикотит	$(\text{Mg, Fe})(\text{Cr, Al})_2\text{O}_4$
<u>Титаношпинель</u>	
Ульвёшпинель	Fe_2TiO_4
<u>Ванадишпинель</u>	
Кульсонит	FeV_2O_4

Цвет шпинелей определяется степенью окисления основных катионов и наличием примесей. По окраске и составу выделяют разновидности:

Благородная шпинель (балэ-рубин, или рубицелл)	Рубиново-и огненно-красная до сиренево-розовой (хромофор Cr^{3+}).
Сапфировая шпинель	Голубая до синей (до 3,5% FeO).
Хлорошпинель	Травяно- и оливково-зеленая (Fe^{3+}).
Плеонаст, или цейлонит	Непрозрачная черно-зеленая до черной (до 15% FeO).
Цинксодержащая ганношпинель	Голубовато-зеленая, темно-синяя, фиолетовая.
Пикотит	Высокохромистая шпинель, непрозрачная черно-зеленая до черной. Примеси хромофоров обуславливают также оранжевую, красновато-бурую и коричневую окраски.



Black Spinel



Red Spinel



Pink Spinel



Clear Spinel



Yellow Spinel



Purple Spinel



Green Spinel



Blue Spinel



Lilac Spinel



Orange Spinel



Light blue Spinel



Light blue Spinel

Физико-химические свойства

Размером кристаллы обычно невелики, но иногда встречаются более фута длиной, весом около пуда (Южный Урал, Северная Америка).

Очень редко шпинель водяно-прозрачна, чаще кристаллы бывают окрашены в различные сочные цвета: бурый, чёрный, розовый, красный, синий. Блеск яркий стеклянный. Некоторые разновидности шпинели считаются драгоценными камнями, носящими в продаже разнообразные названия, в зависимости от цвета, прозрачности и местности.

Образует кристаллы (как правило, по форме октаэдры, реже — ромбические додекаэдры), которые редко бывают соединены в друзы, чаще это одиночные вросшие или выросшие на породе кристаллы. Часто встречаются двойники, где двойниковой плоскостью является грань октаэдра.

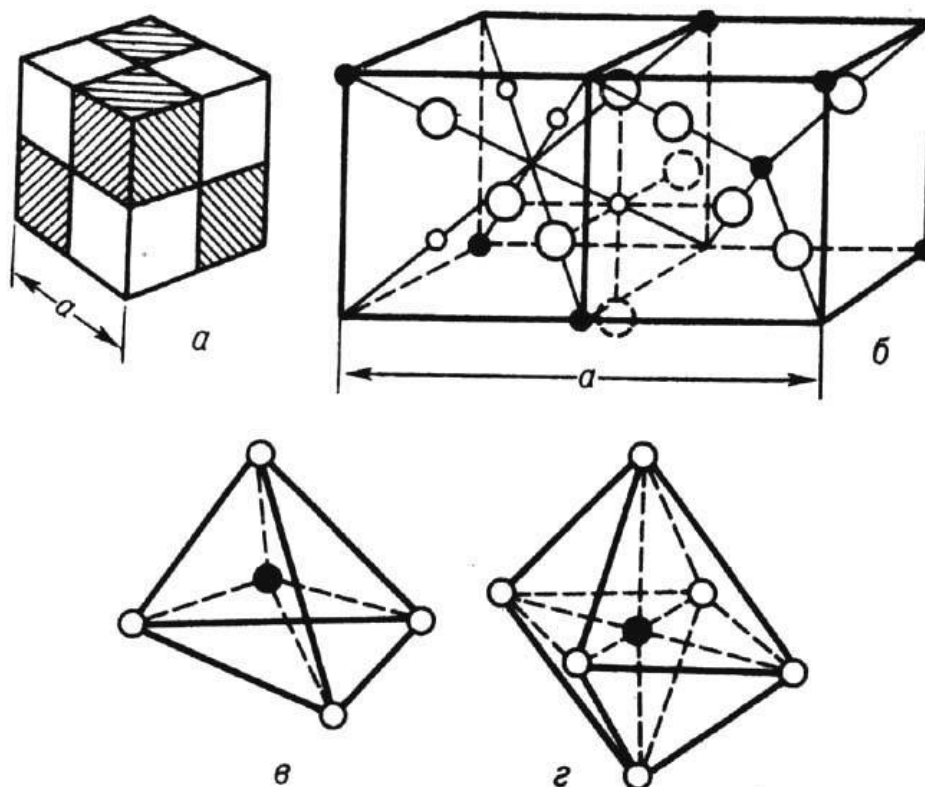
Все минералы отличаются высокой твердостью, термической и химической стойкостью. Большинство шпинелей растворимы в концентрированных кислотах и все растворимы в растворах KHSO_4 и Na_2CO_3 . Шпинели - главные носители магнитных свойств горных пород. Нормальные шпинели имеют низкую электропроводность, обращенные - высокую. Плотность, параметры кристаллической решетки и другие свойства шпинелей зависят от состава и распределения катионов.

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).

Структуры шпинели

Структура нормальной шпинели - это, как правило, замкнутые кубические упаковки оксидов с одной октаэдрической и двумя тетраэдрическими позициями. Тетраэдрических позиций меньше, чем октаэдрических. В 3^+ ионы стремятся встать в октаэдрическое окружение из-за заряда, но могут занимать только половину октаэдрических позиций. 2^+ ионы занимают 1/8 от тетраэдрических позиций. Типичный пример нормальной шпинели $MgAl_2O_4$. Структура обратной шпинели отличается катионным распределением, в том, что все А катионы и половина В катионов занимают октаэдрические позиции, а другая половина В катионы занимают тетраэдрические.

Для того чтобы объяснить распределение катионов в структуре шпинели, надо учитывать энергии стабилизации кристаллического поля (ЭСКП) данных переходных металлов. Некоторые ионы предпочитают октаэдрическое окружение, это зависит от d-электронов. Если 2^+ ионы имеют сильное предпочтение октаэдрического окружения, они будут пробиваться в него и вытеснять половину 3^+ ионов из октаэдрических в тетраэдрические позиции. Если 3^+ ионы имеют низкую или нулевую *энергию стабилизации октаэдрическим полем* (OSSE), то они не имеют предпочтений и занимают тетраэдрические позиции.



План работы

1. Синтезировать соединения (шпинели)

- $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$
- $\text{Zn}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$

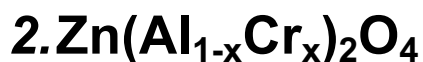
2. Исследовать полученные вещества

3. Обработать полученные данные

4. Сделать выводы

Экспериментальная часть

Исследуемые системы:



Метод гомогенизации путём сплавления двойных солей (шенитов)

Описательная часть

Взвешенные в нужной пропорции алюмоаммонийные квасцы, цинк-аммониевые и кобальт-аммониевые шениты



перетирались в фарфоровой ступке для достижения однородности порошка. Полученная смесь (цвет варьировался от розовато-лавандового до бледно-розового) помещалась в фарфоровый тигель и подвергалась термической обработке. Данный процесс проводился под тягой, так как выделялись SO_2 , NH_3 и H_2O .

Прекращение выделения газов, которое мы определили визуально, свидетельствовало о завершении реакции. В тигле осталось пористое вещество неравномерного цвета (градиент от цвета светлой сливы до фуксии).



Образцы после остывания вновь перетирались в фарфоровой ступке до однородности и прокаливались в алундовых тиглях на

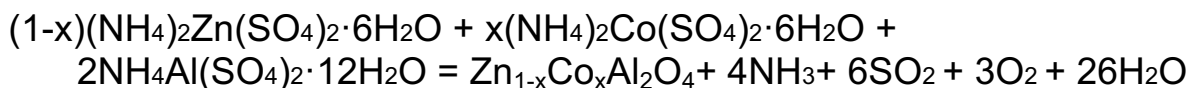
воздуходувной горелке до окончательного выделения остаточных газов.



Позже образцы еще раз тщательно перетирались и отправлялись так же в алуновом тигле на обжиг сначала на 900°, а после на 1200°.

После получения готовых образцов, они взвешивались для нахождения выхода реакции.

Расчетная часть



X	0,2	0,3	0,6	0,9
Расчет				
M((NH ₄) ₂ Zn(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O), г	2,125	0,929	0,82	0,14
M(NH ₄ Al(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O), г	6	3	4,99	3
M((NH ₄) ₂ Co(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O), г	0,5135	0,392	1,32	1,17
Выход				
Теоретический, г	1,2	0,6	0,917	0,58
Реальный, %	73	82	68	94

Результаты



Zn_{0,8}Co_{0,2}Al₂O₄



Zn_{0,7}Co_{0,3}Al₂O₄



Zn_{0,4}Co_{0,6}Al₂O₄



Zn_{0,1}Co_{0,9}Al₂O₄

Метод гомогенизации путем гидрокарбонатного соосаждения

Описательная часть



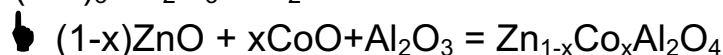
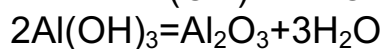
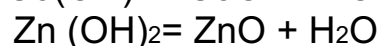
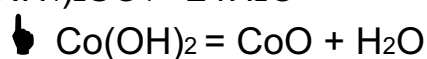
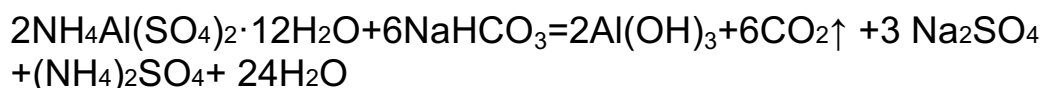
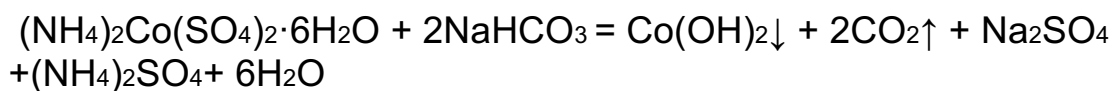
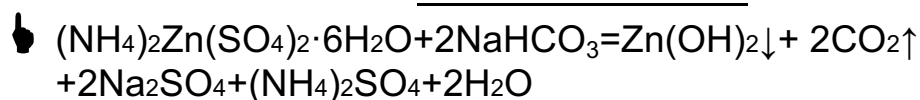
Взвешенные в нужной пропорции алюмоаммонийные квасцы, цинк-аммониевые и кобальт-аммониевые шениты и избыток (на $\approx 20\%$) гидрокарбоната натрия были тщательно перетёрты в фарфоровой ступке. Затем небольшими порциями добавляли в литровый стакан с кипящей водой. Стакан необходимо поставить на включенную магнитную мешалку для большей гомогенизации. Для контроля избыточности NaHCO_3 , проверяли pH раствора, используя влажную индикаторную бумажку. Необходимо, чтобы среда была слабощелочная. После выделения газов стакан снимали с магнитной мешалки и давали раствору отстояться, чтобы взвесь осела на дне стакана. Хлопьевидный осадок имел бледно-розовый цвет (в зависимости от изменения значения X оттенок осадка мог становиться более или менее интенсивным).

Затем полученную смесь стали промывать для устранения растворимых карбонатов и сульфатов, декантируя маточный раствор при достаточном оседании хлопьев и вливания новые порции воды (почти 100°C).

Для проверки на наличие в растворе карбонат- или сульфат-ионов мы использовали раствор BaCl_2 (декантировать необходимо до тех пор, пока не перестанет выделяться белый осадок). В конечном итоге образцы промывались порядка 5-6 раз для максимального избавления от сульфат- и карбонат-ионов. После осадок был отфильтрован на бумажном фильтре и высушен в сушильном шкафу.

Затем осадок аккуратно соскребли с фильтровальной бумаги, перетерли в фарфоровой ступке, в фарфоре тигле прокалили на газовой горелке. Далее поместили наш образец в алундовый тигель и прокаливали в муфельной печи сначала при 900° , а потом при 1200° . После получения готовых образцов, они взвешивались для нахождения выхода реакции.

Расчетная часть

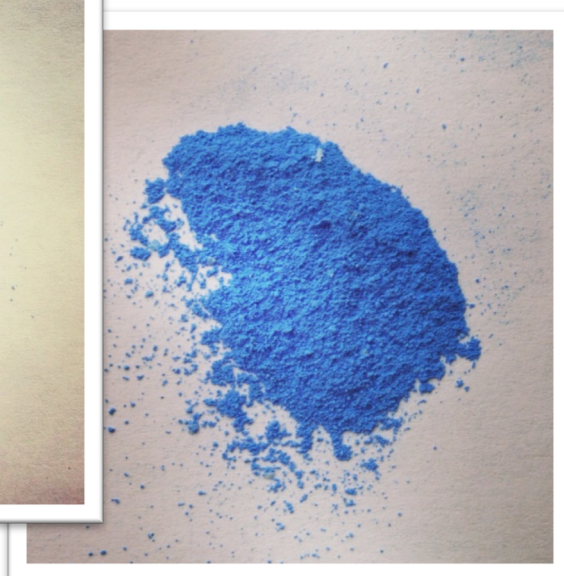


X	0,1	0,6	0,9
Расчет			
M((NH ₄) ₂ Zn(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O), г	1,98	0,89	0,226
M(NH ₄ Al(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O), г	4,97	5,05	5,1
M((NH ₄) ₂ Co(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O), г	0,216	1,32	2
M(NaHCO ₃), г	3,59	3,65	3,4
Выход			
Теоретический, г	1	1	1
Реальный, %	64	71	69

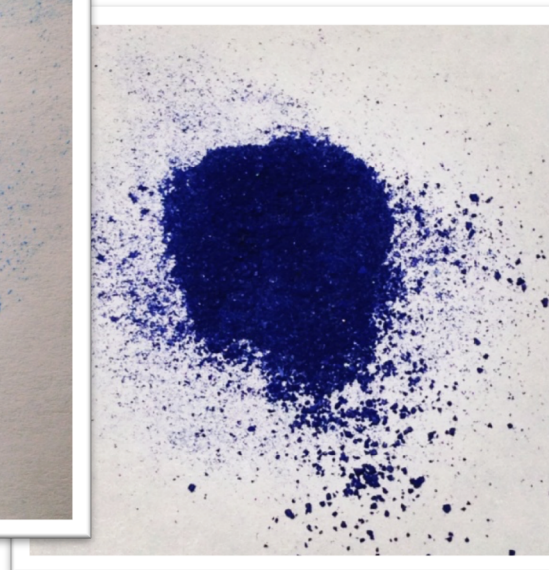
Результаты



$\text{Zn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$



$\text{Zn}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4$



$\text{Zn}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$

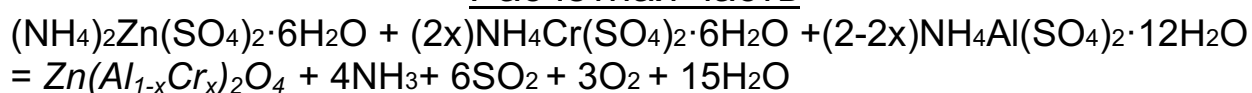
Система $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$

Описательная часть

При получении шпинелей состава $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$ мы пользуемся методом гомогенизации путём сплавления шенитов

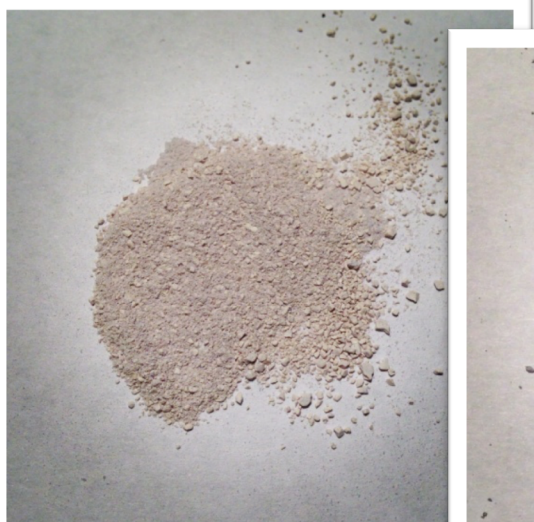


Расчетная часть

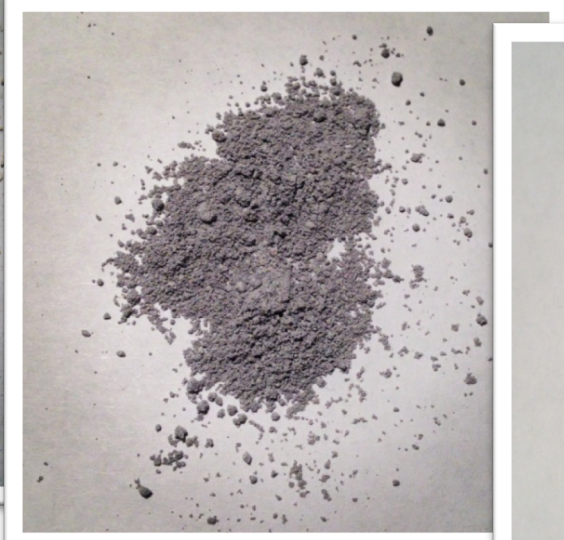


X	0,1	0,5	0,8
Расчет			
M((NH ₄) ₂ Zn(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O), г	1,97	2,52	2,62
M(NH ₄ Al(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O), г	4	2,84	1,18
M((NH ₄) ₂ Cr(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O), г	0,47	3	5
Выход			
Теоретический, г	1,18	1,31	1,1
Реальный, %	83	79	77

Результаты



$ZnAl_{0,4}Cr_{1,6}O_4$



$ZnAl_{1,8}Cr_{0,2}O_4$



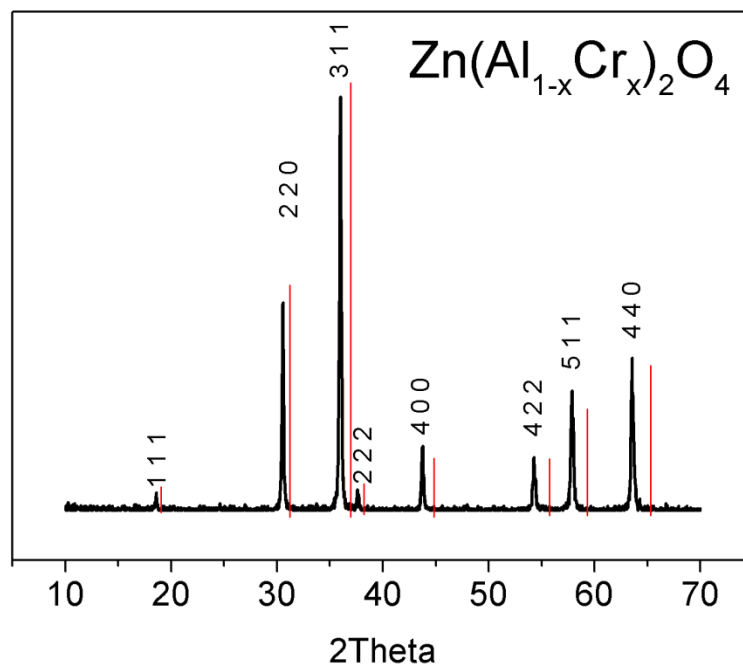
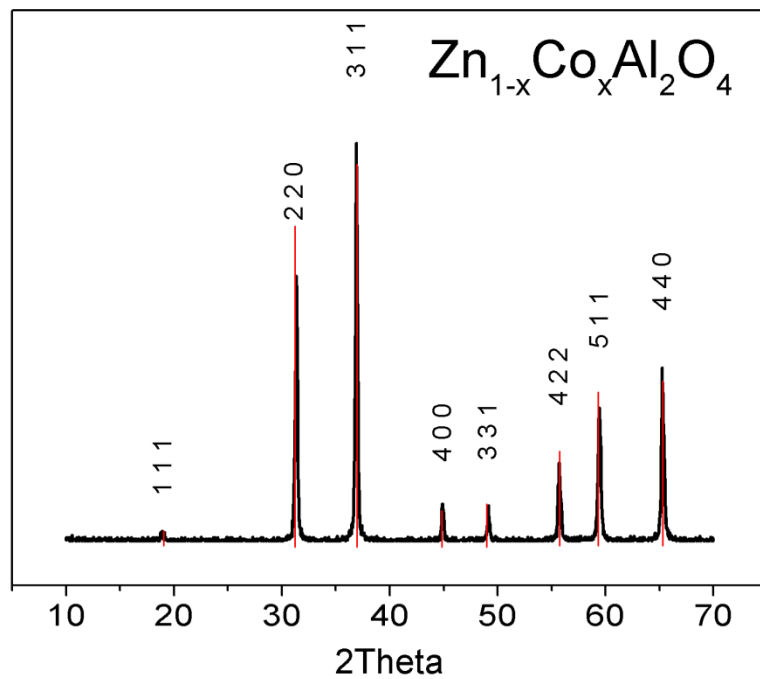
$ZnAlCrO_4$

Метод	Плюсы	Минусы
Метод сплавления двойных солей (шенитов)	Подходит для получения большинства шпинелей	Необходимость использования воздуходувной горелки, неэффективность механического перемешивания
Метод гидрокарбонатного соосаждения	Высокая степень гомогенизации, минимализация работы с открытым пламенем	Неоднократная декантация, приводящая к потерям (т.е. меньшему выходу), времязатратность процесса

Обработка результатов

Рентгенофазовый анализ

Все вещества были отданы на рентгенофазовый анализ. Обработав полученные диаграммы, мы заметили, что все синтезированные нами вещества однофазны.



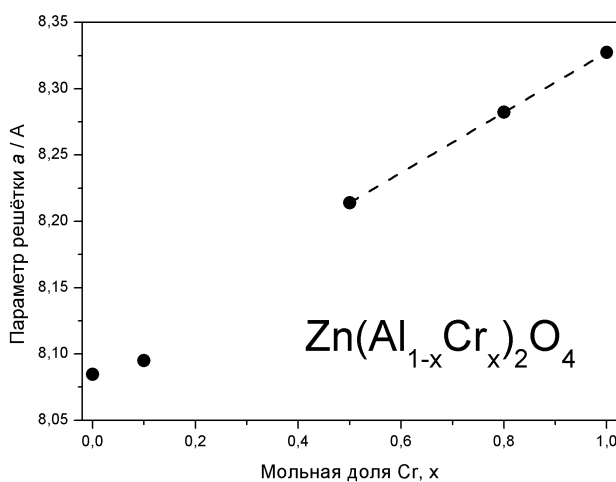
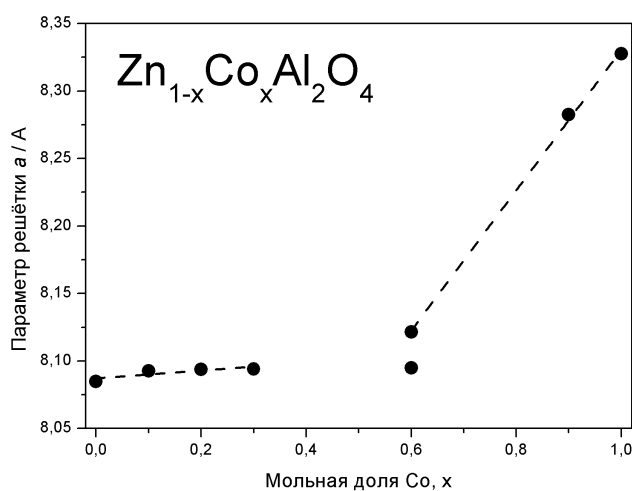
Все пики проиндексированы. Так как образцы однофазны, мы можем смело утверждать, что в системах и Co, и Cr встроились в структуру шпинели и мы получили твёрдые растворы. Индексы были взяты из карточки шпинели ZnAl_2O_4 (карточка под номером 5-669).

Так как мы обрабатывали целую систему, нам легко удалось подсчитать параметр решётки для каждого значения X двух систем и узнать, выполняется ли закон Вегарда для каждой из систем.

Закон Вегарда

Закон Вегарда:

при постоянной температуре существует линейная зависимость между параметром кристаллической ячейки твёрдого раствора материалов с одинаковой структурой решётки и процентным содержанием допированного элемента.



Как можно видеть из графиков, закон Вегарда выполняется. Но линия имеет разные наклоны на первом графике. Возможно, это происходит из-за того, что при больших значениях x структура вещества близка к структуре CoAl_2O_4 , а при малых – к ZnAl_2O_4 .

На втором графике закон Вегарда выполняется, но мы не можем удостовериться в точности его выполнения из-за недостаточности данных.

Выводы

1. Синтезированы $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$
2. Приобретены навыки слаженной командной работы в лаборатории
3. Проработан литературный материал, связанный с темой нашего исследования
4. Получены навыки обработки результатов рентгенофазового анализа с помощью программы WinXPow
5. Цвет полученных соединений тем насыщеннее, чем больше концентрация допируемого d-элемента.
6. Синтез методом гидрокарбонатного соосаждения удобен только для металлов, у которых есть одна характерная степень окисления, так как могут получиться нерастворимые основания с разными катионами: 3+ и 2+.
7. По данным РФА закон Вегарда выполняется для систем $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ и $\text{Zn}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$

Список использованной литературы

- Практикум по неорганической химии (под руководством Третьякова Ю.Д.) . Издательский центр «Академия», 2004.
- Справочник химика. Т.3. М.: Химия, 1965.
- Вест А. «Химия твердого тела», 1988г.
- Отчеты студентов I курса ФНМ по десятинедельному практикуму.
- Бетехтин А. Г. «Курс минералогии : учебное пособие», 2007.

Благодарности

Выражаем благодарность нашим преподавателям Жирову Александру Ивановичу, Брылеву Олегу Александровичу, Григорьевой Анастасии Вадимовне, Трусову Льву Артёмовичу за ценные советы, а также всем сотрудникам практикума, которые оказывали нам помощь и давали ценные советы в ходе работы. Особая благодарность Дорофееву Сергею Геннадьевичу за отжиг наших образцов в печи.

Отдельная благодарность студентам 2-го курса Соболю Александру и 3-го курса Леонтьеву Алексею за интеллектуальную помощь и моральную поддержку.



