

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

Отчет по десятинедельному практикуму.

**Синтез шпинелей общего состава $\text{ZnMn}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$.
Исследование твёрдых растворов в системах оксидов
 MnO_x - Al_2O_3 , MnO_x - ZnO**

Выполнили студентки I курса:
Колодяжная Юлия
Чайкун Ксения

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

Москва, 2014 год

Содержание

1. Введение	3
2. Обзор литературы	3
2.1. Получение твёрдых растворов в системе оксидов $\text{MnO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$	3
2.2. Получение шпинелей общего состава $\text{ZnMn}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$	4
2.3. Получение твёрдых растворов в системе оксидов $\text{MnO}_x\text{-ZnO}$	5
3. Экспериментальная часть	5
3.1. Получение твёрдых растворов в системе оксидов $\text{MnO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$	5
3.2. Получение шпинелей общего состава $\text{ZnMn}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$	6
3.3. Получение твёрдых растворов в системе оксидов $\text{MnO}_x\text{-ZnO}$	7
4. Анализ результатов	8
4.1. Твёрдые растворы в системе оксидов $\text{MnO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$	8
4.2. Шпинели общего состава $\text{ZnMn}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$	10
4.3. Твёрдые растворы в системе оксидов $\text{MnO}_x\text{-ZnO}$	11
5. Выводы	12
6. Список использованной литературы	13
7. Израсходованные вещества, разбитая посуда	13
8. Благодарности	14

1. Введение

Цели работы:

- Получить базовые навыки работы в лаборатории
- Получить базовые навыки обработки результатов РФА
- Синтезировать ряд твердых растворов в системах оксидов MnO_x - Al_2O_3 , MnO_x - ZnO и шпинелей общего состава $\text{ZnMn}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$ наблюдать за изменением окраски в зависимости от концентрации хромофора
- Сделать выводы о наличии либо отсутствии замещения на основании результатов РФА и расчета параметров кристаллической решетки при помощи закона Вегарда.
- Сравнить образцы, получающиеся путем химической и механической гомогенизации.
- Воспроизвести эксперимент О.А. Булавченко и др. для шпинели Mn_2AlO_4 (описание эксперимента смотри ниже)

Из анализа данных по ионным кристаллографическим радиусам видно, что значение ионного радиуса Zn^{+2} ($0,076 \pm 0,002$ нм) близко к значению ионного радиуса для Mn^{+2} ($0,083 \pm 0,002$ нм), и значение ионного радиуса Al^{+3} ($0,051 \pm 0,003$ нм) близко к значению ионного радиуса для Mn^{+3} ($0,062 \pm 0,002$ нм), однако в структурах ZnO и MnO , Al_2O_3 и Mn_2O_3 заметны довольно сильные отличия. Кроме того, при температурах, больших 950°C , термодинамически устойчив только смешанный оксид марганца (II, III) Mn_3O_4 , при этом $R(\text{Mn}^{+2}) \gg R(\text{Al}^{+3})$.

Таким образом, оценить возможность существования искомых твердых растворов и шпинелей заранее представляется затруднительным, и необходимы экспериментальные изучения.

2. Обзор литературы

2.1. Получение твёрдых растворов в системе оксидов MnO_x - Al_2O_3

Известно, что растворы солей Mn^{+2} устойчивы только в кислых и нейтральных средах, в присутствии щелочей они гидролизуются и окисляются до гидроокиси Mn^{+3} . Физические свойства оксидов марганца в последнее время представляют большой интерес ввиду перспективности потенциального применения этих материалов для высокоплотной магнитной записи, в электрохимических устройствах, химической промышленности и т. п. В частности, оксиды Al-Mn используются как катализаторы полного окисления CO и углеводородов. Уже при 300°C ионы Mn^{+2} внедряются в решетку Al_2O_3 , однако это внедрение заканчивается лишь при более высоких температурах. Выше 1000°C в системе происходят новые структурные превращения. Также происходит химическая сшивка с окисью алюминия прочными связями Al-O-Mn . Специфика поведения марганецсодержащих смешанных оксидов связана с их способностью к потере или присоединению кислорода в определенных температурных интервалах и средах с соответствующим этому изменением степени окисления ионов марганца. Следствием этого является расслоение марганецсодержащих твердых растворов со структурой шпинели с формированием наноструктурированных состояний, в том числе за счет выделения наночастиц $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$. Кристаллическая структура корунда, в которой происходит замещение, представляет собой двухслойную плотнейшую шаровую упаковку из ионов кислорода, в октаэдрических пустотах которой размещены ионы алюминия.

Кубические шпинели переменного состава $Mn_{3-x}Al_xO_4$, образовавшиеся при высокой температуре, при медленном охлаждении на воздухе расслаиваются и переходят в тетрагональную фазу с существенно меньшим содержанием алюминия: $x \sim 0,2$. В то же время в вакууме этот процесс не происходит. Это означает, что окислительные процессы, по-видимому, имеющие место при охлаждении образца на воздухе, играют важную роль. Это можно понять, если рассмотреть изменение соотношения двух- и трехвалентных катионов Mn, исходя из химического состава образцов и условия электронейтральности. Высокотемпературная шпинель имеет состав, близкий к $Mn_{1,5}Al_{1,5}O_4$ ($Mn^{2+} : Mn^{3+} = 2:1$), а при охлаждении она переходит в тетрагональную фазу примерного состава $Mn_{2,8}Al_{0,2}O_4$ ($Mn^{2+} : Mn^{3+} = 1:1,8$). При этом процессе часть ионов Mn^{2+} окисляется кислородом воздуха до Mn^{3+} , а большая часть ионов Al^{3+} выходит из структуры. Можно полагать, что, как и в случае алюмомарганцевых катализаторов (систем с избытком Al), расслоение твердого раствора идет за счет кластерирования катионов Mn^{3+} в нанобъемах и вытеснения Al в периферийные области с аморфизованной структурой. В статье О. А. Булавченко и др. «Высокотемпературное рентгенографическое исследование процессов формирования и расслоения алюмомарганцевой шпинели $Mn_{1,5}Al_{1,5}O_4$ » содержалась информация, что после нагрева смеси оксидов алюминия и марганца на воздухе до $950^\circ C$ образовалась кубическая шпинель состава Mn_2AlO_4 . При других условиях образования шпинели не происходило, а при медленном охлаждении происходило расслаивание раствора.

2.2. Получение шпинелей общего состава $ZnMn_xAl_{2-x}O_4$

Кристаллическая структура минералов группы шпинели имеет довольно сложный вид (рис. 151). Кислородные ионы плотно упакованы в плоскостях, параллельных граням октаэдра. Двухвалентные катионы (Mg^{2+} , Fe^{2+} и др.) окружены четырьмя ионами кислорода в тетраэдрическом расположении, в то время как трехвалентные катионы (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} и др.) находятся в окружении шести ионов кислорода по вершинам октаэдра. При этом каждый ион кислорода связан с одним двухвалентным и тремя трехвалентными катионами. Таким образом, структура характеризуется сочетанием изометрических "структурных единиц" - тетраэдров и октаэдров, причем каждая вершина является общей для одного тетраэдра и трех октаэдров.

Эти особенности структуры хорошо объясняют такие свойства этих минералов, как

- 1) Оптическая изотропия
- 2) Отсутствие спайности (способность минерала раскалываться по ровным плоскостям)
- 3) Химическая и термическая стойкость соединений
- 4) Высокая твердость

и прочие.

Возможны три типа шпинельной структуры:

- 1) Нормальная – кубическая плотнейшая упаковка из атомов O, в которой половина октаэдрических пустот занята ионами B^{3+} , а четверть тетраэдрических пустот – ионами A^{2+} .
- 2) Обращенная – половина ионов B находятся в тетраэдрических позициях, а ионы A в и оставшаяся половина ионов B занимают октаэдрические позиции.
- 3) Смешанная

2.3. Получение твёрдых растворов в системе оксидов $\text{MnO}_x\text{-ZnO}$

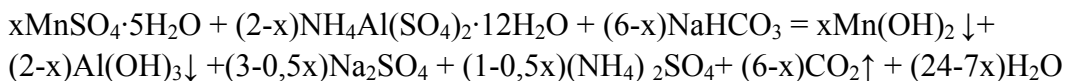
В соответствии со статьей М. Peiteado и др. «Phase evolution of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ system synthesized via oxalate precursors», полученные путем соосаждения оксалатов образцы обладают хорошей гомогенностью, содержат фазу замещенного марганцем ZnO , а также примесную фазу ZnMnO_3 , образующуюся при 400°C и стабильную в довольно широком интервале температур (до 800°C). ZnMnO_3 обладает шпинелеподобной структурой и из-за своей устойчивости значительно замедляет процесс перехода марганца в более низкую степень окисления при повышении температуры.

3. Экспериментальная часть

3.1. Получение твёрдых растворов в системе оксидов $\text{MnO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$

Для получения твердого раствора в системе $\text{MnO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ было решено использовать метод химической гомогенизации путем соосаждения гидроксидов при действии гидрокарбоната натрия, т.к. ни марганец, ни алюминий не образуют хорошо растворимых устойчивых карбонатных комплексов и солей. Оксалатное осаждение применять было нельзя из-за хорошей растворимости оксалатных комплексов алюминия. Аналогично, нельзя было осаждать гидроксид алюминия щелочью из-за хорошей растворимости гидроксида алюминия в избытке щелочи с образованием устойчивого комплекса.

Были взяты навески следующих веществ: $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 (10% избыток). Навески были рассчитаны для получения 1 г конечного продукта с 20% избытком, в соответствии с уравнением реакции:



Навески веществ рассчитывались по формулам:

$$m(\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}), \text{ г} = 241 \cdot x \cdot \frac{1,2}{55 \cdot x + 27 \cdot (2-x) + 16 \cdot 3}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}), \text{ г} = 453 \cdot (2 - x) \cdot \frac{1,2}{55 \cdot x + 27 \cdot (2-x) + 16 \cdot 3}$$

$$m(\text{NaHCO}_3), \text{ г (10\% избыток)} = 84 \cdot (6 - x) \cdot 1,1 \cdot \frac{1,2}{55 \cdot x + 27 \cdot (2-x) + 16 \cdot 3}$$

Таблица 1. Рассчитанные массы навесок для получения $\text{Mn}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$

Вещество	$m(\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}),$ г	$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}),$ г	$m(\text{NaHCO}_3), \text{ г}$ (10% избыток)
$\text{Mn}_{0,1}\text{Al}_{1,9}\text{O}_3$	0,2760	9,8553	6,2423
$\text{Mn}_{0,15}\text{Al}_{1,85}\text{O}_3$	0,4085	9,4695	6,1078
$\text{Mn}_{0,2}\text{Al}_{1,8}\text{O}_3$	0,5375	9,0937	5,9768
$\text{Mn}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_3$	0,6633	8,7275	5,8492
$\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{1,7}\text{O}_3$	0,7859	8,3707	5,7248

Навески сульфата марганца и алюмоаммонийных квасцов тщательно перетирались в ступке до состояния однородной смеси. В тоже время на горелке в литровом стакане кипятилось около 800 мл воды. Стакан с водой, доведённой до кипения, ставился на магнитную мешалку. При постоянном перемешивании в стакан вначале всыпалась смесь сульфатов, а затем небольшими порциями всыпался гидрокарбонат натрия. Наблюдалось активное выделение газа. После окончания выделения газа стакан снимали с мешалки и

оставляли стоять до осаждения хлопьев. Далее часть воды аккуратно сливалась и доливалась новая порция дистиллированной воды, близкой к кипению. Из сливаемого раствора брались пробы на карбонат- и сульфат-ионы. Процесс декантации проводился несколько раз, до тех пор пока из сливаемого раствора не переставал выпадать осадок при взаимодействии с хлоридом бария. Обычно для этого требовалось сливать и доливать воду 5-6 раз. После этого проводилось фильтрование раствора на стеклянной воронке через бумажный фильтр. Полученный осадок оставался высыхать на фильтре. Высохший осадок переносили с фильтра в фарфоровый тигель и прокаливали на газовой горелке до прекращения изменения массы тигля с веществом. В процессе прокаливания тигель несколько раз охлаждался и вещество перетиралось для достижения большей однородности и равномерности прокаливания. В процессе прокаливания гидроксид алюминия разлагался до оксида и воды, которая выделялась в виде паров, гидроксид марганца разлагался до оксида марганца (II) и водяного пара с последующим окислением оксида кислородом воздуха. Полученная в результате прокаливания смесь оксидов обжигалась в электропечи при 900°C и 1200°C в течение 2 часов.

Кроме того, была поставлена задача получить шпинели состава Mn_2AlO_4 и $Mn_{2,8}Al_{0,2}O_4$. Их планировалось получить из смеси оксидов, поэтому все этапы синтеза полностью совпадали с соответствующими этапами синтеза $Mn_xAl_{2-x}O_3$.

Навески веществ рассчитывались по формулам:

$$m(MnSO_4 \cdot 5H_2O), \text{ г} = 241 \cdot x \cdot \frac{1,2}{55 \cdot x + 27 \cdot (3-x) + 16 \cdot 4}$$

$$m(NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O), \text{ г} = 453 \cdot (3 - x) \cdot \frac{1,2}{55 \cdot x + 27 \cdot (3-x) + 16 \cdot 4}$$

$$m(NaHCO_3), \text{ г} (10\% \text{ избыток}) = 84 \cdot (9 - x) \cdot 1,1 \cdot \frac{1,2}{55 \cdot x + 27 \cdot (3-x) + 16 \cdot 4}$$

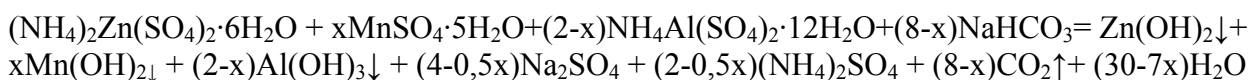
Таблица 2. Рассчитанные массы навесок для получения $Mn_xAl_{3-x}O_4$

Вещество	$m(MnSO_4 \cdot 5H_2O), \text{ г}$	$m(NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O), \text{ г}$	$m(NaHCO_3), \text{ г}$ (10% избыток)
Mn_2AlO_4	2,8776	2,7045	3,8615
$Mn_{2,8}Al_{0,2}O_4$	3,6247	0,4867	3,0772

3.2 Получение шпинелей общего состава $ZnMn_xAl_{2-x}O_4$

Для получения шпинелей общего состава $ZnMn_xAl_{2-x}O_4$ было решено использовать метод химической гомогенизации путем соосаждения гидроксидов при действии гидрокарбоната натрия по причинам, аналогичным описанным выше. Кроме того, один образец был получен путем механической гомогенизации для сравнения характеристик с аналогичным образцом, полученным путем химической гомогенизации.

Были взяты навески следующих веществ: $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $MnSO_4 \cdot 5H_2O$, $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $NaHCO_3$ (10% избыток). Навески были рассчитаны для получения 1 г конечного продукта с 20% избытком, в соответствии с уравнением реакции:



Навески веществ рассчитывались по формулам:

$$m(MnSO_4 \cdot 5H_2O), \text{ г} = 241 \cdot x \cdot \frac{1,2}{65 + 55 \cdot x + 27 \cdot (2-x) + 16 \cdot 4}$$

$$m(NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O), \text{ г} = 453 \cdot (2 - x) \cdot \frac{1,2}{65 + 55 \cdot x + 27 \cdot (2-x) + 16 \cdot 4}$$

$$m((NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O), \text{ г} = 401 \cdot \frac{1,2}{65 + 55 \cdot x + 27 \cdot (2-x) + 16 \cdot 4}$$

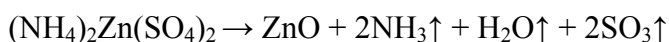
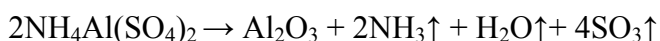
$$m(\text{NaHCO}_3), \text{ г (10\% избыток)} = 84 \cdot (8 - x) \cdot 1,1 \cdot \frac{1,2}{65+55 \cdot x+27 \cdot (2-x)+16 \cdot 4}$$

Таблица 3. Рассчитанные массы навесок для получения $\text{ZnMn}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$

Вещество	$m(\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}),$ г	$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}),$ г	$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}),$ г	$m(\text{NaHCO}_3),$ г (10% избыток)
$\text{ZnMn}_{0,1}\text{Al}_{1,9}\text{O}_4$	0,1557	5,5589	2,5899	4,7145
$\text{ZnMn}_{0,2}\text{Al}_{1,8}\text{O}_4$	0,3067	5,1881	2,5514	4,5857
$\text{ZnMn}_{0,3}\text{Al}_{1,7}\text{O}_4$	0,4533	4,8282	2,5141	4,4607
$\text{ZnMn}_{0,4}\text{Al}_{1,6}\text{O}_4$	0,5957	4,4787	2,4779	4,3393
$\text{ZnMn}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_4$	1,9280	1,2080	2,1387	3,2032

Методика, по которой проводилось осаждение гидроксидов, подробно описана выше.

Получение образца путем механической гомогенизации проводилось путем тщательного перетирания в ступке смеси сульфата марганца, цинкового шёнита и алюмоаммонийных квасцов с последующим прокаливанием смеси на газовой (для удаления кристаллизационной воды) и воздуходувной (для разложения сульфатов) горелках. Разложение сульфатов протекало по реакциям:

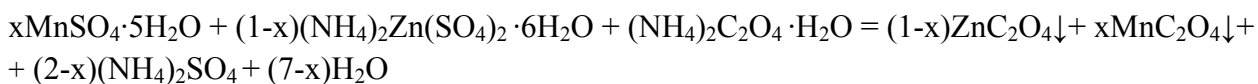


Полученная в результате прокаливании смесь оксидов обжигалась в электропечи при 900°C и 1200°C в течение 2 часов.

3.3 Получение твёрдых растворов в системе оксидов $\text{MnO}_x\text{-ZnO}$

Для получения твёрдых растворов в системе оксидов $\text{MnO}_x\text{-ZnO}$ было решено использовать метод химической гомогенизации путем соосаждения оксалатов цинка и марганца, т.к. это довольно быстрый метод, позволяющий получать целевой продукт с хорошим выходом.

Были взяты навески следующих веществ: $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (20% избыток). Навески были рассчитаны для получения 2 г конечного продукта с 20% избытком, в соответствии с уравнением реакции:



Навески веществ рассчитывались по формулам:

$$m(\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}), \text{ г} = 241 \cdot x \cdot \frac{2,4}{55 \cdot x + 65 \cdot (1-x) + 16}$$

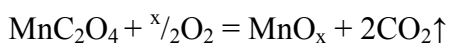
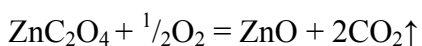
$$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}), \text{ г} = 401 \cdot (1 - x) \cdot \frac{2,4}{55 \cdot x + 65 \cdot (1-x) + 16}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}), \text{ г (20\% избыток)} = 142 \cdot 1,2 \cdot \frac{2,4}{55 \cdot x + 65 \cdot (1-x) + 16}$$

Таблица 4. Рассчитанные массы навесок для получения $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$

Вещество	$m(\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}),$ г	$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}),$ г	$m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}),$ г
$\text{Zn}_{1,99}\text{Mn}_{0,01}\text{O}$	0,0715	11,7772	5,0551
$\text{Zn}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{O}$	0,1432	11,6727	5,0614
$\text{Zn}_{1,97}\text{Mn}_{0,03}\text{O}$	0,2150	11,5679	5,0677

Был приготовлен горячий раствор оксалата аммония и горячий концентрированный раствор цинкового шенита и сульфата марганца, взятых в необходимом соотношении. К раствору оксалата приливался раствор сульфатов. При перемешивании и охлаждении выпали кристаллы смеси оксалатов цинка и марганца. После охлаждения раствор был отфильтрован на стеклянном фильтре с водоструйным насосом, кристаллы были промыты водой и этанолом. Далее смесь оксалатов прокаливалась на газовой горелке, при этом наблюдалось активное выделение газа по всему объему вещества. В результате прокаливания образовывался мелкодисперсный порошок. При прокаливании смеси на воздухе протекала реакция:



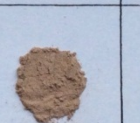
Полученная в результате прокаливания смесь оксидов обжигалась в электропечи при 900°C и 1200°C в течение 2 часов.

4. Анализ результатов

При обработке данных РФА использовались программа Match! для выяснения фазового состава образца и программа WinXPOW для расчета параметров кристаллической решетки.

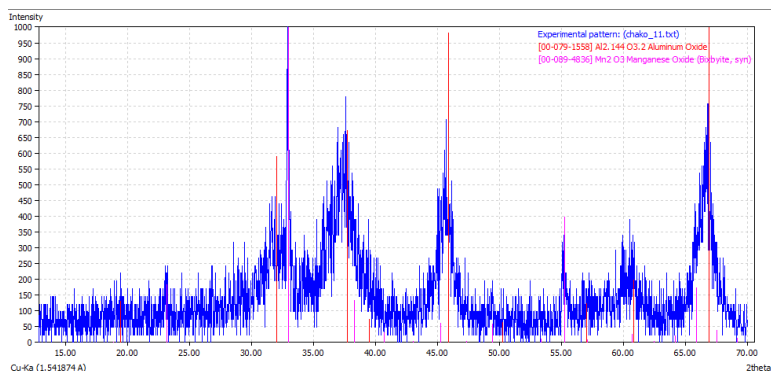
4.1. Твёрдые растворы в системе оксидов $\text{MnO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$

А) Серия образцов $\text{Mn}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$

Условия отжига \ Состав образца	$\text{Mn}_{0,1}\text{Al}_{1,9}\text{O}_3$	$\text{Mn}_{0,15}\text{Al}_{1,85}\text{O}_3$	$\text{Mn}_{0,2}\text{Al}_{1,8}\text{O}_3$	$\text{Mn}_{0,25}\text{Al}_{1,75}\text{O}_3$	$\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{1,7}\text{O}_3$
Температура отжига - 900°C Время отжига - 2 часа					
Температура отжига - 1200°C Время отжига - 2 часа					

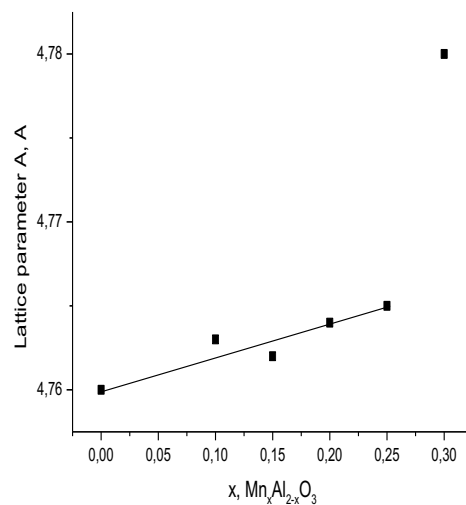
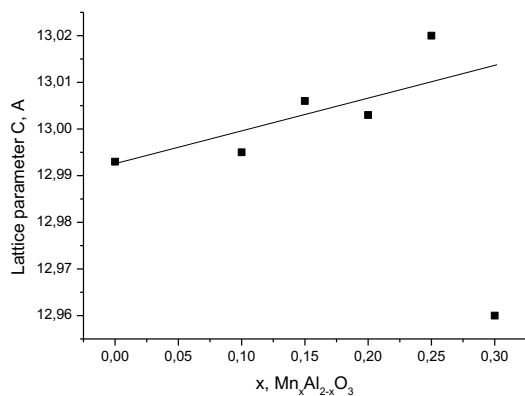
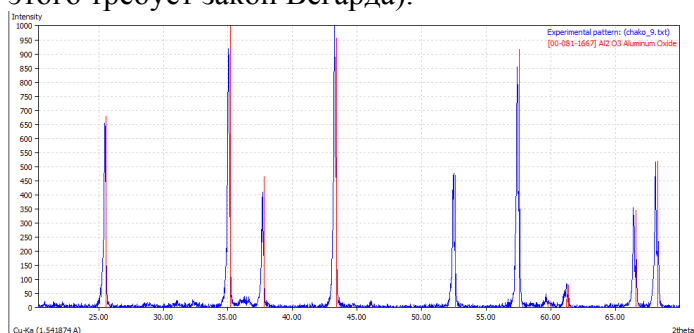
1) При температуре отжига 900°C:

Кристалличность образцов низкая. Заметно наличие нескольких фаз оксидов алюминия и марганца, образование твердого раствора не происходит.



2) При температуре отжига 1200°C:

Образец обладает хорошей кристалличностью. Заметно наличие одной фазы – твердого раствора на основе Al_2O_3 , из чего можно сделать вывод, что расслоения не произошло. Расчет параметров кристаллической решетки показал, что в соединении $\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{1,7}\text{O}_3$ образование твердого раствора не происходит (параметр решетки не ложится на одну прямую с параметрами решетки для соединений с меньшим содержанием марганца, как этого требует закон Вегарда).



Б) Серия образцов $\text{Mn}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$

Предполагаемый состав образца	Mn_2AlO_4	Mn_2AlO_4	$\text{Mn}_{1,6}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$
Температура отжига	1200°C	950°C, ЗАКАЛКА	1200°C
Время отжига	2 часа	2 часа	2 часа
Образец			

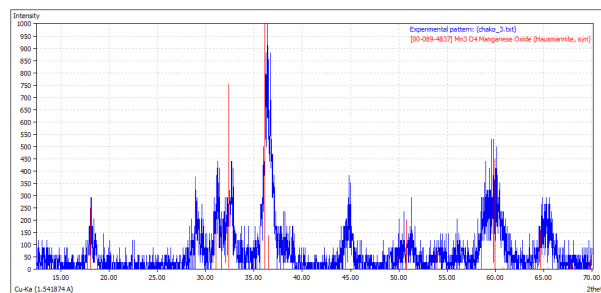
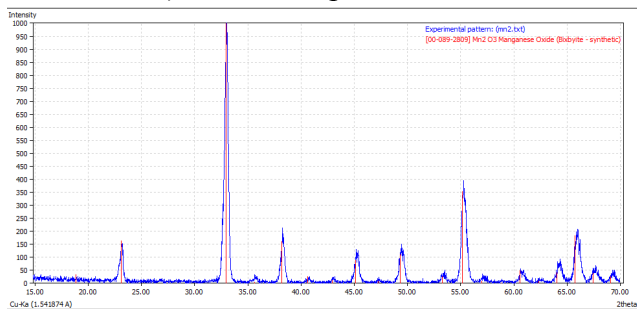
Mn_2AlO_4

1) При температуре отжига 900°C:

Заметно наличие двух фаз: Mn_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$ образование ни шпинели, ни однофазного твердого раствора при данной температуре и составе не происходит. Однако расчет показал некоторое уменьшение параметра решетки для Mn_2O_3 , что говорит о частичном замещении марганца алюминием.

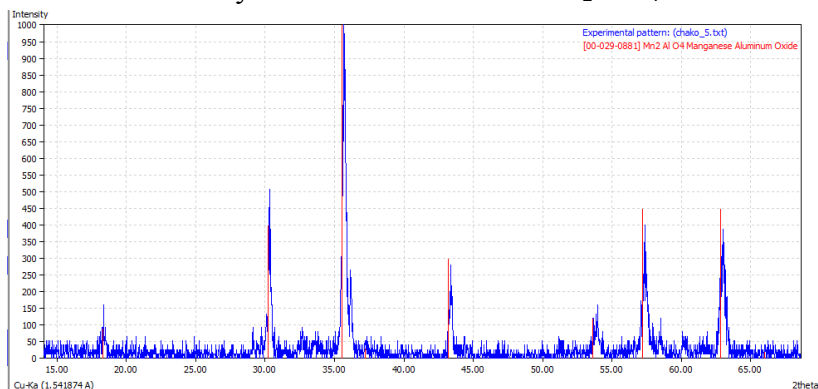
2) При температуре отжига 1200°C :

Образец обладает плохой кристалличностью. Заметно наличие фазы Mn_3O_4 (расчет показал некоторое уменьшение параметра решетки $\rightarrow$ произошло частичное замещение алюминием), однако образование шпинели заданного состава не произошло.



3) При температуре отжига 950°C с закалкой:

Пики соответствуют шпинели состава $\text{Mn}_{2.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$.

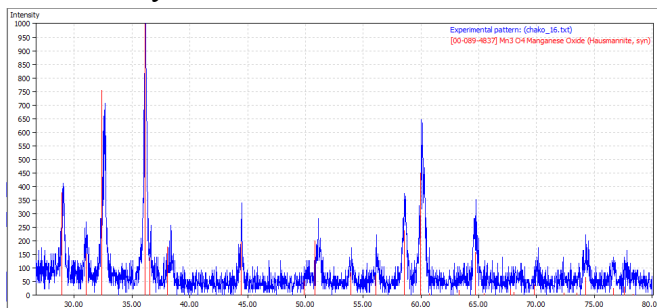
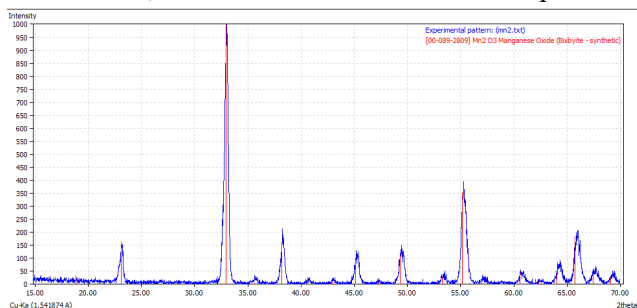


1) При температуре отжига 900°C :

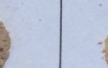
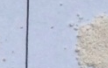
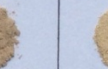
Образец обладает хорошей кристалличностью. Заметно наличие одной фазы: $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow$ образование шпинели не происходит, но образуется твердый раствор на основе Mn_2O_3 , что также подтверждается расчетом параметров кристаллической решетки (наблюдается некоторое уменьшение).

2) При температуре отжига 1200°C :

Образец обладает плохой кристалличностью. Заметно наличие фазы Mn_3O_4 . Из уменьшения значения параметров решетки и отсутствия пиков, соответствующих оксидам алюминия, можно сделать вывод об образовании шпинели указанного состава.

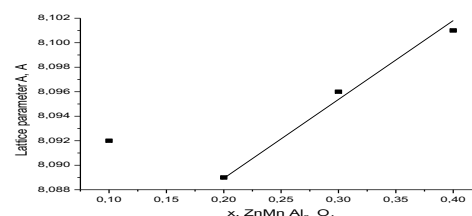
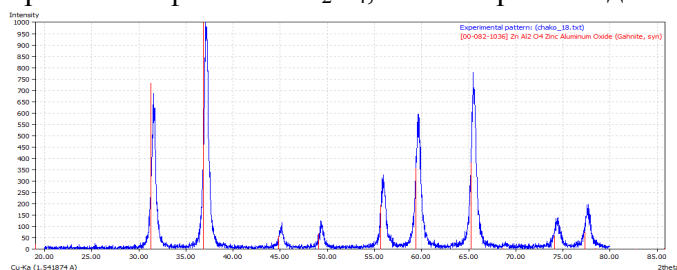


4.2. Шпинели общего состава $\text{ZnMn}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$

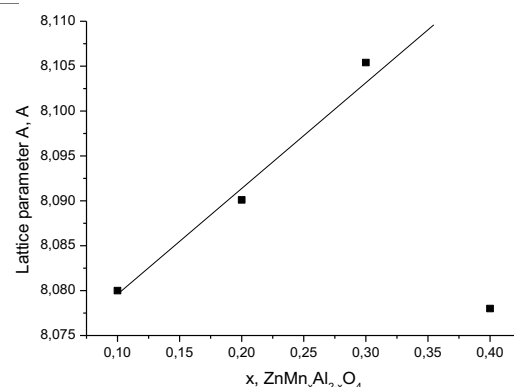
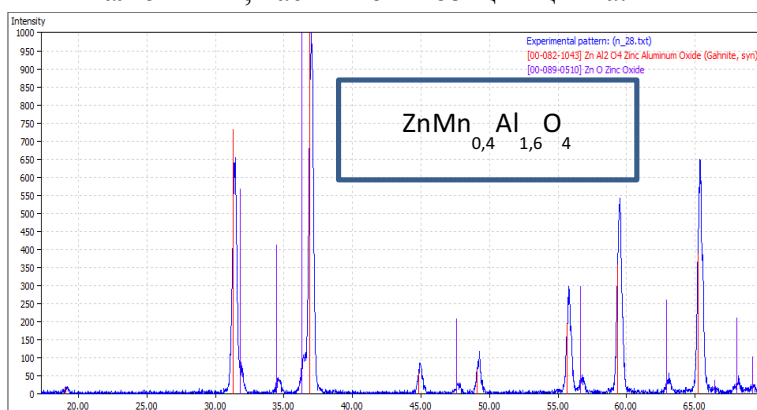
Условия отжига	Состав образца				
	$\text{ZnMn}_{0,1}\text{Al}_{1,9}\text{O}_4$	$\text{ZnMn}_{0,2}\text{Al}_{1,8}\text{O}_4$	$\text{ZnMn}_{0,3}\text{Al}_{1,7}\text{O}_4$	$\text{ZnMn}_{0,4}\text{Al}_{1,6}\text{O}_4$	$\text{ZnMn}_{0,4}\text{Al}_{1,6}\text{O}_4$
Температура отжига - 900°C Время отжига - 2 часа					
Температура отжига - 1200°C Время отжига - 2 часа					
Тип гомогенизации	химическая	химическая	механическая	химическая	химическая

1) При температуре отжига 900°C:

Образцы обладают хорошей кристалличностью. Заметно наличие двух фаз при $x=0,1$: шпинели ZnAl_2O_4 , частично замещенной марганцем, и оксида ZnO , из чего можно сделать вывод, что замещение марганца произошло частично в позиции алюминия, частично в позиции цинка. При $x>0,1$ образуется одна фаза: шпинель ZnAl_2O_4 , частично замещенной марганцем. Для образца, полученного путем механической гомогенизации заметны пики примесной фазы ZnMn_2O_4 , что говорит о недостаточной однородности образца.



2) При температуре отжига 1200°C: Образцы обладают хорошей кристалличностью. Заметно наличие одной фазы при $x<0,4$: шпинели ZnAl_2O_4 , частично замещенной марганцем. Для образца, полученного путем механической гомогенизации также образовалась однофазная замещенная шпинель. При $x=0,4$ заметно наличие двух фаз: шпинели ZnAl_2O_4 , частично замещенной марганцем, и оксида ZnO , из чего можно сделать вывод, что замещение марганца произошло частично в позиции алюминия, частично в позиции цинка.

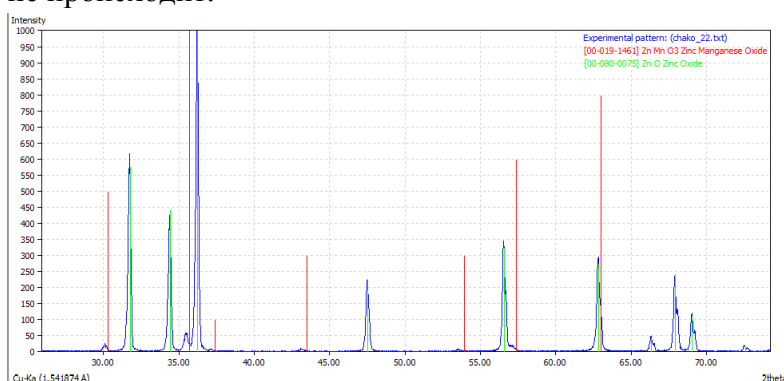


4.3. Твёрдые растворы в системе оксидов $\text{MnO}_x\text{-ZnO}$



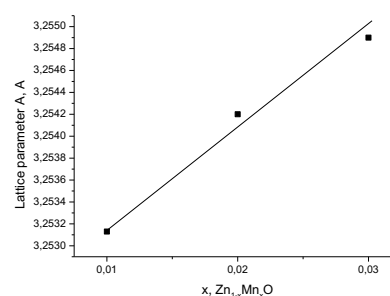
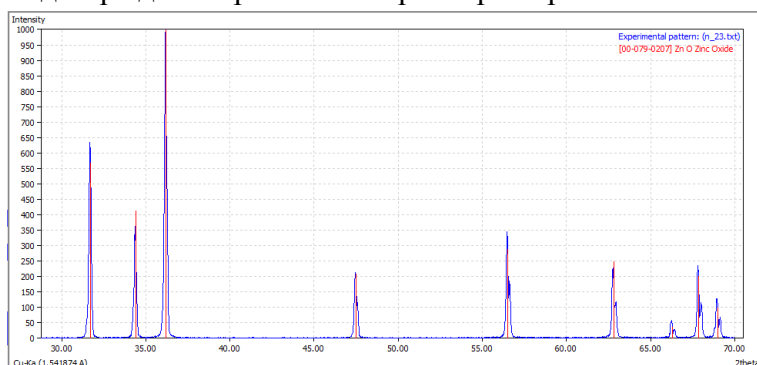
1) При температуре отжига 900°C:

Заметно наличие двух фаз: ZnO (возможно, незначительно замещенного MnO) и $ZnMnO_3$, из чего можно сделать вывод, что образование твердого раствора при данной температуре не происходит.



2) При температуре отжига 1200°C:

Образец обладает хорошей кристалличностью. Заметно наличие одной фазы – твердого раствора на основе ZnO, из чего можно сделать вывод, что произошло образование твердого раствора, и атомы цинка частично заместились на атомы марганца, что также подтверждается расчетом параметров кристаллической решетки.



5. Выводы

- В системе $Mn_xAl_{2-x}O_3$ образование однофазного твердого раствора при 900° С происходит для большого содержания марганца ($x=2.8$), при малых содержаниях марганца при данной температуре образование твердого раствора не происходит. При 1200° С твердый раствор образуется при x , лежащем от 0 до 0.3. С увеличением концентрации хромофора окраска становится более интенсивной.

- В системе $Zn_{1-x}Mn_xO$ образование однофазного твердого раствора при $900^\circ C$ не происходит для $x = 0.01; 0.02; 0.03$. При $1200^\circ C$ твердый раствор образуется. С увеличением концентрации хромофора окраска становится более интенсивной, закон Вегарда подтверждает наличие твердых растворов.
- Для шпинелей общего состава $ZnMn_xAl_{2-x}O_4$ при $900^\circ C$ однофазная шпинель не образуется для $x=0.1$ и образуется для $x=0.2; 0.3; 0.4$. При $1200^\circ C$ однофазная шпинель не образуется для $x=0.4$ и образуется для меньших x . Нет четкой зависимости цвета от концентрации хромофора.
- В образце, полученного путем механической гомогенизации, присутствует примесная фаза (отсутствующая в образцах, полученных путем химической гомогенизации), говорящая о недостаточной однородности исходной смеси.
- В результате воспроизведения эксперимента О.А. Булавченко и др. для шпинели Mn_2AlO_4 показано, что для формирования Mn_2AlO_4 необходима закалка образца при $950^\circ C$. Меньшей температуры не хватает для образования шпинели, при нагревании до $1200^\circ C$ и последующем медленном охлаждении происходит расслоение раствора.
- При $900^\circ C$ образование шпинели $Mn_{2,8}Al_{0,2}O_4$ не происходит, а нагревание до $1200^\circ C$ и последующее медленное охлаждение не приводят к расслоению, что говорит об устойчивости соединения.

6. Список использованной литературы

1. А. Вест «Химия твёрдого тела» под редакцией Ю.Д.Третьякова, Москва, «Мир», 1988
2. Бетехтин А.Г. «Курс минералогии»
3. Д.О.Чаркин, А.И.Баранов, П.С.Бердоносков «НАЧАЛА ХИМИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА»
4. Серия статей О.А. Булавченко, С.В. Цыбуля, С.В. Черепанова, Т.Н. Афонасенко, П.Г. Цырульников
5. Справочник химика (т. 3). М: Химия, 1965.
6. Л.Т. Бугаенко и др. «Почти полная система средних ионных кристаллографических радиусов и ее использование для определения потенциалов ионизации» Вестник Московского университета сер.2 Химия 2008 т.49 № 6
7. М. Peiteado и др. «Phase evolution of $Zn_{1-x}Mn_xO$ system synthesized via oxalate precursors». Journal of the European Ceramic Society 27 (2007)

7. Израсходованные вещества, разбитая посуда

Вещество	Всего израсходовано, г
$MnSO_4 \cdot 5H_2O$	13
$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	70
$(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	47
$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$	15
$NaHCO_3$	58

К счастью, мы ничего не разбили.

8. Благодарности

Мы хотим выразить искреннюю благодарность:

- Жирову Александру Ивановичу за полезные указания по работе и грамотное руководство.
- Лебедеву Василию Александровичу за проведение РФА.
- Дорофееву Сергею Геннадьевичу за отжиг образцов в печи.
- Трусову Льву Артемовичу за помощь в закалке образцов.
- Брылёву Олегу Александровичу, Григорьевой Анастасии Вадимовне за помощь в проведении исследований.
- Елисееву Артёму Анатольевичу за помощь в обработке данных РФА.
- Береговой Галине Давыдовне, Смирнову Евгению Васильевичу за помощь в практикуме и предоставление оборудования и реактивов.