

*Московский государственный университет
имени Михаила Васильевича Ломоносова*

Факультет наук о материалах

**Отчет по 10-недельному практикуму:
«Синтез и исследование бинарной системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$ и шпинелей состава
 $\text{Zn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{SnO}_{4+0,5x}$ и $\text{Zn}_2\text{Cr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{4-0,5x}$ »**

Выполнили: Кузовчиков Семен,
Гордеева Елена.

Руководители: Жиров Александр Иванович,
Брылев Олег Александрович,
Трусов Лев Артемович,
Григорьева Анастасия Вадимовна.

2014-2015 учебный год

Содержание:

Введение.....	3
Цели и задачи.....	3
Литературный обзор.....	4
Экспериментальная часть.....	8
Обработка результатов.....	14
Выводы.....	20
Список использованной литературы.....	21

Введение:

Цель данной работы состояла в исследовании возможности образования твердых растворов на основе оксида олова(IV) при допировании его оксидом хрома(III).

Оксид хрома(III) имеет другую структуру, а так же радиус иона Cr^{3+} ($R=0,061\pm 0,001$) меньше радиуса иона Sn^{4+} ($R=0,095\pm 0,003$)^[8]. Таким образом, оценить возможность существования искоемых твердых растворов заранее затруднительно, поэтому следует провести экспериментальное изучение.

Также нами проводились опыты по исследованию возможности образования новой фазы при допировании цинк оловянной шпинели оксидом хрома (III), при этом рассматривалось замещение как цинка на хром, так и олова на хром. Станнат цинка Zn_2SnO_4 , является важным полупроводниковым материалом со структурой инвертированной шпинели. Элементарную ячейку можно разделить на 64 тетраэдрических и 32 октаэдрических пустоты, из которых 8 тетраэдрических заняты атомами олова и 16 октаэдрических случайно занимают равное количество атомов цинка и кислорода. Итого, решетка состоит из тетраэдров ZnO_4 и октаэдров ZnO_6 и SnO_6 .^[9]

В обоих случаях замещение неизовалентно, поэтому заранее предсказать что-то трудно.

Цели и задачи:

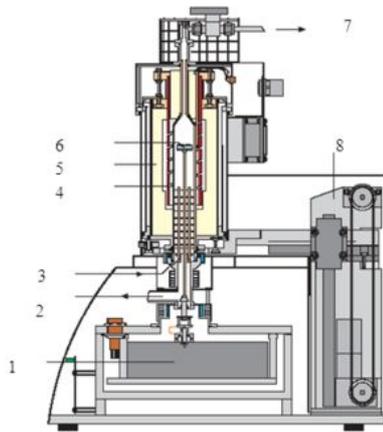
- Исследование бинарной системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$;
- Получение шпинелей состава $\text{Zn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{SnO}_{4+0,5x}$ и $\text{Zn}_2\text{Cr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{4-0,5x}$;
- Исследование полученных образцов методами рентгенофазового анализа.
- Обработка результатов с помощью различных программ (WinXPow, Origin)
- Приобретение навыка работы с оборудованием и реактивами в лаборатории.

Литературный обзор:

Характеристика основных методов анализа, применяемых в работе:

Термогравиметрия.

-Это метод исследования и анализа, основанный на регистрации изменения массы образцы в зависимости от его температуры в условиях программированного изменения температуры среды.



Установка для термогравиметрии состоит из:

- 1.весовой блок
- 2.вакуумный фланец
- 3.ввод газа
- 4.вакуумная алундовая защитная труба
- 5.печь
- 6.тигель с образцом
- 7.выход газа
- 8.механизм подъема печи

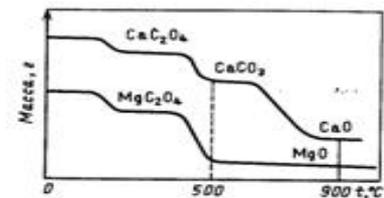
Способы проведение эксперимента

Изотермический
(при постоянной температуре печи)

Динамический (при изменении температуры
печи во времени)

*Наиболее
распространенный*

В результате получают кривые зависимости изменения массы образца, либо скорости изменения массы, от времени или от температуры.^[2]



Рентгенофазовый анализ:

-Это метод исследования и анализа, основанный на дифракции рентгеновских лучей в кристаллическом веществе.

- Порошковая дифракционная картина является индивидуальной характеристикой кристаллического вещества;
- Каждая кристаллическая фаза дает всегда одинаковый дифракционный спектр, характеризующийся набором межплоскостных расстояний d_{hkl} и соответствующих интенсивностей линий I_{hkl} , присущим только данной кристаллической фазе;
- Рентгенодифракционный спектр от смеси индивидуальных фаз является суперпозицией их дифракционных спектров;

- По дифракционному спектру смеси возможна количественная оценка соотношения кристаллических фаз, присутствующих в изучаемом образце. Соотношение интенсивностей присутствующих в конкретном образце кристаллических фаз пропорционально содержанию в фаз в нем.

Преимущества метода РФА:

- Препарат не разрушается при анализе;
- Для анализа требуется небольшое количество вещества;
- Отсутствует необходимость выращивания и ориентировки монокристаллов соединения;
- Относительная простота необходимых расчетных операций;
- Возможность различать модификации и изомеры одного и того же химического соединения.

Рентгенография поликристаллических образцов позволяет:

- Определять состояние твердого тела (кристаллическое, аморфное, аморфное с кристаллическими включениями);
- Определять параметры элементарной ячейки неизвестного вещества;
- Производить структурный анализ несложных структур – определять координаты атомов в элементарной ячейке;
- Исследовать фазовые переходы;
- Исследовать фазовый состав вещества, выполнять качественный и количественный анализ.^[3]

Условие возникновения дифракции в кристалле, закон Брегга-Вульфа

Рентгеновская дифрактометрия основана на способности рентгеновских лучей отражаться от плоских сеток, образованных атомами в кристаллической решетке материала. Это приводит к возникновению дифракционных отражений (дифракционных максимумов), каждое из которых характеризуется определенным межплоскостным расстоянием и интенсивностью. Возникновение дифракции происходит согласно закону Брэгга-Вульфа: $n\lambda = 2d \sin \theta$, где n - целое число, описывающее порядок дифракционного отражения, λ - длина волны, d – межплоскостное расстояние между отражающими плоскостями, θ - угол, который составляет падающий или дифрагированный луч с отраженной плоскостью.^[10]

Закон Вегарда

– Это аппроксимированное эмпирическое правило, которое гласит, что существует линейная зависимость при постоянной температуре между свойствами кристаллической решётки сплава и концентрацией отдельных его элементов.

Таким образом, параметры кристаллической решётки твёрдого раствора (сплава) материалов с одинаковой структурой решётки, могут быть найдены путём линейной интерполяции между параметрами решётки исходных соединений.^[4]

Характеристика веществ, используемых в работе:

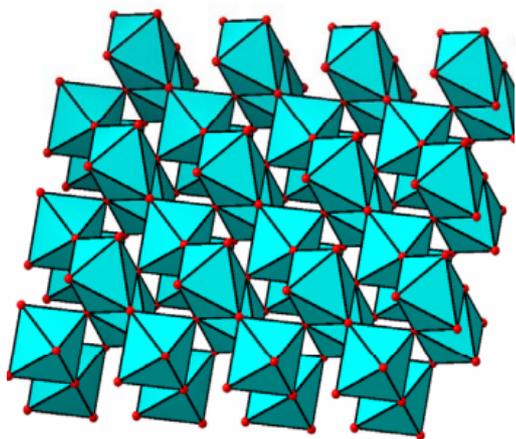
Вещества, необходимые для синтеза прекурсоров:

- Сульфат олова – бесцветные кристаллы, молярная масса 215г/моль, плотность 4,18г/см³, растворимость в воде 18,8г при 20⁰С и 18,1г при 100⁰С;
- Семиводный сульфат цинка – бесцветные кристаллы, молярная масса 287г/моль, плотность 3,8г/см³, растворимость в воде 54,1г при 20⁰С и 60,5г при 100⁰С;
- Одноводный оксалат аммония – бесцветные кристаллы, молярная масса 142г/моль, плотность 1,5г/см³, растворимость в воде 4,45г при 20⁰С и 34,6г при 100⁰С;
- Двуводная щавелевая кислота – бесцветные кристаллы, молярная масса 126г/моль, плотность 1,36г/см³, растворимость в воде 10г при 20⁰С и 120г при 100⁰С.^[5]

Прекурсоры:

- Оксалат олова(II) – бесцветные кристаллы, молярная масса 207г/моль, плотность 3,56г/см³;
- Двуводный оксалат цинка – бесцветные кристаллы, молярная масса 189г/моль, плотность 2,56г/см³, растворимость в воде 0,0007г при 20⁰С и 0,0008г при 100⁰С;
- Трехводный трисоксалатохромат(III) аммония – блестящие черные кристаллы, молярная масса 424г/моль, плотность 3,44г/см³.
- Дихромат аммония – оранжевые кристаллы, молярная масса 252г/моль, плотность 2,115г/см³, растворимость в воде 35,6г при 20⁰С и 115г при 100⁰С;

Компоненты наших систем:

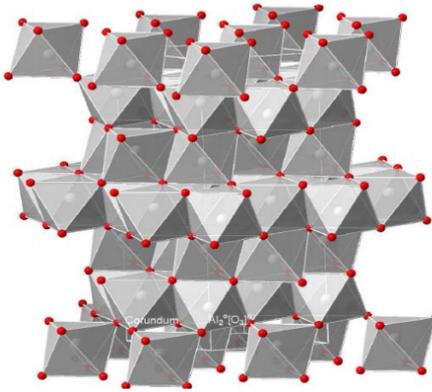


SnO₂

- Кристаллическая решетка тетрагональная типа рутила ($a=0,4738$ нм, $c=0,3188$ нм, $z=4$);
 - Бесцветные кристаллы;
 - Температура плавления 1630⁰С;
 - Плотность 7,0096 г/см³;
 - Теплоемкость 52,2 Дж/(моль*К), стандартная энтальпия образования -577,63 кДж/моль, стандартное изменение энтропии 49,01 Дж/(моль*К);^[4]
 - Испаряется преимущественно в виде SnO, в парах присутствует также O₂ и оксиды Sn_nO_n, где n=1,2,3 или 4.
- Не растворим в воде, устойчив в водных растворах кислот, щелочей, солей, различных восстановителей;
 - Полупроводник n-типа;
 - В природе представлен минералом касситеритом;
 - Поликристаллический получают прокаливанием соединений олова(IV) на воздухе, осаждением оловянных кислот из растворов солей и их последующим прокаливанием на воздухе при температуре до 1230⁰С. Монокристаллы получают выращиванием из паровой фазы с использованием процессов окисления, пиролиза или гидролиза соединений Sn, из растворов гидротермальным синтезом.

- Используется в виде порошков и керамики в производстве прозрачных, электропроводящих и теплоотражающих материалов, так же как белый пигмент в производстве стекла и жаропрочных эмалей и глазури. Это катализатор реакций замещения и гидролиза. Пленки оксида используются в качестве антиобледенителей в самолетах, автомобилях и других видах транспорта; теплоизоляционных окнах в помещениях, обогреваемых солнечным светом, прозрачных проводящих покрытий в электронных приборах. ^[5]

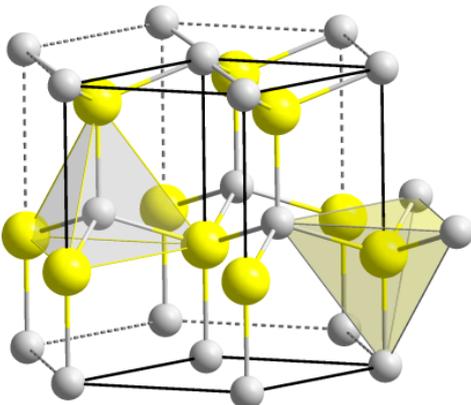
Cr₂O₃



- Имеет структуру типа корунда. Сингония тригональная. ($a=0,049576\text{нм}$, $c=1,35874$, $z=6$)
- Цвет меняется от светло-зеленого в тонкодисперсном материале до почти черного в больших кристаллах. При нагревании зеленый цвет обратимо переходит в коричневый. Существует аморфная модификация, а так же метастабильная гамма-форма коричневого цвета, имеющая структуру типа шпинели ($a=0,836\text{нм}$). Описана также тетрагональная модификация ($a=0,9480\text{нм}$, $c=0,5160\text{нм}$), устойчивая выше 1000°C .
- Заметно летуч выше 12000C , испаряется инконгруентно с диссоциацией в парах;

- Температура плавления 23340C ;
- Плотность $5,21\text{г/см}^3$;
- Теплоемкость $119\text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$, стандартная энтальпия образования -1141 кДж/моль , стандартное изменение энтропии $81\text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$; ^[4]
- Парамагнетик;
- Не растворяется в воде и органических растворителях, не взаимодействует с растворами щелочей, растворяется в сильных кислотах лишь при длительном нагревании, окисляется и переходит в раствор при действии горячих растворов персульфатов или хлоратов, в также 70%-ной HClO_4 ;
- Получают термическим разложением гидроксида или гидратированного хромихромата, оксида хрома(VI), дихромата аммония, прокаливанием натрия или калия над углем с последующим выщелачиванием, сжиганием хрома в кислороде. Оксид высокой чистоты получают окислением хроморганических соединений, например этилбензолхрома.
- Используют для получения металлического хрома и его карбидов. Также используют как пигмент, катализатор в органическом синтезе (окисление, крекинг, гидрирование и дегидрирование), полированный материал, компонент огнеупоров, ферритов. ^[6]

ZnO



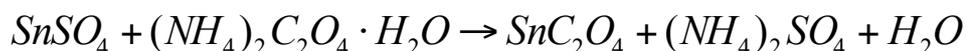
- Прозрачные кристаллы;
- Структура типа вюрцита, гексагональная сингония. ($a = 0,32495\text{ нм}$, $c = 0,52069\text{ нм}$, $z = 2$);
- Температура плавления 1975°C ;
- Плотность $5,61\text{г/см}^3$;

- Теплоемкость 40,28 Дж/(моль*К), стандартная энтальпия образования 350,8 кДж/моль, стандартное изменение энтропии 43,64 Дж/(моль*К); [4]
- При нагревании его окраска меняется на желтую в результате удаления кислорода из кристаллической решетки и образования нестехиометрической фазы;
- Амфотерен, растворяется в кислотах с образованием солей инка и в щелочах с образованием цинкатов;
- Получают сжиганием на воздухе паров цинка, образующихся при плавке руды или, если необходим более чистый и белый продукт, сжиганием паров, полученных из предварительно очищенного цинка;
- Основное применение – производство резины, где он сокращает время вулканизации. В качестве пигмента при производстве красок. Увеличивает жизнь стекла и поэтому используется в производстве специальных стекол, эмалей, глазурей. Важная область применения – нейтрализующие косметические пасты и фармацевтические препараты. В химической промышленности служит для получения других соединений цинка, в том числе жирных кислот, таких как стеарат, пальмиат, для получения мыла. [7]

Экспериментальная часть:

Синтез прекурсоров:

Синтез оксалата олова:



Методика:

1. Берем навески 4,42г сульфата олова(II) и 2,93г одноводного сульфата аммония;
2. Получаем насыщенный раствор сульфата олова, для этого навеску растворяем в 25 мл горячей дистиллированной воды;
3. Подкисляем раствор сульфата олова соляной кислотой для предотвращения гидролиза;
4. Растворяем навеску одноводного сульфата аммония в 10 мл горячей дистиллированной воды;
5. Через стеклянную воронку приливаем раствор сульфата олова к раствору сульфата аммония;
6. Полученный осадок фильтруем с помощью водоструйного насоса.
7. Взвешиваем сухой порошок оксалата олова.
8. Масса теоретическая 4,3г, масса практическая 3,64г, выход 85%.

* С помощью термогравиметрии мы убедились, что у нас получился именно безводный сульфат олова, а не двухводный, как мы предполагали.

Синтез трисоксалатохромата(III) аммония:



Методика:

1. Берем навески 12,91г дихромата аммония, 14,55г одноводного оксалата аммония, 45,18г двухводной щавелевой кислоты;

2. В фарфоровую чашку наливаем 200 мл воды, ставим её на треногу (для нагревания); обеспечиваем поток воздуха для перемешивания и растворяем наши навески;
3. Выпариваем воду из раствора трисоксалатохромата(III) аммония;
4. Помещаем чашку в кристаллизатор с ледяной водой;
5. Полученные кристаллы фильтруем на водоструйном насосе;
6. Масса теоретическая 25г, масса практическая 17г, выход 68%.

Синтез оксалата цинка:



Методика:

1. Берем навески 7,97г семиводного сульфата цинка и 3,94г одноводного сульфата аммония;
2. Получаем насыщенный раствор сульфата цинка, для этого навеску растворяем в 20 мл горячей дистиллированной воды;
3. Растворяем навеску одноводного сульфата аммония в 10 мл горячей дистиллированной воды;
5. Через стеклянную воронку приливаем раствор сульфата цинка к раствору сульфата аммония;
6. Полученный осадок фильтруем с помощью водоструйного насоса.
7. Взвешиваем сухой порошок оксалата цинка.
8. Масса теоретическая 5г, масса практическая 4,25, выход 85%.

Получение твердых растворов:

Начать мы решили с исследования возможности образования твердых растворов на основе SnO₂ допированием Cr₂O₃.

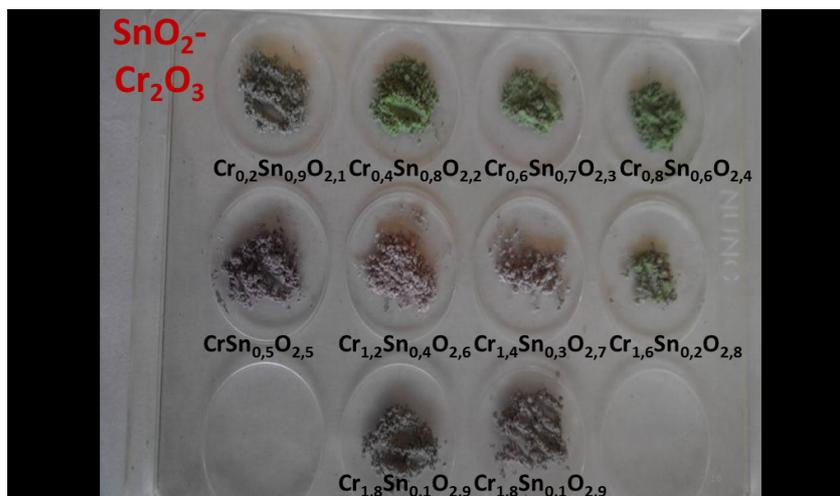
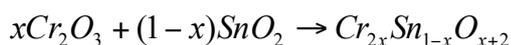
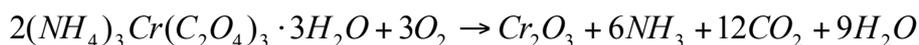
Методика 1:

1. Берем точные навески оксалата олова(II) и трехводного трисоксалатохромата(III) аммония;
2. Перетираем их в ступке;
3. Прокаливаем на газовой горелке;
4. Перетираем в ступке;
5. Помещаем в тигель;
6. Ставим на обжиг в печь (температура 1200⁰С)

Номер образца	Предполагаемый состав соединения	Навески, г		Масса продукта, г		Выход %
		SnC ₂ O ₄	(NH ₄) ₃ Cr(C ₂ O ₄) ₃ *3H ₂ O	теоретическая	практическая	
T1	Cr _{0,2} Sn _{0,9} O _{2,1}	0,49	0,23	0,4	0,36	90
T2	Cr _{0,4} Sn _{0,8} O _{2,2}	0,44	0,45	0,4	0,37	92,5
T3	Cr _{0,6} Sn _{0,7} O _{2,3}	0,38	0,67	0,4	0,35	87,5
T4	Cr _{0,8} Sn _{0,6} O _{2,4}	0,33	0,90	0,4	0,36	90
T5	CrSn _{0,5} O _{2,5}	0,27	1,12	0,4	0,33	82,5
T6	Cr _{1,2} Sn _{0,4} O _{2,6}	0,22	1,34	0,4	0,32	80
T7	Cr _{1,4} Sn _{0,3} O _{2,7}	0,16	1,56	0,4	0,34	85
T8	Cr _{1,6} Sn _{0,2} O _{2,8}	0,11	1,79	0,4	0,35	87,5
T9	Cr _{1,8} Sn _{0,1} O _{2,9}	0,05	2,01	0,4	0,35	87,5
T10	Cr _{1,8} Sn _{0,1} O _{2,9}	0,05	2,01	0,4	0,32	80

*-оксалат олова(II), взятый в лаборатории

Уравнения реакций:



Методика 2:

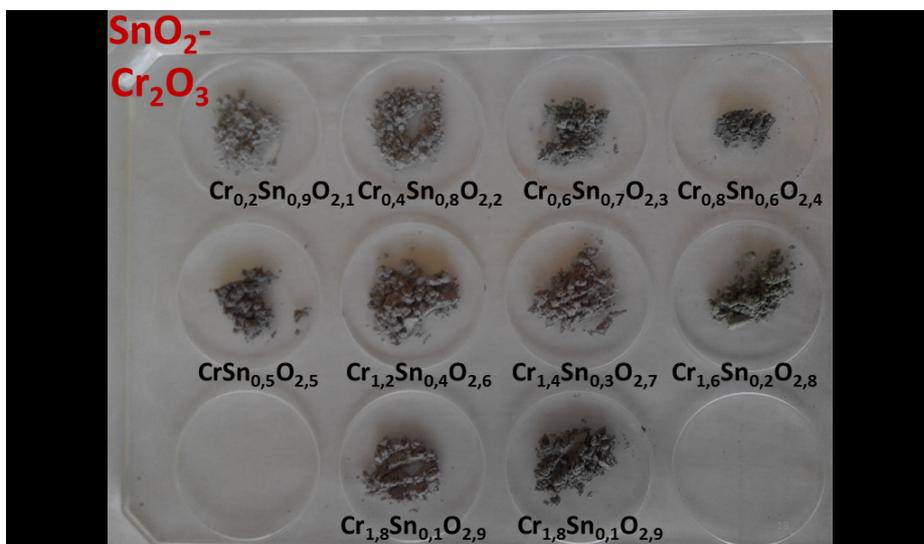
Аналогична первой методике, только вместо трисоксалатохромата(III) аммония используем дихромат аммония.

1. Берем точные навески оксалата олова(II) и дихромата аммония;
2. Перетираем их в ступке;
3. Прокаливаем на газовой горелке;
4. Перетираем в ступке;
5. Помещаем в тигель;
6. Ставим на обжиг в печь (температура 1200⁰С)

Номер образца	Предполагаемый состав соединения	Навески, г		Масса продукта, г		Выход %
		SnC ₂ O ₄	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	теоретическая	практическая	
T11	Cr _{0,2} Sn _{0,9} O _{2,1}	0,49	0,07	0,4	0,34	85
T12	Cr _{0,4} Sn _{0,9} O _{2,2}	0,44	0,14	0,4	0,33	82,5
T13	Cr _{0,6} Sn _{0,9} O _{2,3}	0,38	0,40	0,4	0,32	80
T14	Cr _{0,8} Sn _{0,9} O _{2,4}	0,33	0,27	0,4	0,32	80
T15	CrSn _{0,9} O _{2,5}	0,27	0,34	0,4	0,32	80
T16	Cr _{1,2} Sn _{0,9} O _{2,6}	0,22	0,4	0,4	0,3	75
T17	Cr _{1,4} Sn _{0,9} O _{2,7}	0,16	0,47	0,4	0,35	87,5
T18	Cr _{1,6} Sn _{0,9} O _{2,8}	0,11	0,54	0,4	0,34	85
T19	Cr _{1,8} Sn _{0,9} O _{2,9}	0,05	0,6	0,4	0,33	82,5
T20	Cr _{1,8} Sn _{0,9} O _{2,9}	0,05*	0,6	0,4	0,31	77,5

*-оксалат олова(II), взятый в лаборатории

Уравнения реакций:



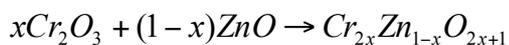
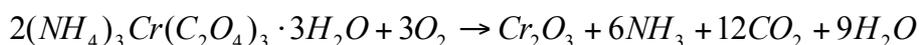
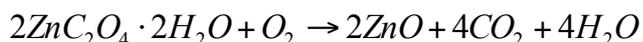
★ Далее нам стало интересно, может ли образоваться твердый раствор на основе ZnO при допировании его Cr_2O_3

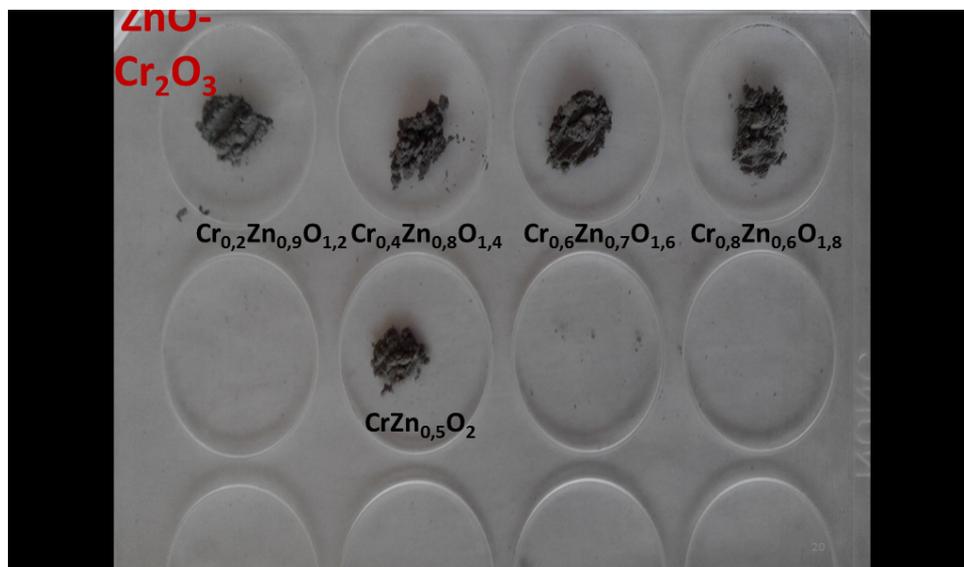
Методика:

1. Берем точные навески оксалата цинка и трехводного триоксалатохрома(III) аммония;
2. Перетираем их в ступке;
3. Прокаливаем на газовой горелке;
4. Перетираем в ступке;
5. Помещаем в тигель;
6. Ставим на обжиг в печь (температура 1200°C)

Номер образца	Предполагаемый состав соединения	Навески, г		Масса продукта, г		Выход %
		$\text{ZnC}_2\text{O}_4^* \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^* \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	теоретическая	практическая	
T29	$\text{Cr}_{0,2}\text{Zn}_{0,9}\text{O}_{1,2}$	0,77	0,39	0,4	0,34	85
T30	$\text{Cr}_{0,4}\text{Zn}_{0,8}\text{O}_{1,4}$	0,64	0,71	0,4	0,32	80
T31	$\text{Cr}_{0,6}\text{Zn}_{0,7}\text{O}_{1,6}$	0,52	0,99	0,4	0,33	82,5
T32	$\text{Cr}_{0,8}\text{Zn}_{0,6}\text{O}_{1,8}$	0,42	1,24	0,4	0,32	80
T33	$\text{CrZn}_{0,5}\text{O}_2$	0,32	1,46	0,4	0,32	80

Уравнения реакций:





Допирование цинк-оловянной шпинели оксидом хрома(III) и получение шпинелей нового состава:

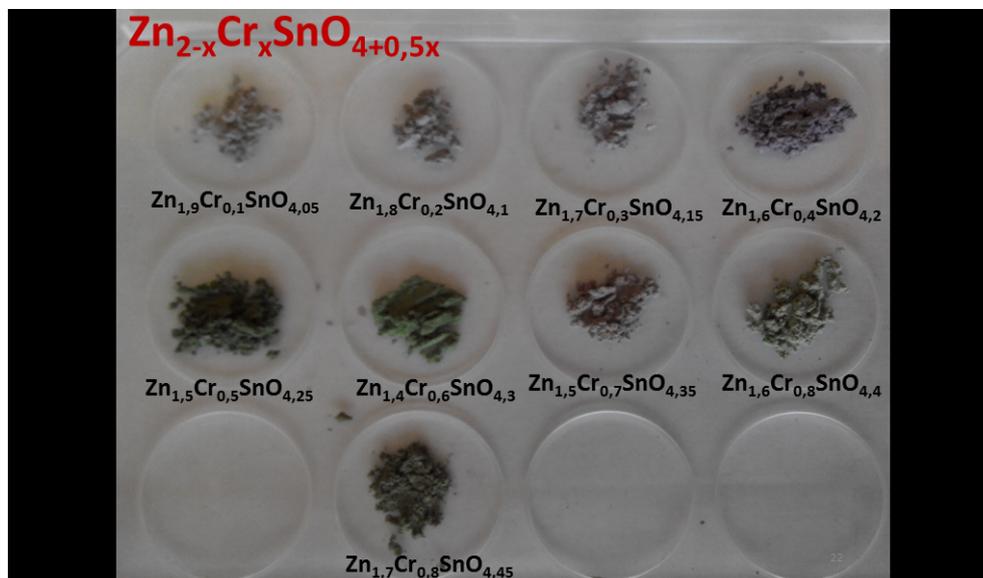
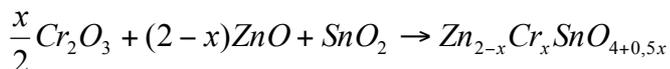
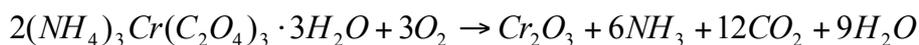
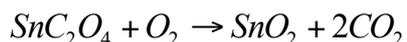
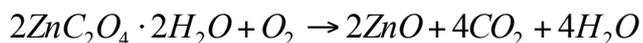
Получение шпинелей состава $Zn_{2-x}Cr_xSnO_{4+0,5x}$

Методика:

1. Берем точные навески двухводного оксалата цинка, оксалата олова(II) и трехводного триоксалатохромата(III) аммония;
2. Перетираем их в ступке;
3. Прокаливаем на газовой горелке;
4. Перетираем в ступке;
5. Помещаем в тигель;
6. Ставим на обжиг в печь (температура 1200⁰C)

Номер образца	Предполагаемый состав соединения	Навески, г			Масса продукта, г		Выход %
		ZnC ₂ O ₄ *2H ₂ O	SnC ₂ O ₄	(NH ₄) ₃ Cr(C ₂ O ₄) ₃ *3H ₂ O	теоретическая	практическая	
T20	Zn _{1,9} Cr _{0,1} SnO _{4,05}	0,23	0,13	0,03	0,4	0,33	82,5
T21	Zn _{1,8} Cr _{0,2} SnO _{4,1}	0,22	0,13	0,05	0,4	0,32	80
T22	Zn _{1,7} Cr _{0,3} SnO _{4,15}	0,21	0,13	0,08	0,4	0,35	87,5
T23	Zn _{1,6} Cr _{0,4} SnO _{4,2}	0,19	0,13	0,11	0,4	0,31	77,5
T24	Zn _{1,5} Cr _{0,5} SnO _{4,25}	0,18	0,13	0,14	0,4	0,33	82,5
T25	Zn _{1,4} Cr _{0,6} SnO _{4,3}	0,17	0,13	0,16	0,4	0,36	90
T26	Zn _{1,3} Cr _{0,7} SnO _{4,35}	0,15	0,13	0,19	0,4	0,33	82,5
T27	Zn _{1,2} Cr _{0,8} SnO _{4,4}	0,15	0,13	0,22	0,4	0,33	82,5
T28	Zn _{1,1} Cr _{0,9} SnO _{4,45}	0,14	0,13	0,25	0,4	0,35	87,5

Уравнения реакций:



Получение шпинелей состава $Zn_2Cr_xSn_{1-x}O_{4-0,5x}$

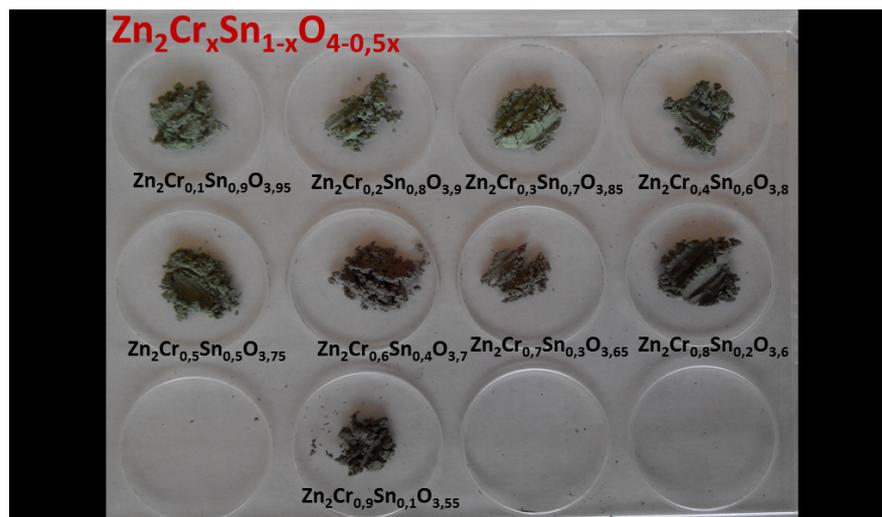
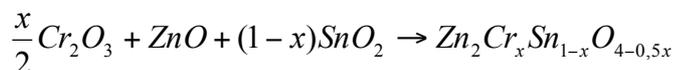
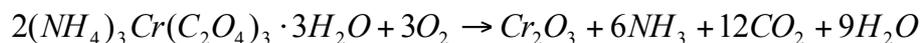
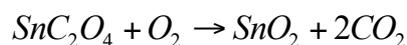
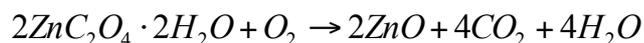
Методика:

7. Берем точные навески двуводного оксалата цинка, оксалата олова(II) и трехводного триоксалатохромата(III) аммония;
8. Перетираем их в ступке;
9. Прокаливаем на газовой горелке;
10. Перетираем в ступке;
11. Помещаем в тигель;
12. Ставим на обжиг в печь (температура 1200⁰C)

Номер образца	Предполагаемый состав соединения	Навески, г			Масса продукта, г		Выход %
		$ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$	SnC_2O_4	$(NH_4)_3Cr(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$	теоретическая	практическая	
T34	$Zn_2Cr_{0,1}Sn_{0,9}O_{3,95}$	0,25	0,12	0,03	0,4	0,33	82,5
T35	$Zn_2Cr_{0,2}Sn_{0,8}O_{3,9}$	0,25	0,11	0,06	0,4	0,32	80
T36	$Zn_2Cr_{0,3}Sn_{0,7}O_{3,85}$	0,26	0,10	0,09	0,4	0,35	87,5
T37	$Zn_2Cr_{0,4}Sn_{0,6}O_{3,8}$	0,27	0,09	0,12	0,4	0,31	77,5
T38	$Zn_2Cr_{0,5}Sn_{0,5}O_{3,75}$	0,27	0,08	0,15	0,4	0,33	82,5
T39	$Zn_2Cr_{0,6}Sn_{0,4}O_{3,7}$	0,28	0,06	0,19	0,4	0,36	90

T40	$Zn_2Cr_{0,7}Sn_{0,3}O_{3,65}$	0,29	0,05	0,23	0,4	0,33	82,5
T41	$Zn_2Cr_{0,8}Sn_{0,2}O_{3,6}$	0,29	0,03	0,27	0,4	0,33	82,5
T42	$Zn_2Cr_{0,9}Sn_{0,1}O_{3,55}$	0,31	0,02	0,31	0,4	0,35	87,5

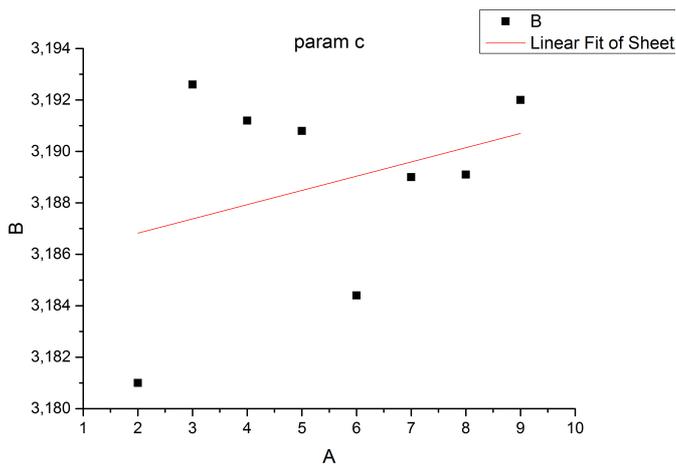
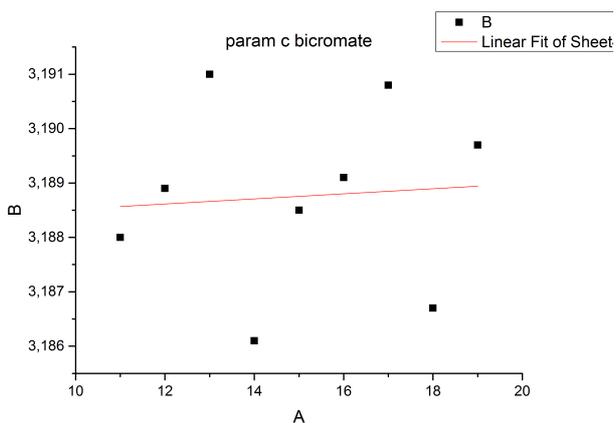
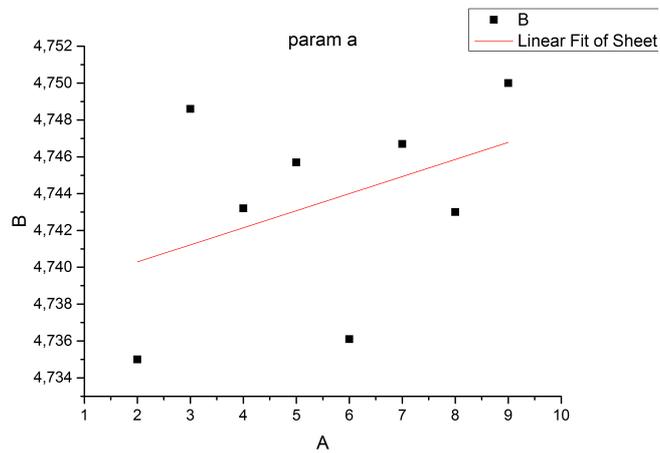
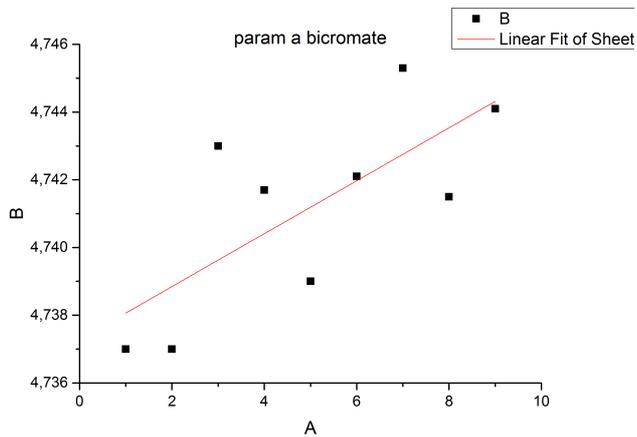
Уравнения реакций:



Результаты

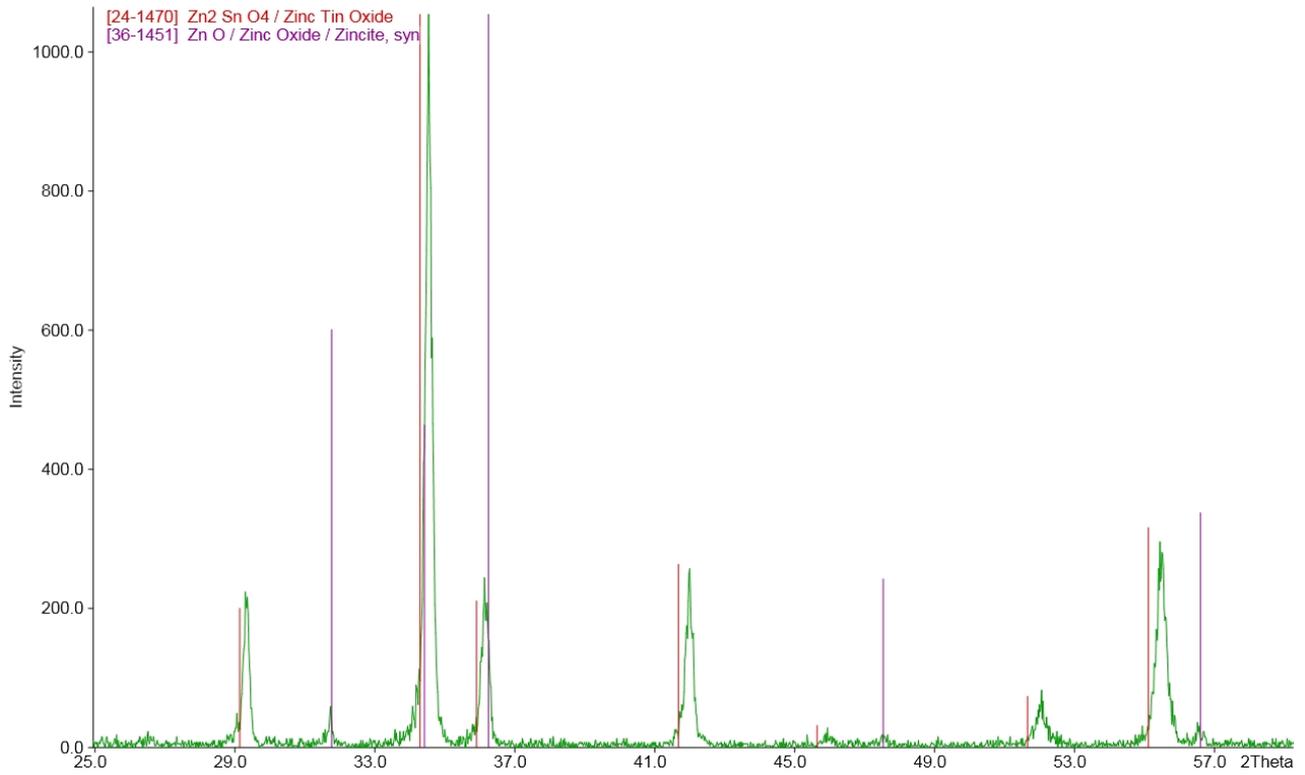
Полученные смеси оксидов после спекания в печи при температуре 1200°C в течение 2х часов были отправлены на рентгенофазовый анализ. Полученные рентгенограммы были обработаны с помощью программы WinXPow пакета STOE. Для системы $Cr_2O_3-SnO_2$ были замечены следующие тенденции:

- В большинстве образцов присутствует как фаза Cr_2O_3 , так и фаза SnO_2
- И при использовании трисоксалата хрома, и при использовании бихромата аммония параметры решетки SnO_2 имеют тенденцию к увеличению, что говорит о внедрении в него атомов хрома.
- В случае использования бихромата в качестве прекурсора параметры имеют меньшее отклонение от линии, аппроксимирующей полученные результаты по методу наименьших квадратов, поэтому можно считать, что бихромат в качестве прекурсора лучше, так как обеспечивает наибольшую гомогенизацию смеси оксидов. Результаты приведены на графиках

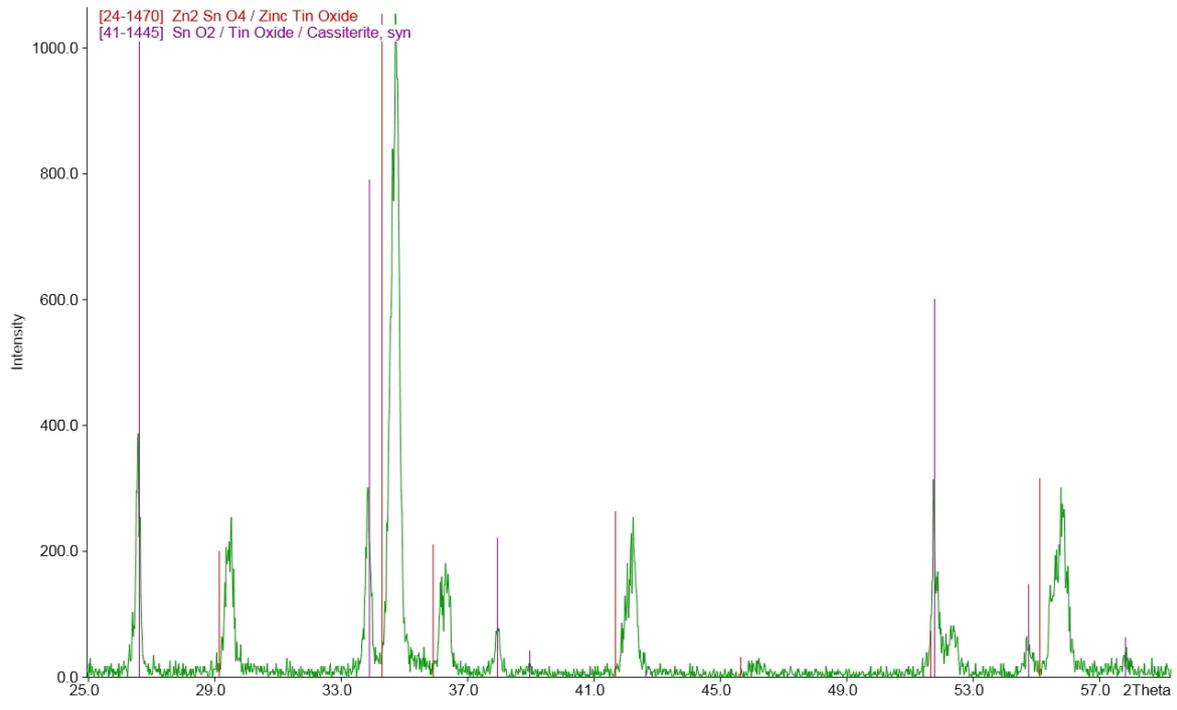


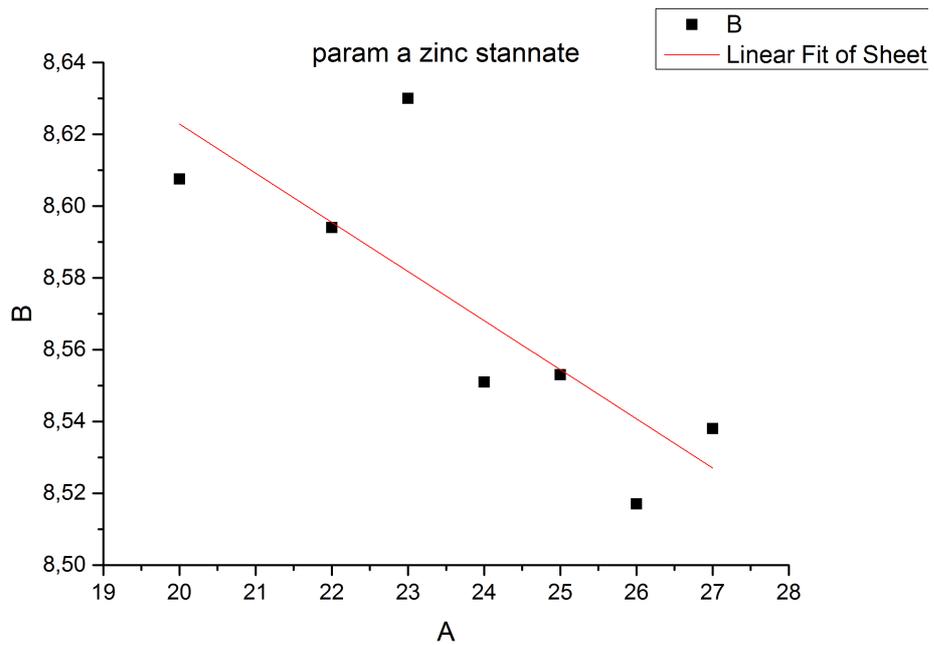
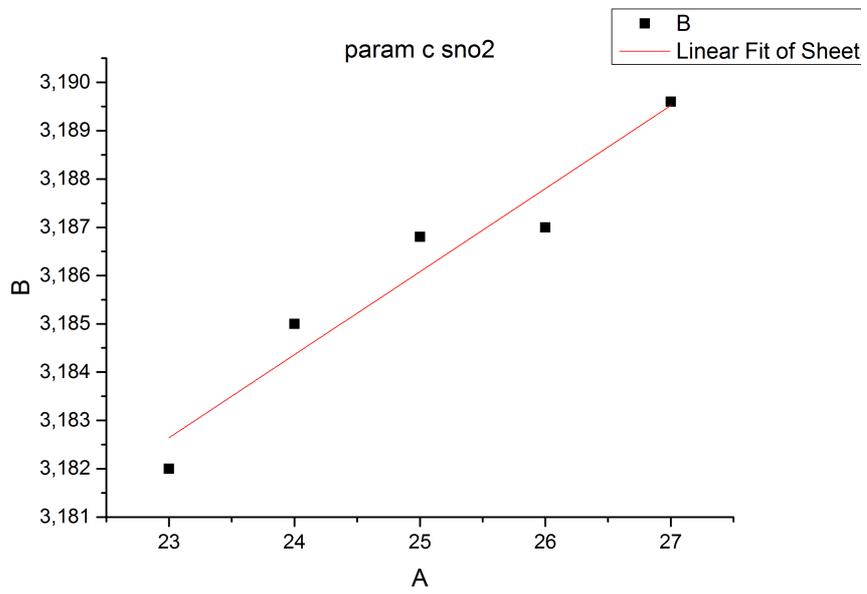
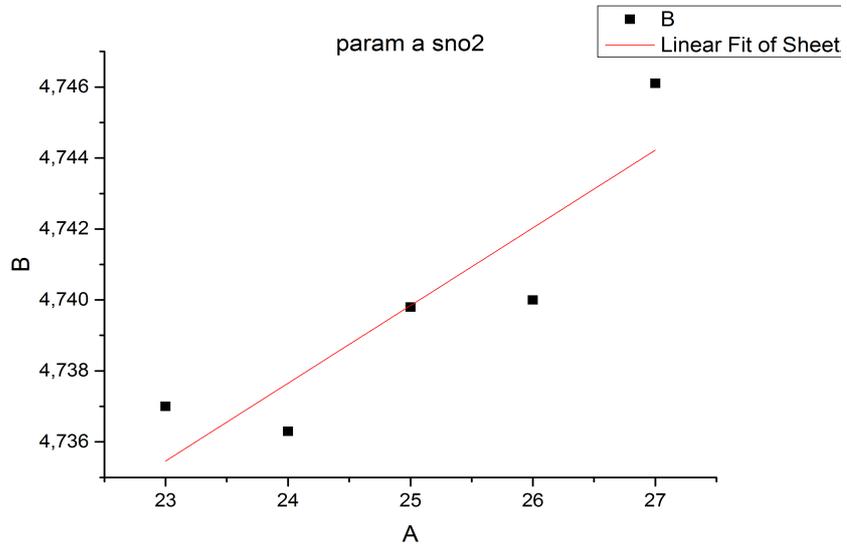
При обработке рентгенограмм шпинелей состава $Zn_{2-x}Cr_xSnO_{4+0,5x}$ были выявлены следующие характерные особенности фазового состава:

- При $x=0,1 \dots 0,3$ наблюдается 2 фазы: фаза Zn_2SnO_4 с пиками, сильно смещенными относительно пиков карточки, и фаза ZnO , изменение параметров решетки которой сложно посчитать из-за низкого ее содержания в системе.

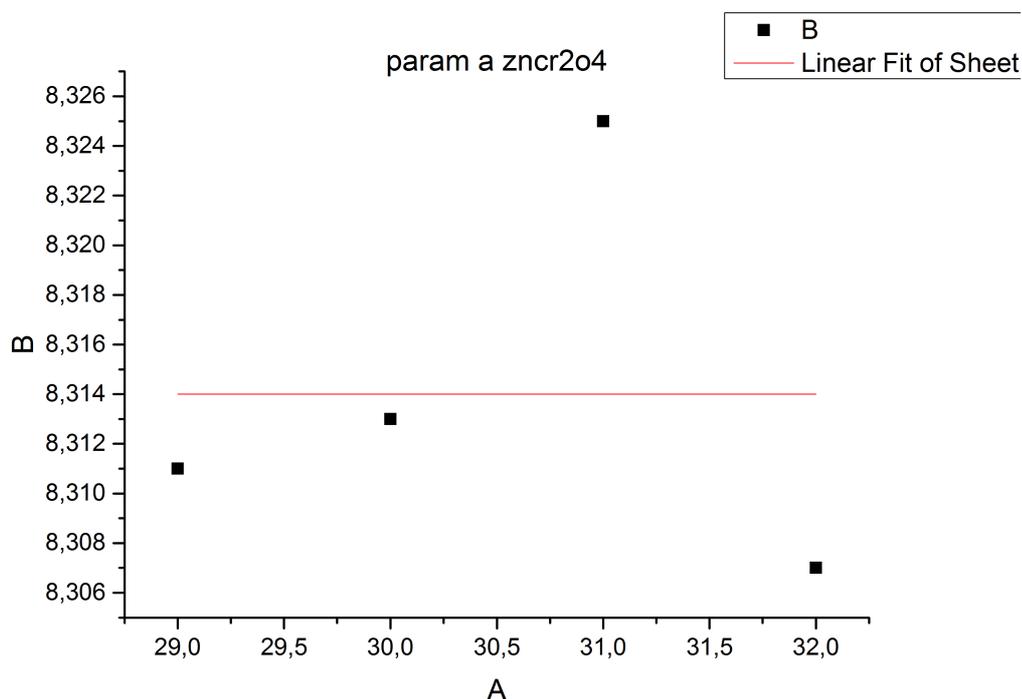


- Начиная с $x=0,4$ и далее фаза ZnO исчезает, но зато появляется фаза SnO₂, которая совместно с фазой Zn₂SnO₄ изменяет свои параметры в зависимости от концентрации Cr₂O₃.



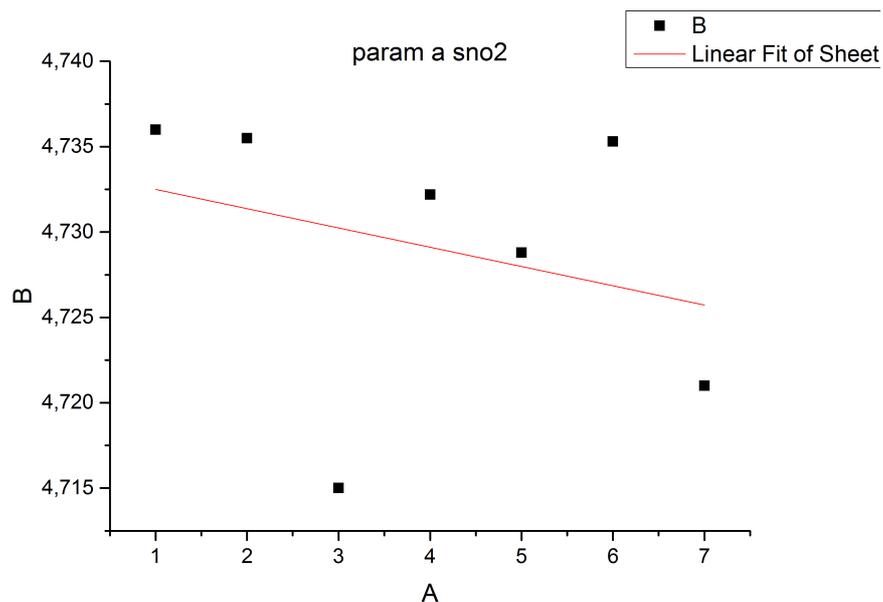


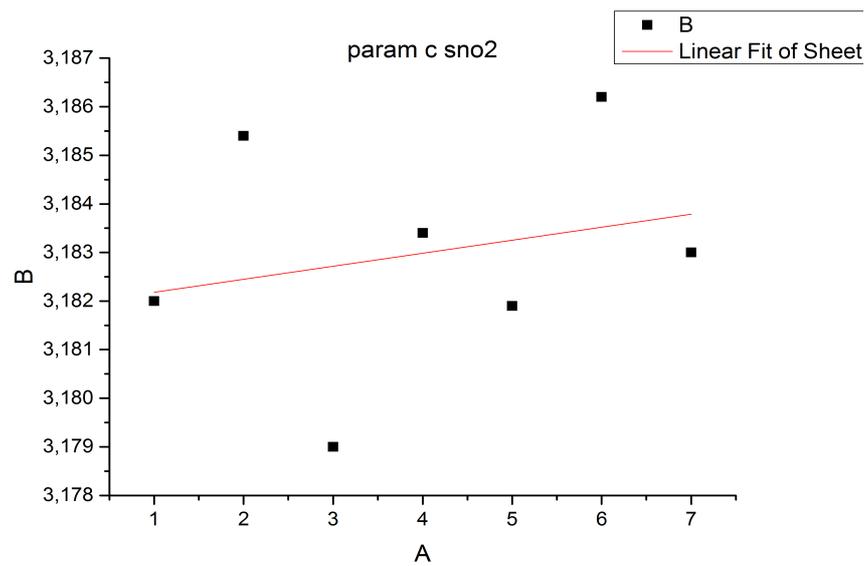
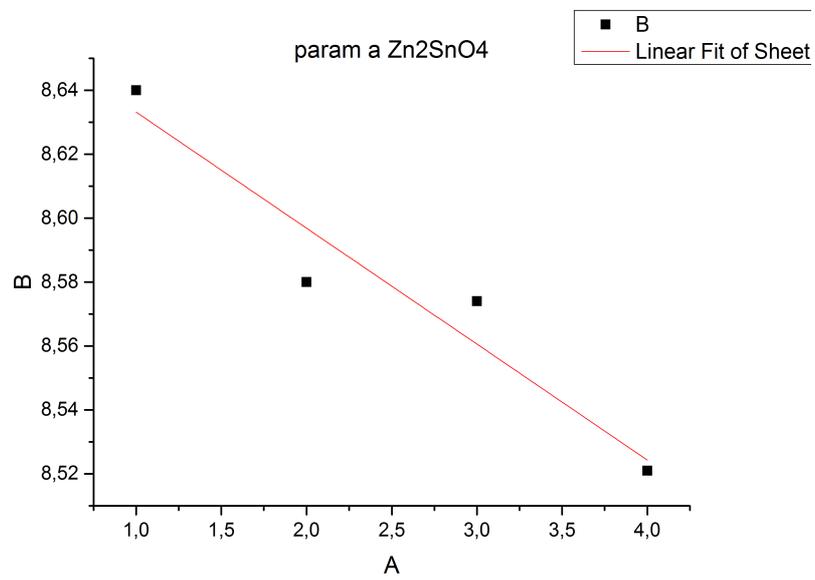
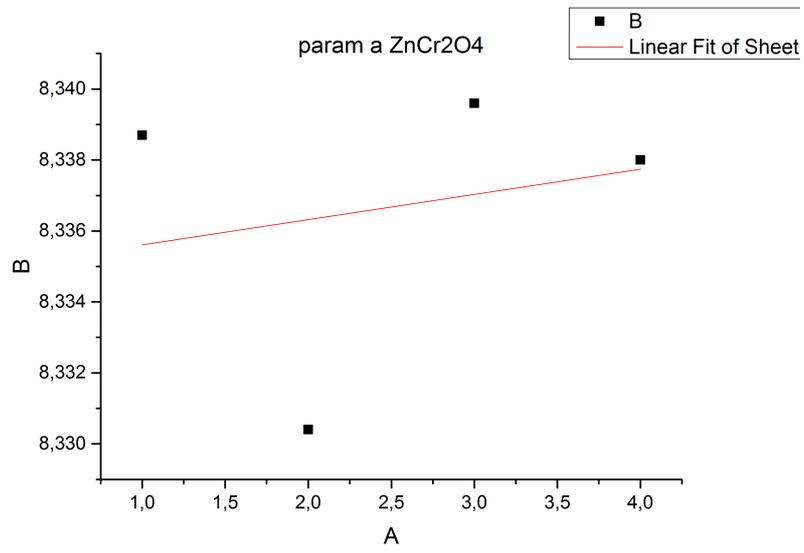
При исследовании бинарной системы $\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ была обнаружена ранее не полученная фаза ZnCr_2O_4 . При линейной аппроксимации результатов получается, что параметр решетки этой шпинели не меняется в зависимости от Cr_2O_3



Шпинели состава $\text{Zn}_2\text{Cr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{4-0,5x}$ ведут себя следующим образом:

- При $x=0,1$ в системе присутствует фаза ZnO и замещенного Zn_2SnO_4
- При $x=0,2..0,4$ система состоит из фазы допированного SnO_2 и замещенного Zn_2SnO_4
 - При $x=0,5...0,9$ состоит из фазы допированного SnO_2 и фазы Zn_2SnO_4





Выводы

- Cr_2O_3 растворяется в SnO_2 , что подтверждается увеличением параметров решетки оксида олова
- Бихромат аммония в качестве прекурсора показал себя лучше, чем трисоксалатохромат аммония
- Оксалат олова оказался безводным по результатам термогравиметрии
- При попытке замещения в шпинели цинка на хром, образовывается замещенная шпинель и избыток оксида олова также допируется хромом
- В бинарной системе Cr_2O_3 – ZnO образуется устойчивая шпинель ZnCr_2O_4
- При попытке заместить олово в Zn_2SnO_4 на хром мы не можем достичь желаемого результата, так как при избытке Zn система связывается в совсем другую шпинель ZnCr_2O_4

Выражаем благодарность нашим руководителям: Жирову Александру Ивановичу, Брылеву Олегу Александровичу, Трусову Льву Артемовичу, Григорьевой Анастасии Вадимовне; сотрудникам практикума: Береговой Галине Давыдовне, Смирнову Евгению Васильевичу; за проведение обжига – Дорофееву Сергею Геннадьевичу; за помощь в обработке результатов – Елисеева Артема.

1. Термические методы анализа/ У. Уэндлант, перевод с английского И.С. Шаплыгин/ 1978;
2. Рентгенофазовый анализ / Л.М. Ковба, В.К. Трунов / 1976;
3. Структура и свойства твердых растворов / Д.М. Сивертсен, М.Е. Никольсон / 1964;
4. Справочник химика, том 3;
5. Методическая разработка к практикуму «Начала химического эксперимента» / Д.О. Чаркин, А.И. Баранов, П.С. Бердоносков/ 2007;
6. Практикум по неорганической химии / под редакцией В.П. Зломанова / 1974
7. Химия элементов, том 2 / Н. Гринвуд, А. Эрншо/ 2008;
8. Л. Т. Бугаенко, С. М. Рябых, А. Л. Бугаенко. Почти полная система средних ионных кристаллографических радиусов и ее использование для определения потенциалов ионизации. Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2008 Т 49. №6.
9. A Theoretical Study on the Pressure-Induced Phase Transitions in the Inverse Spinel Structure Zn_2SnO_4 L. Gracia, A. Beltran, and J. Andres
10. Рентгеновская дифрактометрия поликристаллов / Шустов Д.Б., Байдакова М.В., Вальковский Г.А., Яговкина М.А. / 2011