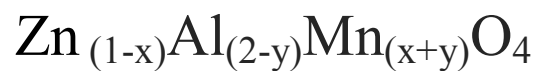


МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В.ЛОМОНОСОВА.

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

Отчёт по десятинедельному практикуму:
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ШПИНЕЛЕЙ СОСТАВА



Выполняли студенты 1го курса:

Ф.Я. Акбар
М.А. Теплоногова

Руководители:

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

Москва 2015

Содержание

Введение	3
1. Обзор литературы	3
1.1 Свойства оксидов марганца	3
1.2 Свойства оксида алюминия	5
1.3 Свойства оксида цинка.....	5
1.4 Твердые растворы.....	6
1.5 Шпинели	7
1.6 Закон Вегарда	7
2. Экспериментальная часть	8
2.1 Синтез прекурсора (цинкаммонийного шенита)	8
2.2 Метод прямого спекания.....	10
2.3 Метод гидрокарбонатного осаждения.....	12
3. Результаты практикума.....	14
4. Анализ результатов.....	15
4.1.1 Анализ РФА образцов, полученных методом прямого спекания.....	15
4.1.2 Закон Вегарда	22
5. Фотоотчёт	24
6. Выводы	27
7. Благодарности	28
8. Список литературы	28

Введение

Цели работы:

1. Получить навыки работы с лабораторным оборудованием;
2. Научиться обрабатывать данные РФА;
3. Освоить приложение WinXrow.

Задачи работы:

1. Найти лучший метод синтеза для получения твердых растворов состава $Zn_{(1-x)}Al_{(2-y)}Mn_{(x+y)}O_4$ (где $0 \leq x \leq 0,5$, $0 \leq y \leq 0,4$);
2. Исследование кристаллической решетки полученных образцов методом рентгенофазового анализа (РФА).

В ходе практикума была проведена работа со шпинелью состава $ZnAl_2O_4$, в которой часть атомов цинка и алюминия замещали на атомы марганца.

1 Обзор литературы

1.1 Свойства оксидов марганца

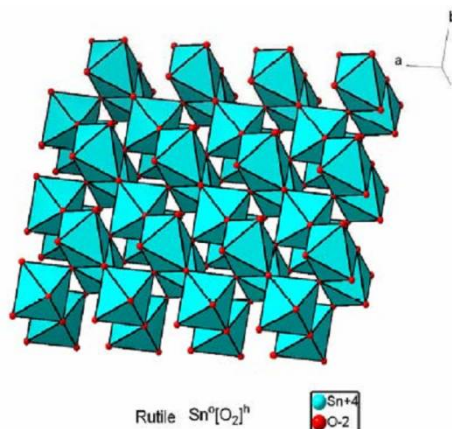


Рис. 1. Структура рутила.

MnO_2 – черные или коричнево-черные кристаллы, имеющие тетрагональную структуру рутила. Параметры решетки: $a = 4,4041$ нм, $c = 2,8765$ нм. Единственная стехиометрическая форма – это β - MnO_2 (пирролюзит), однако даже здесь возможны вариации состава от $MnO_{1,93}$ до $MnO_{2,0}$. β - MnO_2 можно получить либо окислением соединений марганца (II) перманганатом калия в нейтрально или слабокислой среде, либо осторожным (ниже $500^\circ C$) прокаливанием на воздухе нитрата марганца (II).

Mn_3O_4 – гаусманит, минерал черного цвета. Он образуется при нагревании любого оксида марганца до температуры 1000°C на воздухе. Гаусманит имеет структуру шпинели и поэтому описывается формулой $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_4$, где Mn^{II} и Mn^{III} занимают соответственно тетраэдрические и октаэдрические позиции в кубической плотнейшей упаковке оксид-ионов. Проявляется, однако, тетрагональное искажение, обусловленное эффектом Яна-Теллера для Mn^{III} . Параметры решетки: $a = 9.5564$ нм, $b = 9.7996$ нм, $c = 3.024$ нм.

Родственная структура, но с меньшим числом занятых позиций катионов, обнаружена у черного $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$, который можно получить окислением на воздухе и последующей дегидратацией гидроксида, осажденного из водных растворов Mn^{II} . $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ имеет структуру дефектной шпинели с высокой концентрацией катионных вакансий. Если MnO_2 подвергнуть нагреву до более низкой температуры, чем необходимо для получения Mn_3O_4 (например, до 800°C), то образуется более устойчивая α -форма Mn_2O_3 , структура которой включает атом Mn с КЧ=6, но с двумя более длинными по сравнению с остальными четырьмя связями Mn-O.

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. Способность к потере или присоединению кислорода в определенных температурных интервалах и средах с соответствующим этому изменением степени окисления ионов марганца обусловлена спецификой поведения марганецсодержащих смешанных оксидов. Ионы Mn^{2+} начинают внедряться в решетку Al_2O_3 при 300°C , но это внедрение заканчивается уже при более высоких температурах. Также происходит химическая сшивка с окисью алюминия прочными связями Al—O—Mn. Следствием этого является расслоение марганецсодержащих твердых растворов со структурой шпинели с формированием наноструктурированных состояний, в том числе за счет выделения наночастиц $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ [5,6].

1.2 Свойства оксида алюминия

Оксид алюминия (старое название – «глинозём») имеет несколько кристаллических модификаций. Наиболее важной из них является $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд).

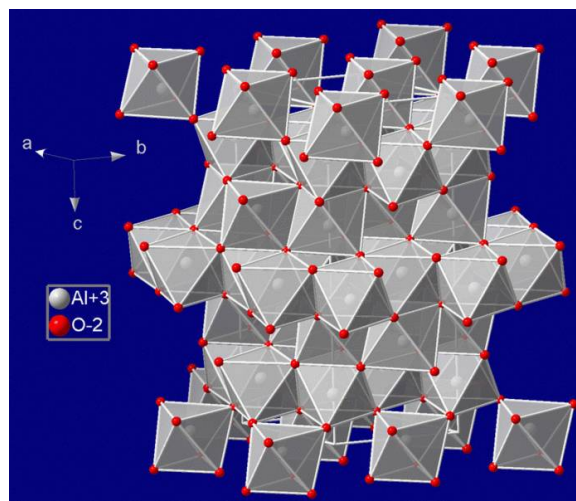


Рис. 2. Структура корунда.

Структура корунда представляет собой гексагональную плотнейшую упаковку ионов O^{2-} , в которой $2/3$ октаэдрических пустот заняты ионами Al^{3+} . Октаэдрические фрагменты AlO_6 в корунде соединены друг с другом по вершинам, рёбрам и граням. Однако окружение иона O^{2-} в корунде четырьмя ионами Al^{3+} близко к правильному тетраэдрическому. Из-за наличия общих граней у спаренных октаэдров AlO_6 имеется 2 типа расстояний $Al-O$ (1,86 и 1,97 Å).

1.3 Свойства оксида цинка

ZnO – Прозрачные кристаллы со структурой типа вюрцита, имеющие гексагональную сингонию.

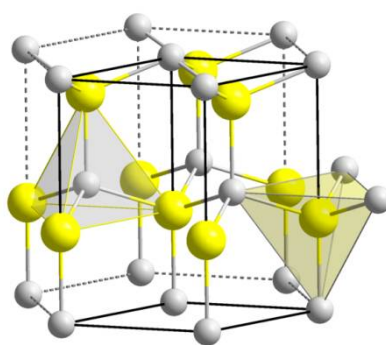


Рис. 3. Структура оксида цинка.

Параметры решетки: $a = 0,32495$ нм, $c = 0,52069$ нм, $z = 2$ нм. При нагревании окраска кристаллов меняется на желтую в результате удаления кислорода из кристаллической решетки и образования нестехиометрической фазы. Оксид цинка амфотерен, растворяется в кислотах с образованием солей цинка и в щелочах с образованием цинкатов. Его, как правило, получают, сжигая

на воздухе пары цинка, образующихся при плавке руды, или, если необходим более чистый и белый продукт, производят сжиганием паров, полученных из предварительно очищенного цинка.

1.4 Твердые растворы

Твердыми растворами называют фазы переменного состава, в которых один из компонентов сохраняет свою кристаллическую решетку, а атомы других компонентов располагаются в решетке первого компонента (растворителя), изменяя ее размеры.

Различают ряды твердых растворов двух типов:

1) твердые растворы замещения (растворенные атомы или ионы замещают атомы или ионы того же заряда в принадлежащих им позициях исходной структуры);

2) твердые растворы внедрения (растворенные частицы занимают позиции, вакантные в исходной структуре, не вытесняя при этом атомов или ионов исходной структуры).

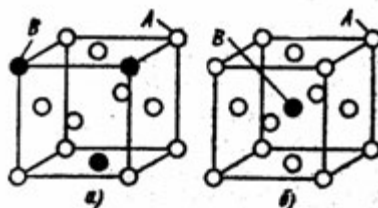


Рис. 4. Твердые растворы: а) - замещения, б) - внедрения.

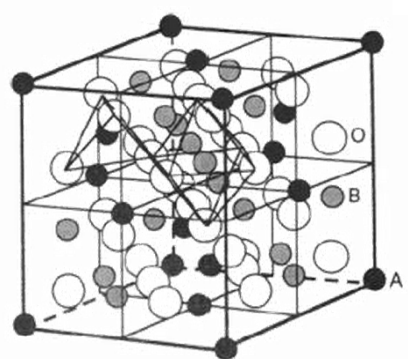
Для образования твердых растворов замещения компоненты должны удовлетворять нескольким требованиям. Ионы, замещающие друг друга, должны обладать одинаковым зарядом и быть достаточно близкими по размерам. По многочисленным экспериментальным данным было установлено, что для образования протяженной области твердых растворов замещения относительная разность атомных радиусов металлов не должна превышать 15%.

1.5 Шпинели

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

Элементарная ячейка содержит 32 аниона кислорода, которые образуют плотнейшую кубическую упаковку с 64 тетраэдрическими (катионами занято 8) и 32 октаэдрическими (катионами занято 16) пустотами. В структуре а)

нормальной шпинели 8 тетраэдров занято катионами A^{2+} , 16 октаэдров - катионами B^{3+} ; б) обращенной шпинели 8 тетраэдров занято катионами B^{3+} , 16 октаэдров - 8 B^{3+} и 8 A^{2+} , причем катионы B^{3+} и A^{2+} в октаэдрических пустотах могут распределяться как статистически, так упорядоченно.



- анионы O^{2-}
- катионы A^{2+} в тетраэдрических позициях
- катионы B^{3+} в октаэдрических позициях

Рис. 5. Структура шпинели.

1.6 Закон Вегарда

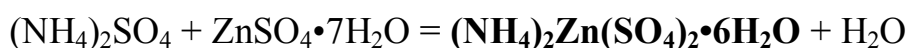
— Это аппроксимированное эмпирическое правило, которое гласит, что существует линейная зависимость при постоянной температуре между свойствами кристаллической решётки сплава и концентрацией отдельных его элементов.

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

2 Экспериментальная часть

2.1 Синтез прекурсора: цинкаммонийный шенит

В основе синтеза цинкаммонийного шенита лежит следующая химическая реакция получения вещества:



Необходимые справочные и расчетные данные для проведения синтеза и экспериментальной обработки результатов:

1 Растворимость реагирующих и получаемого веществ при определенных температурах представлены в таблице 2.1.1

Таблица 2.1.1

Растворимость (в г, на 100 г воды)			
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	ZnSO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$
0°C	70,1	41,8	7,0
20°C	75,4	54,1	12,5
60°C	87,4		

2 Молярные массы веществ, участвующих в химической реакции:

$$M((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 401 \text{ г/моль};$$

$$M((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2) = 293 \text{ г};$$

$$M((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 132 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 287 \text{ г/моль} - \text{насыщенный раствор при } 20^\circ\text{C};$$

$$M(\text{ZnSO}_4) = 161 \text{ г/моль}.$$

Схема синтеза:

1. Исходя из показателей растворимости (Справочник химика III том) при 60°C, растворяли исходные вещества в необходимом количестве нагретой до определенной температуры воды.

Теоретические расчеты масс навесок реагирующих и получаемого веществ, участвующих в реакции:

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 163,50 \text{ г} - \text{масса шенита}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2) = 119,47 \text{ г} - \text{вспомогательный расчет без воды}$$

$$m(\text{ZnSO}_4) = 163,5 \cdot \frac{M(\text{ZnSO}_4)}{M((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})} = 65,64 \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 163,5 * \frac{M((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)}{M((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})} = 53,82 \text{ г}$$

$$m_{\text{нас. р-ра (20}^\circ\text{C)}} (\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 65,64 * \frac{100+54,1}{54,1} = 186,97 \text{ г}$$

$$m_{\text{нас. р-ра (60}^\circ\text{C)}} ((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 53,82 * \frac{100+87,4}{87,4} = 115,40 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 65,64 * \frac{100}{54,1} + 53,82 * \frac{100}{87,4} = 121,33 + 61,58 = 182,91 \text{ г}$$

2. Раствор помещали в кристаллизатор и перемешивали. При этом выпадал белый осадок $((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$;

Расчет массы части шенита, растворившейся при 0°C :

$m_{\text{р-сь}(0^\circ\text{C})}((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2) = (182,91 - x) * \frac{7,0}{100} = 12,80 - 0,07x \text{ г}$, где x - масса воды, вошедшей в структуру выпавшего осадок шенита $\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Масса части, выпавшей в осадок при 0°C :

$$m_{\text{вып.}(0^\circ\text{C})}((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = (65,64 * \frac{100 - 41,8}{41,8} + 53,82 * \frac{100 - 70,1}{70,1}) * \frac{m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})}{m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2)} = 114,35 * 1,37 = 156,66 \text{ г}$$

$$\text{Отсюда следует, что } x = \frac{12,80 - (163,50 - 156,66)}{0,07} = 85,14 \text{ г}$$

3. Проводили фильтрование на стеклянном фильтре, осадок сушили, взвешивали.

$$m_{\text{практ.}}((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 126,85 \text{ г}$$

4. Рассчитывали выход вещества в результате реакции.

Для реакции получения цинкаммонийного шенита он составил 80,97% (126,85 г из 156,66 г теоретических).

На основании того, что при прокаливании оксалатов образуются СО и низшие оксиды, часть из которых (например, MnO) способны энергично окисляться на воздухе (пирофорны), метод соосаждения оксалатов в данной работе не предусматривался.

2.2 Метод прямого спекания

Прекурсоры: алюмоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, цинкаммонийный шенит $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и кристаллогидрат сульфата марганца $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;

Результаты расчётов представлены в таблицах 2.1 и 2.2:

Таблица 2.2.1

Формула шпинели	$\text{Zn}_{0,9}\text{Al}_{1,9}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_4$ синтез 1	ZnAl_2O_4 синтез 1	$\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{1,9}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_4$ синтез 1	$\text{Zn}_{0,9}\text{Al}_{1,9}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_4$ синтез 2	ZnAl_2O_4 синтез 2
№ п/п	1а	2а	3а	1б	2б
Теоретич. выход, г	0,2	0,2	0,3	0,5	0,5
Молярная масса шпинели, г/моль	185,08	183,33	184,04	185,08	183,33
Кол-во шпинели, моль	0,0010806	0,0010909	0,0016301	0,0027015	0,0027273
Кол-во Zn (шенита)*, моль	0,0009725	0,0010909	0,0013041	0,0024312	0,0027273
Кол-во Al (квасцов)**, моль	0,0020531	0,0021818	0,00309715	0,00513292	0,0054546
Кол-во Mn (MnSO_4)***, моль	0,0002161	0	0,000489	0,000540	0
Масса шенита, г	0,39	0,44	0,52	0,98	1,10
Масса квасцов, г	0,93	0,99	1,40	2,33	2,47
Масса $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, г	0,05	0	0,12	0,13	0

Таблица 2.2.2

Формула шпинели	$\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{1,9}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_4$ синтез 2	$\text{Zn}_{0,6}\text{Al}_{1,9}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4$	$\text{Zn}_{0,5}\text{Al}_{1,9}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_4$	$\text{Zn}_{0,9}\text{Al}_{1,6}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4$	$\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{1,8}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_4$
№ п/п	3б	4	5	6	7
Теорит. выход, г	0,5	1	1	1	1
Молярная масса шпинели, г/моль	184,04	181,95	180,91	193,47	186,84
Кол-во шпинели, моль	0,0027168	0,0054960	0,0055276	0,0051688	0,0053522
Кол-во Zn (шенита), моль	0,0021734	0,0032976	0,002764	0,0046519	0,0042818
Кол-во Al (квасцов), моль	0,0051619	0,0104424	0,0105024	0,0082701	0,0096339
Кол-во Mn (MnSO_4)***, моль	0,0008150	0,002748	0,0033166	0,002584	0,0021409
Масса шенита, г	0,87	1,32	1,11	1,87	1,72
Масса квасцов, г	2,34	4,73	4,76	3,75	4,37
Масса $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, г	0,20	0,66	0,80	0,62	0,52

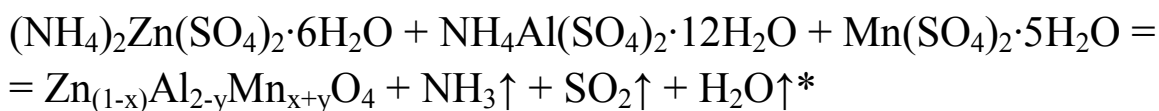
- * шенит — $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, молярная масса — 401,51 г/моль
 ** квасцы — $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, молярная масса — 453,11 г/моль
 *** сульфат марганца — $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, молярная масса — 241 г/моль

Схема синтеза:

1. Смесь навесок прекурсоров перетиралась в ступке и отжигалась в фарфоровом тигле на обычной газовой горелке под тягой до прекращения выделения газов;
2. остывшая смесь взвешивалась, снова перетиралась и отжигалась в алуновом тигле на воздуходувной горелке под тягой до прекращения выделения газов;
3. остывшая смесь снова взвешивалась, перетиралась и отжигалась в алуновом тигле в муфельной печи 2 часа при температуре либо 900°C , либо 1200°C .
4. Получившаяся шпинель взвешивалась, перетиралась и отдавалась на РФА.

Образцы 1а, 2а и 3а отжигались при температуре 1200°C ; образцы 1б, 2б и 3б отжигались при 900°C ; образцы 4, 5, 6 и 7 перед отжигом в муфельной печи делились пополам и каждая часть отжигалась либо при 1200°C , либо при 900°C .

Схема реакции, происходящей при отжиге и спекании:



*возможны и другие продукты реакции (SO_3 и др.)

2.3 Метод гидрокарбонатного соосаждения

Прекурсоры: алюмоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, цинкаммонийный шенит $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, кристаллогидрат сульфата марганца $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и гидрокарбонат натрия NaHCO_3 .

Результаты расчётов представлены в таблицах в таблицах 2.3.3-2.3.4.

Таблица 2.3.3

Формула шпинели	$\text{Zn}_{0,9}\text{Al}_{1,9}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_4$	ZnAl_2O_4	$\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{1,9}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_4$	$\text{Zn}_{0,6}\text{Al}_{1,9}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4$
№ п/п	1	2	3	4
Теоретич. выход, г	1	1	1	1
Молярная масса шпинели, г/моль	185,08	183,33	184,04	181,95
Кол-во шпинели, моль	0,0054031	0,0054546	0,0054336	0,0054960
Кол-во Zn (шенита)*, моль	0,0048628	0,0054546	0,0043469	0,0032976
Кол-во Al (квасцов)**, моль	0,0102659	0,0109092	0,0103238	0,0104424
Кол-во Mn (MnSO_4)***, моль	0,0010806	0	0,0016301	0,002748
Масса шенита, г	1,95	2,19	1,75	1,32
Масса квасцов, г	4,65	4,94	4,68	4,73
Масса $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, г	0,26	0	0,39	0,66
Масса NaHCO_3 , г	5,27	5,50	5,20	5,08

Таблица 2.3.4

Формула шпинели	$\text{Zn}_{0,5}\text{Al}_{1,9}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_4$	$\text{Zn}_{0,9}\text{Al}_{1,6}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4$	$\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{1,8}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_4$
№ п/п	5	6	7
Теорит. выход, г	1	1	1
Молярная масса шпинели, г/моль	180,91	193,47	186,84
Кол-во шпинели, моль	0,005528	0,005169	0,0053522
Кол-во Zn (шенита), моль	0,002764	0,004652	0,0042818
Кол-во Al (квасцов), моль	0,0105032	0,0082704	0,0096340
Кол-во Mn (MnSO_4)***, моль	0,0033168	0,0025845	0,0021409
Масса шенита, г	1,11	1,87	1,72
Масса квасцов, г	4,76	3,75	4,37
Масса $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, г	0,80	0,62	0,52
Масса NaHCO_3 , г	5,02	4,78	5,04

Схема синтеза:

1. В стакан (объёмом 700-1000 мл) с кипящей дистиллированной водой постепенно высыпается смесь перетертых прекурсоров при постоянном перемешивании на магнитной мешалке;
2. после растворения порошкообразных прекурсоров раствор нагревали до кипения на газовой горелке;
3. после этого раствор оставляли отстаиваться до осаждения смеси гидроксидов;
4. затем маточный раствор сливали, оставшийся осадок заливали кипящей дистиллированной водой и снова оставляли отстаиваться;
5. небольшое количество маточного раствора отбиралась для пробы на сульфат- и карбонат-ионы (проба проводилась в пробирке с раствором хлорида бария; если выпадал осадок или раствор мутнел, то проба считалась положительной);
6. п.п.4-5 повторялись до получения отрицательной пробы на SO_4^{2-} и CO_3^{2-} ; после этого раствор над осадком сливался, а сам осадок гидроксидов фильтровался на бумажном фильтре;
7. фильтрат так же проверялся на наличие карбонат- и сульфат-ионов; если они присутствовали, то фильтруемый осадок промывался дистиллированной водой;
8. осадок сушился в сушильном шкафу при температуре около 120°C ;
9. полученная сухая смесь взвешивалась, перетиралась в ступке и отжигалась в фарфоровом тигле на обычной газовой горелке до изменения цвета всего порошка с белого на чёрно-коричневый (вероятно, обусловленный образованием каких-либо из оксидов марганца (II,III), (III), (IV) или их смеси);
10. остывший отождённый порошок снова взвешивался, перетирался в фарфоровой ступке, и отжигался в алундовом тигле в муфельной печи 2 часа при температуре либо 900°C , либо 1200°C .
11. Получившаяся шпинель была взвешена и отправлена на РФА.

Уравнения возможных реакций, протекавших при синтезе:

- $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{NaHCO}_3 = 2\text{NH}_3\uparrow + 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{CO}_2\uparrow + \text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow$
- $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 4\text{NaHCO}_3 = \text{NH}_3\uparrow + 13\text{H}_2\text{O} + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{CO}_2\uparrow + \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow$
- $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaHCO}_3 = 5\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{CO}_2\uparrow + \text{Mn}(\text{OH})_2\downarrow$
- $\text{Zn}(\text{OH})_2 = \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$
- $2\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Mn}(\text{OH})_2 = \text{MnO} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MnO} = \text{Zn}_{(1-x)}\text{Al}_{(2-y)}\text{Mn}_{(x+y)}\text{O}_4$.

3 Результаты практикума

Результаты практикума представлены в таблице 2.3.5.

Таблица 2.3.5

Масса после соответствующего отжига, г		Метод прямого спекания	На газовой горелке	На воздушной горелке	В муфельной печи (верхняя ячейка — 1200, нижняя — 900)	Метод гидрокарбонатного соосаждения	После фильтрации и сушки	На газовой горелке	В муфельной печи (верхняя ячейка — 1200, нижняя — 900); (3) — закаленные образцы
Номер шпинели									
1	1a		0,66	0,48	0,22		?	0,51?	0,42
	1б		1,55	0,86	0,51				0,44 ***
2	2a		0,75	0,29	0,18		0,65 +**	1,03	0,46
	2б		1,69	0,82	0,49				0,43
3	3a		1,2	0,47	0,31		1,59 +**	1,07	**
	3б		1,97	0,55	0,44				
4	4a		3,57	2,37	0,62		2,32	1,18	0,99 ***
	4б				0,48				
5	5a		3,27	2,44	0,53		1,75	1,13	0,6
	5б				0,55				**
6	6a		3,82	1,78	0,5		1,58	1,09	*
	6б				0,53				**
7	7a		3,08	1,8	0,53		1,63	0,99	**
	7б				0,52				

* заменена масса невзвешенного образца.

** отжиг/закалка не проводились (данных нет).

*** результат после закалки

Масса потраченного шенита: 22,24 г. Потраченный шенит был с избытком восполнен синтезом данного прекурсора.

4 Анализ результатов

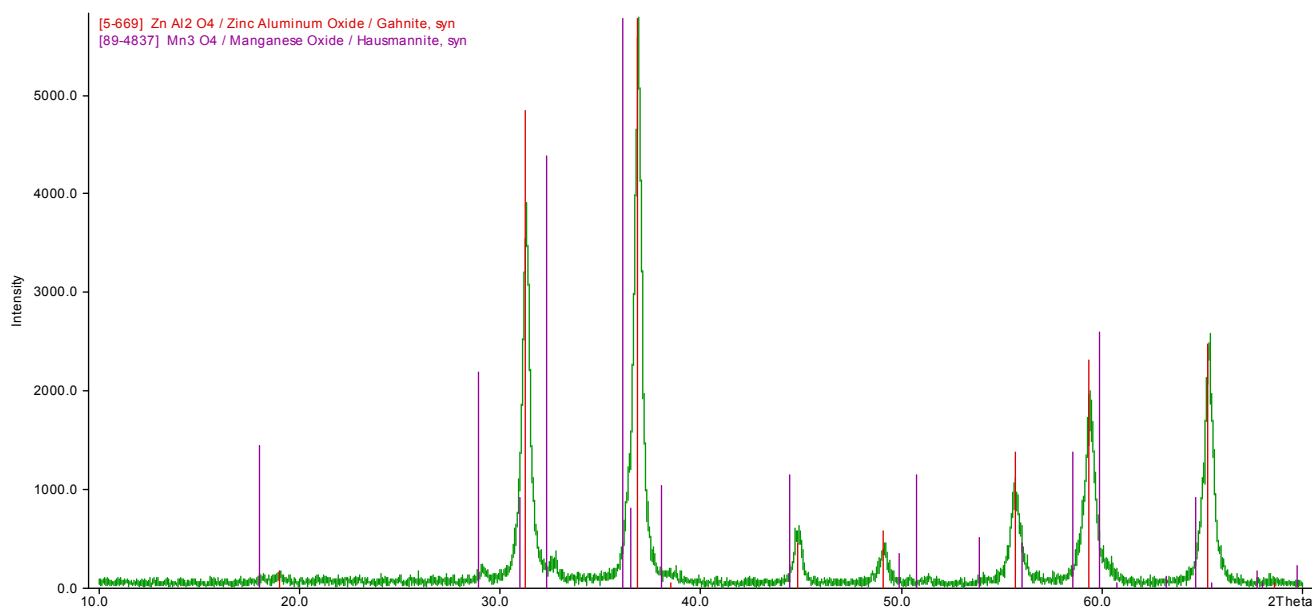
4.1 Анализ данных РФА

При обработке данных РФА использовалась программа WinXPow для определения фазового состава образца и для расчета параметров кристаллической решетки.

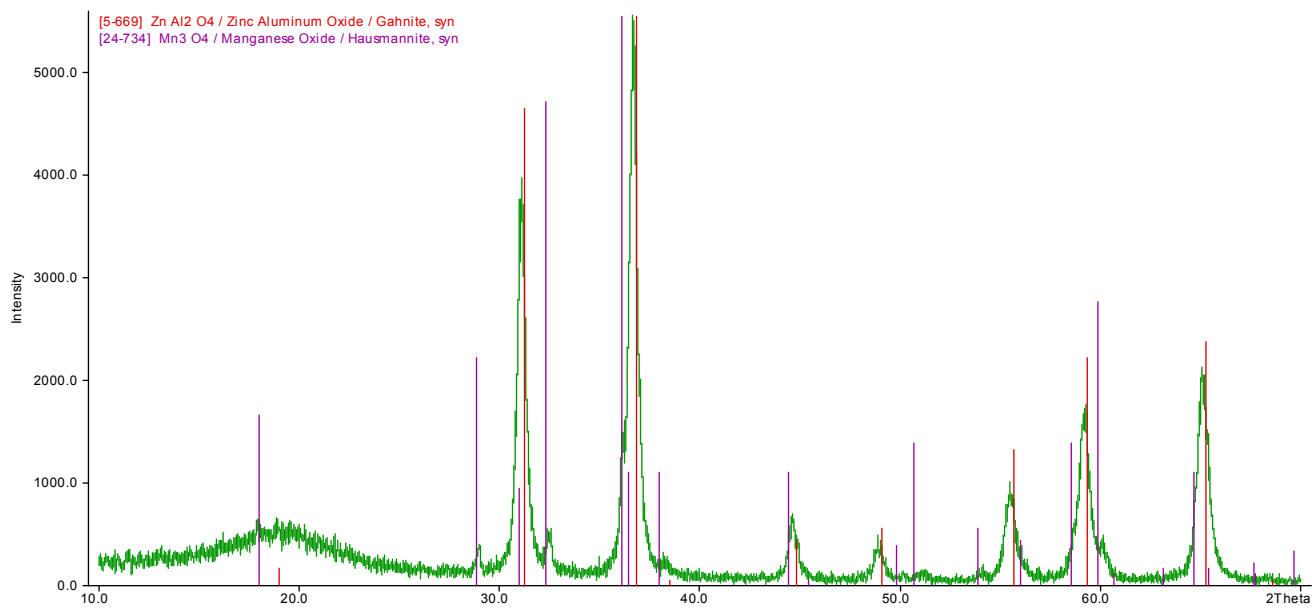
Отжиг при 900°C (Метод прямого спекания)

При температуре отжига 900°C во всех образцах, за исключением ZnAl_2O_4 , присутствует примесь Mn_3O_4 .

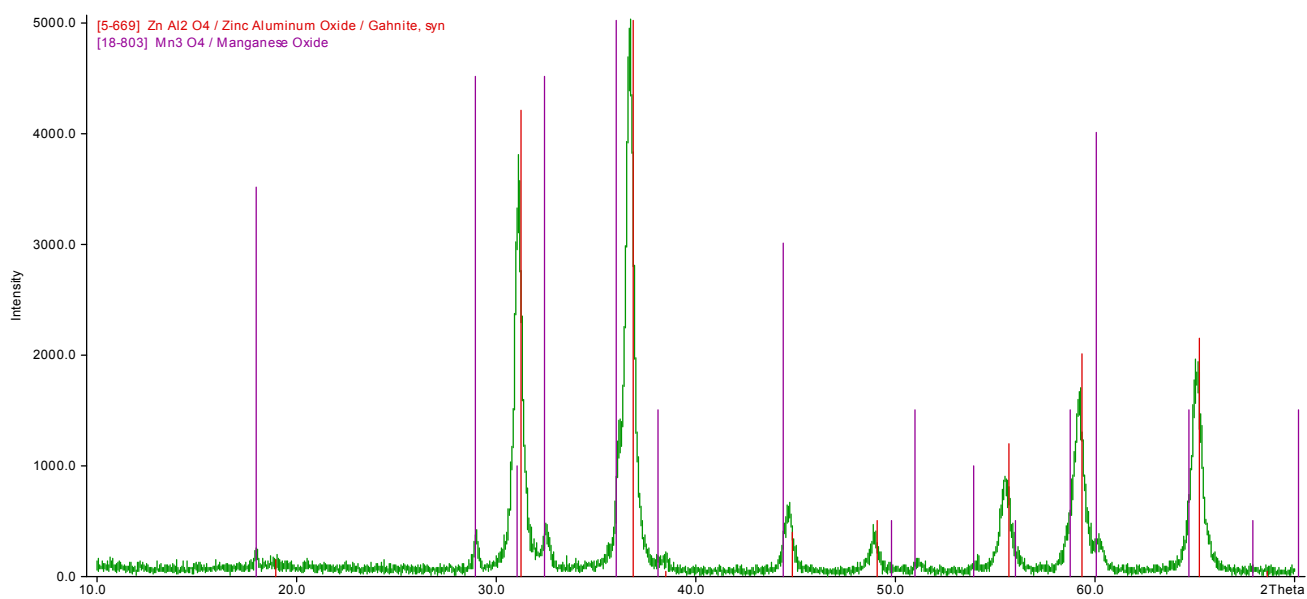
Далее приведены несколько графиков для образцов, отожжённых при 900°C.



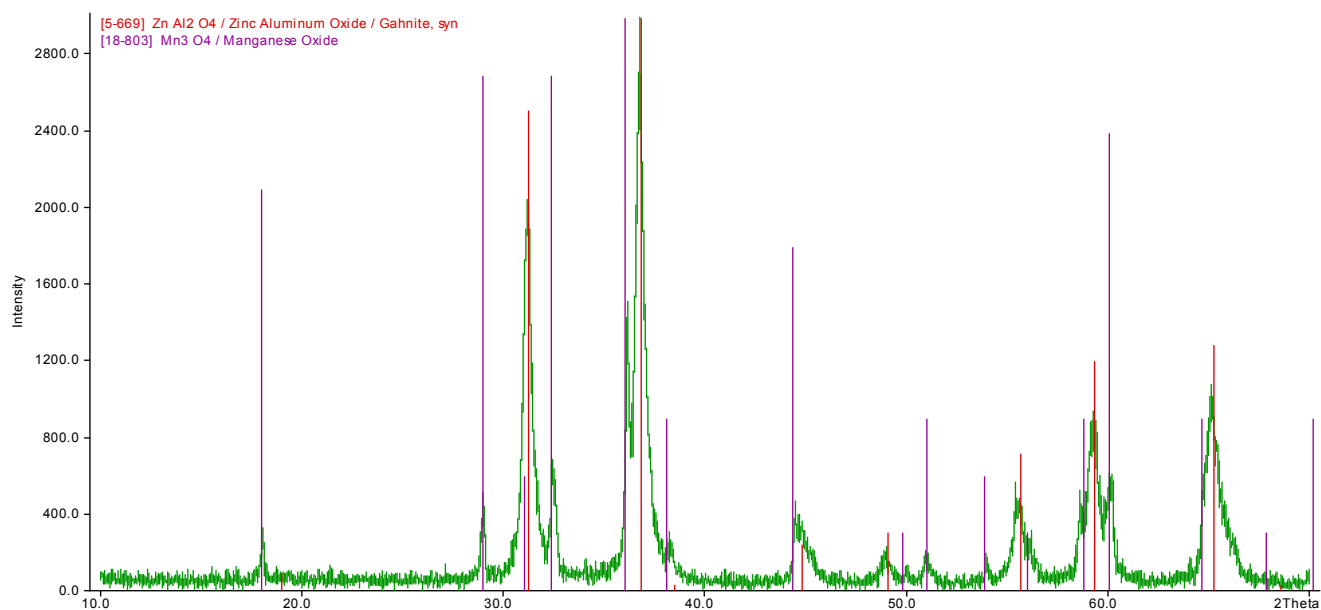
$\text{Zn}_{0.9}\text{Al}_{1.9}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4$ (отжиг при 900°C)



$\text{Zn}_{0.8}\text{Al}_{1.9}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_4$ (отжиг при 900°C)

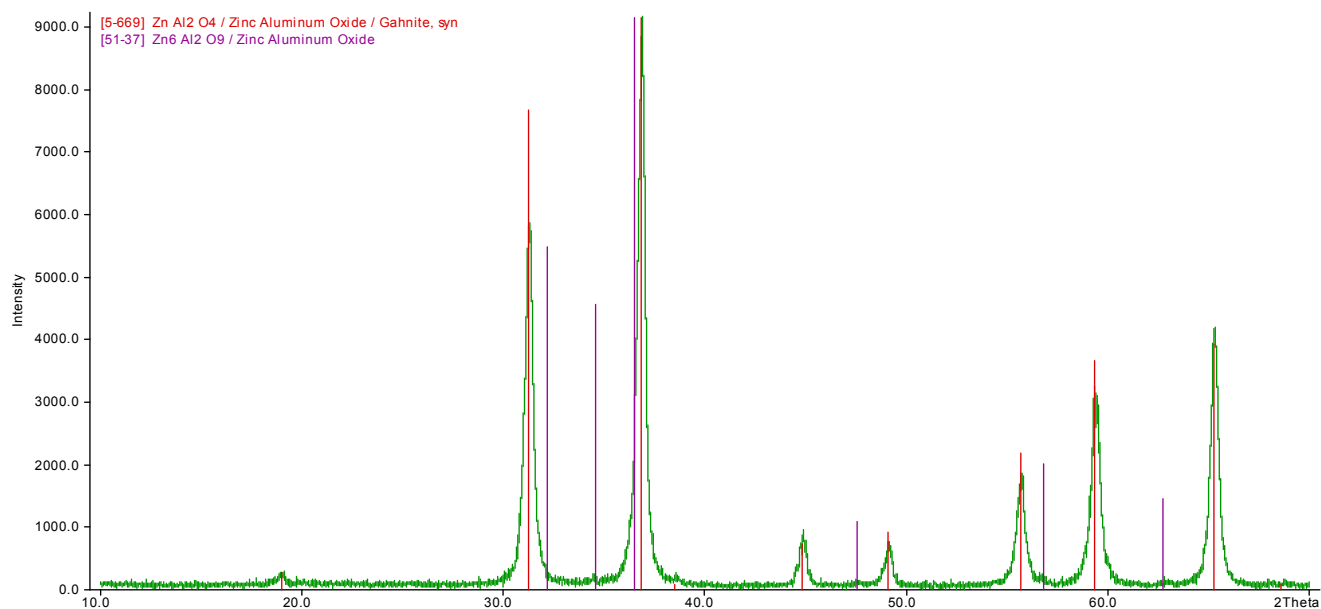


$\text{Zn}_{0.8}\text{Al}_{1.8}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_4$ (отжиг при 900°C)



$\text{Zn}_{0.6}\text{Al}_{1.9}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$ (отжиг при 900°C)

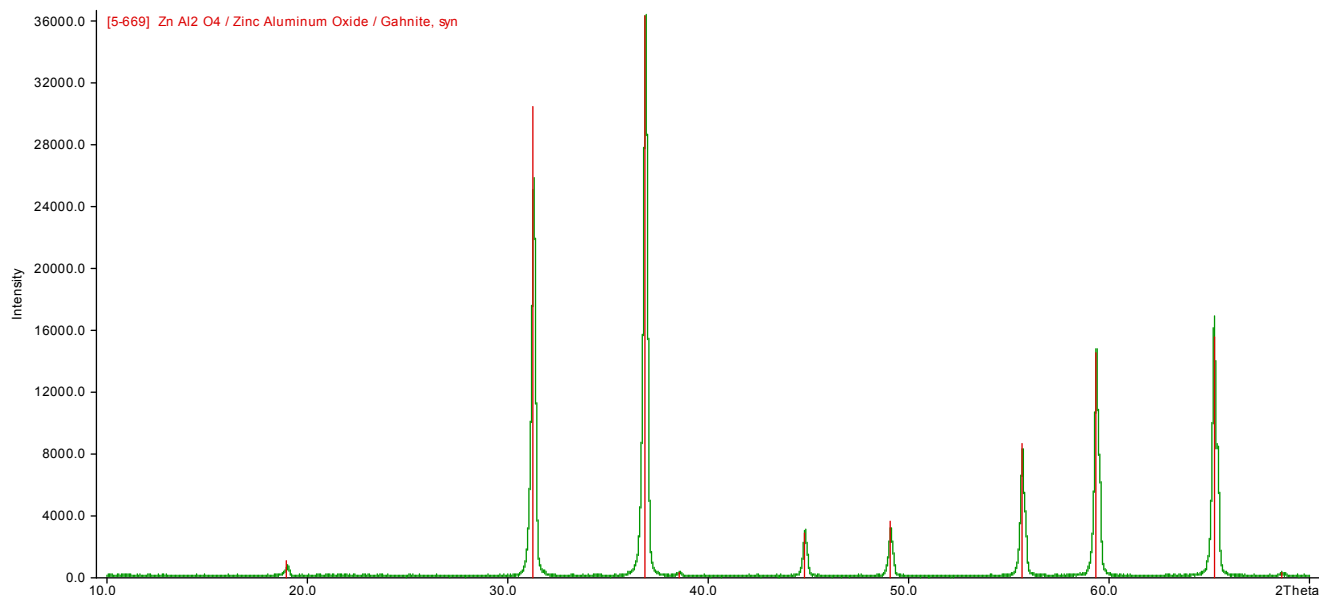
Как показал РФА, при отжиге при 900°C образца состава ZnAl_2O_4 образуется примесь $\text{Zn}_6\text{Al}_2\text{O}_9$.



ZnAl_2O_4 (отжиг при 900°C)

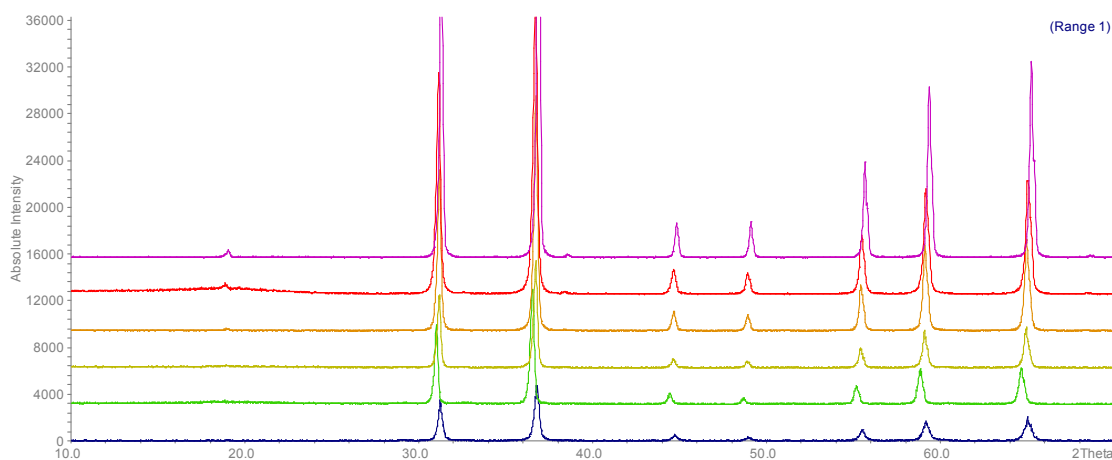
Отжиг при 1200 °C (Метод прямого спекания)

Ниже представлены рентгенограммы образцов, отожжённых при 1200°C. Из всех образцов только в $\text{Zn}_{0,6}\text{Al}_{1,9}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4$ присутствует примесь в виде Mn_2O_3 .



ZnAl_2O_4 (отжиг при 1200°C)

Если сравнить полученный график с образцом, отожженным при 900°C и с образцами, синтезированными методом прямого спекания, можно увидеть, что только при синтезе методом спекания и отжиге при 900°C появилась вторая фаза с другой стехиометрией, а остальные три образца схожи между собой. Из этого можно сделать вывод, что эту шпинель можно получить обоими методами.



ZnAl_2O_4

$\text{Zn}_{0,9}\text{Al}_{1,9}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_4$

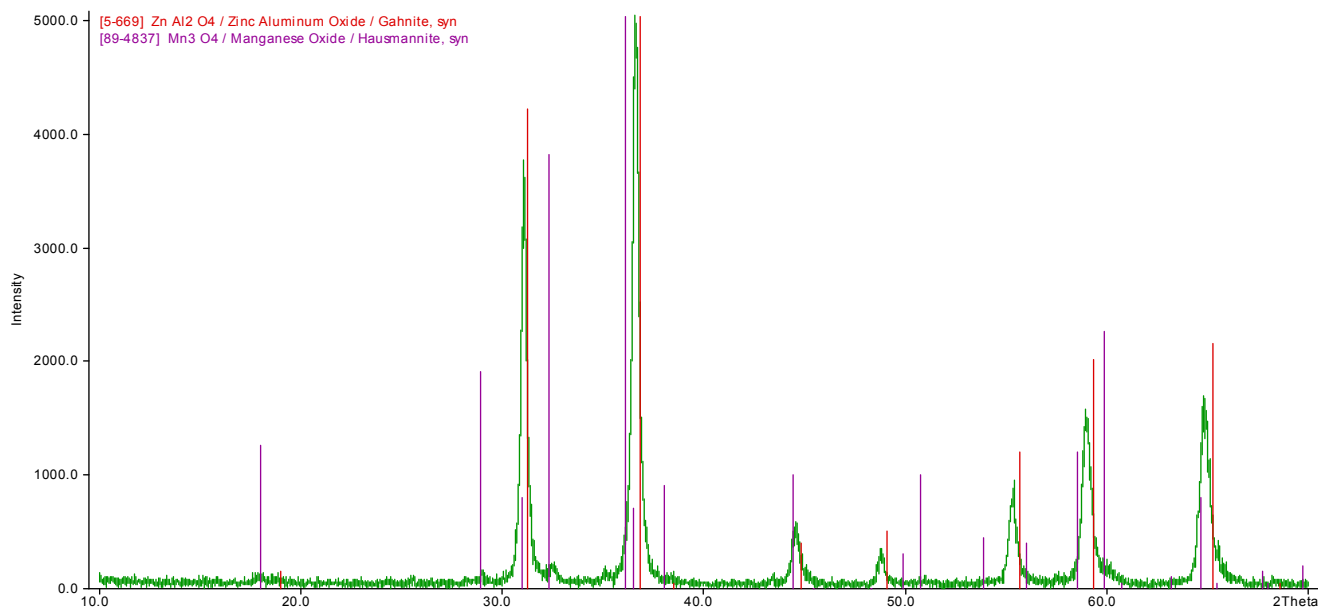
$\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{1,9}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_4$

$\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{1,8}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_4$

$\text{Zn}_{0,9}\text{Al}_{1,6}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4$

$\text{Zn}_{0,5}\text{Al}_{1,9}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_4$

Образцы, не содержащие примеси (Отжиг при 1200°C)



$\text{Zn}_{0.6}\text{Al}_{1.9}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$ (отжиг при 1200°C)

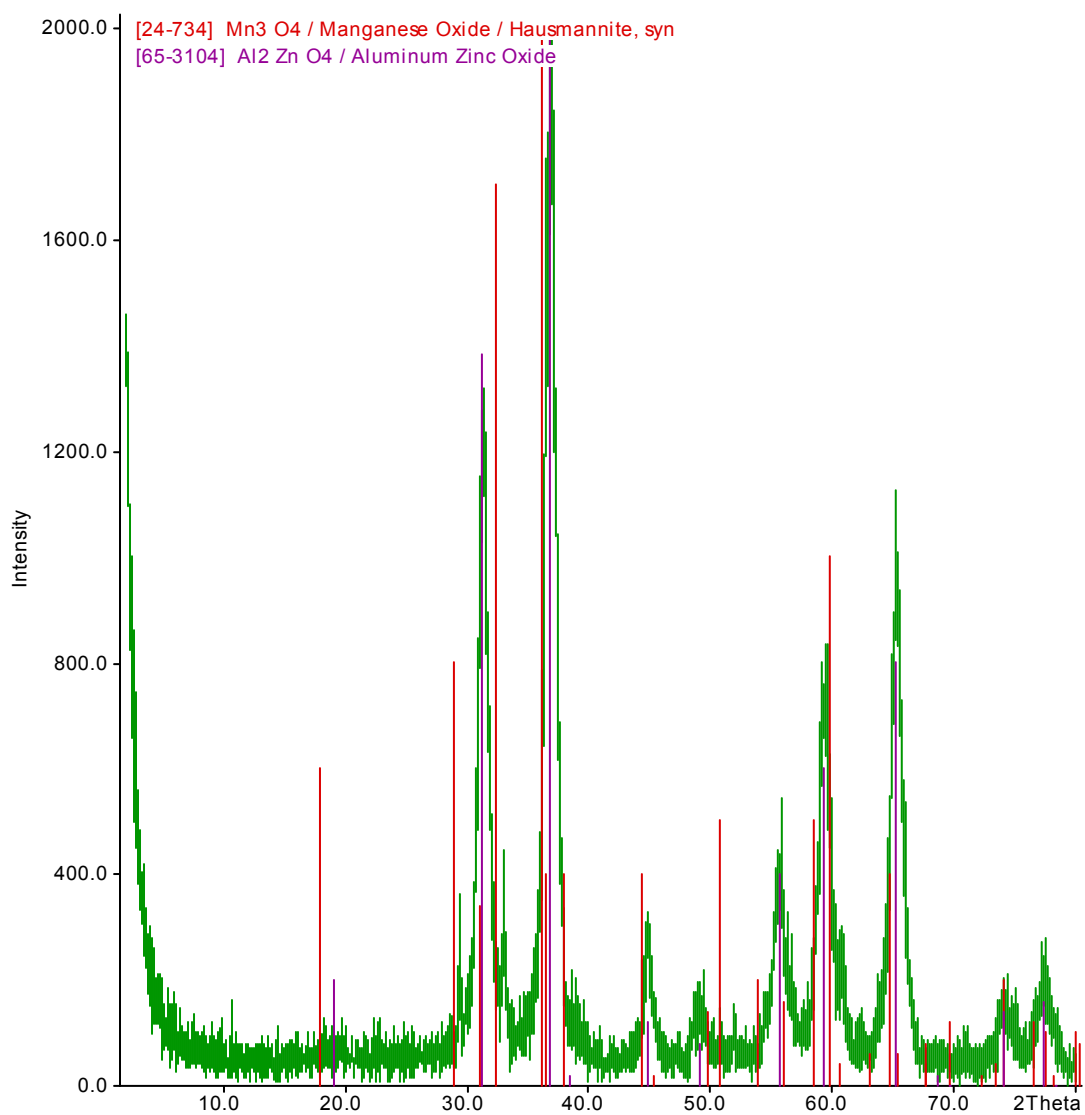
Из графика, полученного для $\text{Zn}_{0.6}\text{Al}_{1.9}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$, можно сделать вывод, что в данном образце присутствует примесь смеси двух оксидов марганца (Mn_2O_3 и MnO).

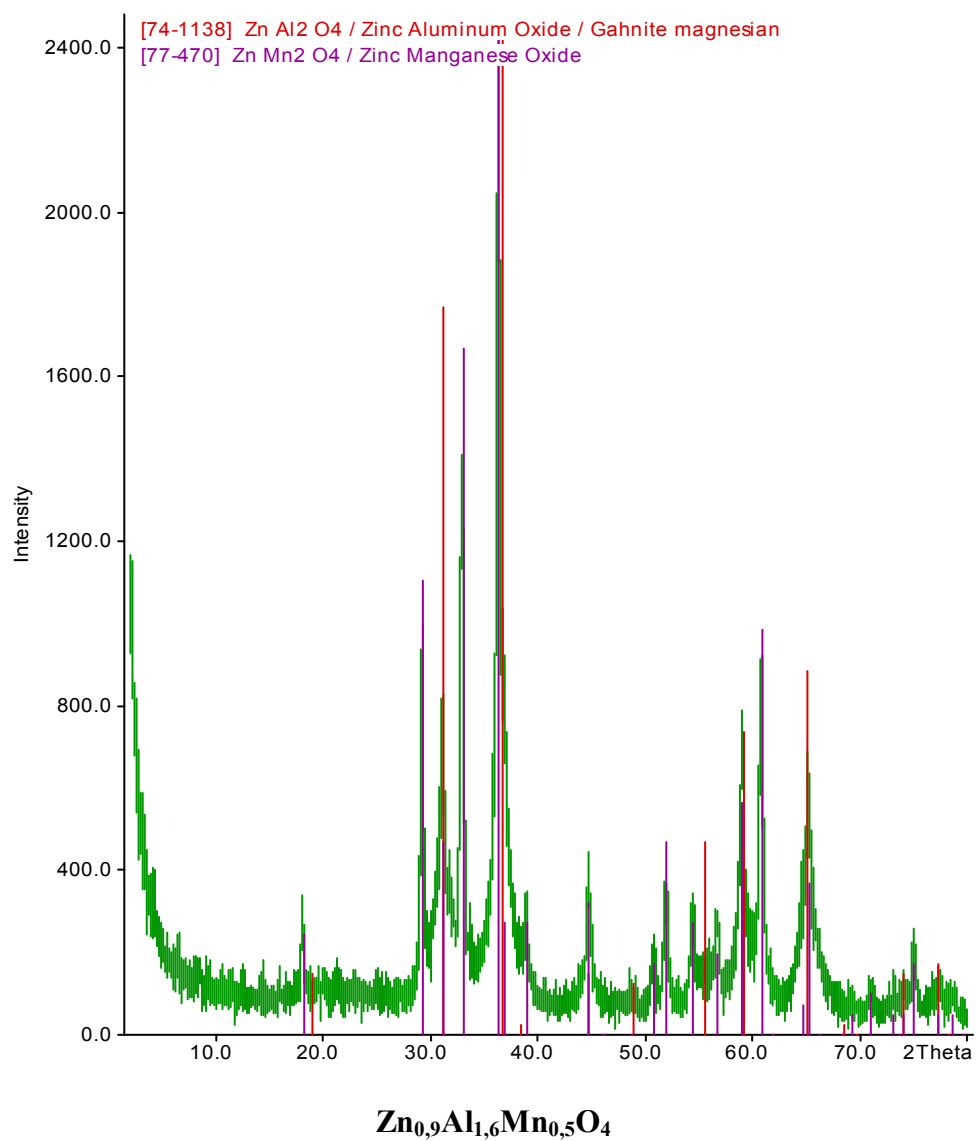
Таким образом, ширина пиков на графиках для отжига при 900°C больше, чем на графиках для отжига при 1200°C, на которых шумы гораздо меньше, чем на первых.

На рентгенограммах наиболее интенсивные пики относятся к пикам, соответствующим структуре шпинели ZnAl_2O_4 . Все они сдвинуты влево относительно эталонных. Следовательно, по закону Брэгга-Вульфа $2d\sin(\theta) = n\lambda$, где d — межплоскостное расстояние, θ — угол скольжения (брэгговский угол), n — порядок дифракционного максимума, λ — длина волны, видим, что смещение в сторону меньших углов при постоянном λ и $n=1$ объясняется увеличением межплоскостных расстояний.

Закалённые образцы

Закалка проводилась при 900°C, образец выдерживали при заданной температуре 10 мин., затем доставали из печи и оставляли охлаждаться на воздухе.

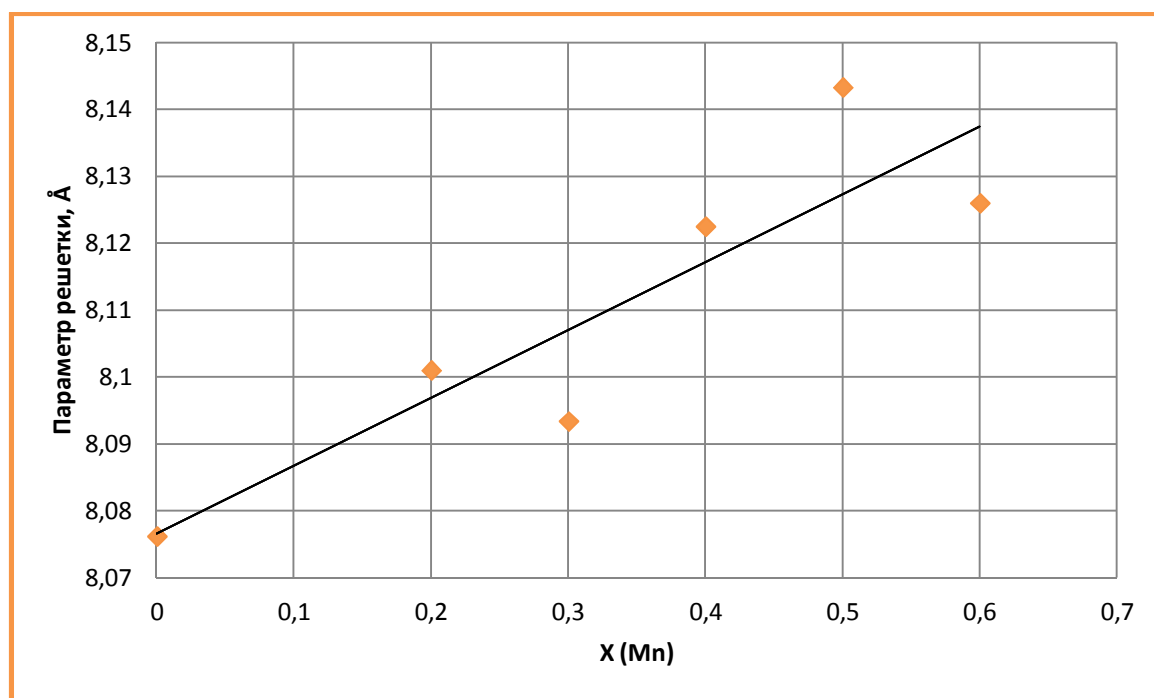




4.1.2 Закон Вегарда

Из рассчитанных параметров решеток в WinXPow для образцов, не содержащих примесей, был построен график, представленный ниже.

График 1



Данный график доказывает распространение закона Вегарда на образцы, отожжённые при 1200°C, за исключением $Zn_{0,6}Al_{1,9}Mn_{0,5}O_4$.

Фото образцов для метода прямого спекания представлены ниже (Фото 1 и Фото 2):



Фото 1

Отжиг при 1200°C для образцов, не вошедших в общую фотографию.

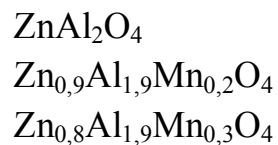
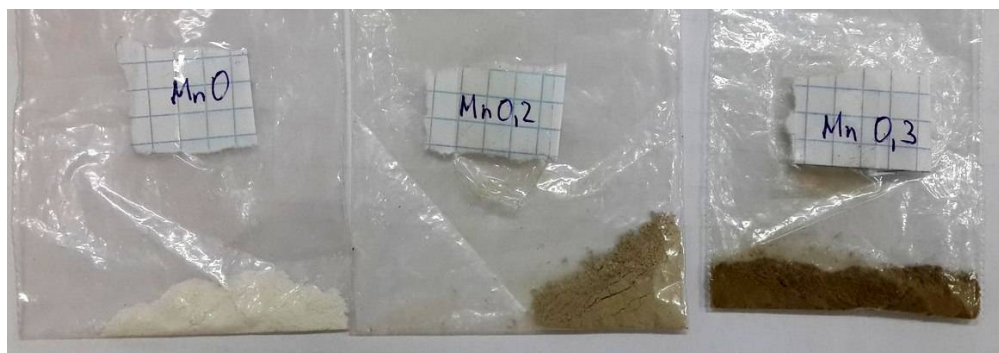


Фото 2

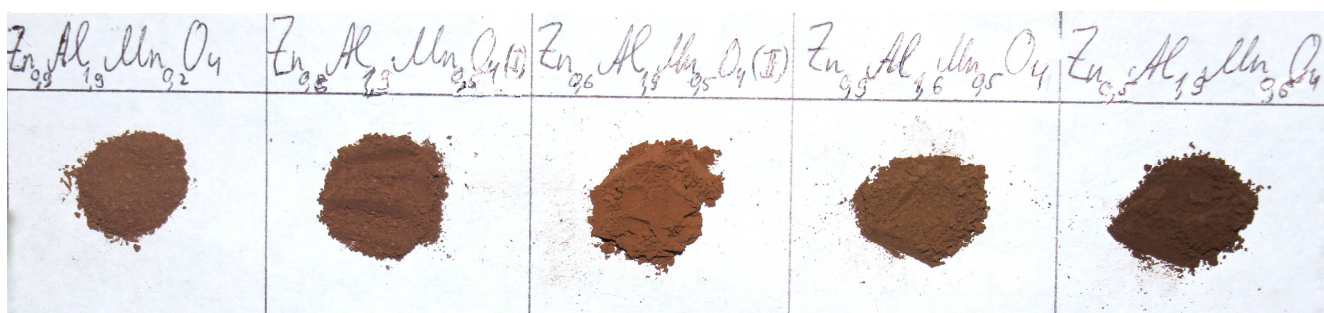


Фото 3

На Фото 3 представлены фотографии закалённых образцов, полученных методом гидрокарбонатного соосаждения.

Фотографии свидетельствуют, что цвета меняются неравномерно. Наличие красноватого оттенка свидетельствует о присутствии Mn в октаэдрических позициях, а наличие желтоватого оттенка свидетельствует о присутствии Mn в тетраэдрических позициях.

5 Фотоотчёт

Использованные сокращения:

м. г. о. — метод гидрокарбонатного осаждения;

м. п. с.— метод прямого спекания.



Образец №7 (м. г. о.)
после отжига на
обычной горелке и
после перетирания в
ступке



Образец
№1
(м. г. о.)
после
отжига на
горелке



Фильтрация шенита на вакуумном
филт্রে



Один из образцов м.г.о. во время
фильтрации на бумажном фильтре



Один из образцов м.г.о. во время
фильтрации на бумажном фильтре



Один из образцов м.п.с. во время
отжига на воздуходувной горелке



Один из образцов м.п.с. во время отжига на обычной горелке



Один из образцов м.п.с. после отжига на обычной горелке

6 Выводы

1. Приобретен опыт работы в лаборатории (работа с газовыми и воздуходувными горелками, бумажными и вакуумным фильтрами, работа с растворами и порошками, с муфельной и трубчатой печью, и т.д.);

2. Приобретены навыки работы с программой WinXPow и обработки результатов анализов с ее помощью (нахождение подходящих соединений, уточнение положения пиков, расчет параметров элементарной ячейки для однофазных образцов);

3. Освоены два метода синтеза образцов. Анализ результатов РФА образца №2 показал, что метод синтеза существенно не влияет на состав твердых растворов. Поэтому можно использовать оба метода. Преимущества метода прямого спекания состоят в простоте действий: основные этапы — это отжики на горелках. Контроль окончания реакции — по выделению газа. Преимущества метода гидрокарбонатного соосаждения: максимально уменьшается возможность загрязнения образцов примесями сульфатов, т.к. промежуточная стадия — это практически чистые оксиды металлов.

4. Результаты РФА согласуются с данными статьи "Особенности структуры, микроструктуры и магнитных свойств марганец-алюминиевых шпинелей, полученных при различных условиях термообработки" (Д.А. Балаев, О.А. Булавченко, А.А. Дубровский, С.В. Цыбуля, др.), где указано, что "при температурной обработке на воздухе при 700-900°C происходит расслоение алюмо-марганцевого соединения (соотношение $Mn:Al = 1:1$) на две шпинельные структуры: $Mn_{0,8}Al_{0,2}O_4 \dots$ и $Mn_{0,4}Al_{2,4}O_4 \dots$ ".

В случае при отжиге на 900°C произошло расслоение схожих шпинельных структур (но с участием ионов цинка и с другим стехиометрическим соотношением между алюминием и марганцем: ионов алюминия в 3-8 раз больше, чем ионов марганца) на шпинель состава $ZnAl_2O_4$ и смешанный оксид марганца (II, III). Так же получилось синтезировать шпинели с замещением ионов цинка и алюминия на ионы марганца при отжиге на 1200°C в муфельной печи, без закалки этих образцов. Образцы, прошедшие закалку, не образовали твердых растворов с замещением ионов цинка и алюминия на марганец, но образовали смесь двух шпинелей: $ZnMn_2O_4$ и $ZnAl_2O_4$. Т.е. при закалке марганец не образовал примесь оксида, как это получилось при отжиге на 900°C без закалки, а полностью заместил алюминий и образовал с цинком новую шпинель (вторую фазу).

Цели достигнуты. Задачи выполнены.

7 Благодарности

Благодарим:

- преподавателей ФНМ Александра Ивановича Жирова, Олега Александровича Брылёва, Льва Артёмовича Трусова за полезные советы и руководство во время практикума,
- Анастасию Вадимовну Григорьеву за помощь при закалке образцов и предоставление соответствующего оборудования,
- сотрудников практикума Галину Давыдовну Берегову, Евгения Васильевича Смирнова за помощь в практикуме и предоставление оборудования и реактивов,
- Сергея Геннадьевича Дорофеева за отжиг образцов,
- Лебедева Василия Александровича за проведение РФА,
- Елисеева Артёма Анатольевича за помощь в обработке данных РФА.

8 Список использованной литературы

1. Методическая разработка к практикуму "НАЧАЛА ХИМИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА", Д.О.Чаркин, А.И.Баранов, П.С. Бердоносов, М.: МГУ им. М.В.Ломоносова, ФНМ, 2007;
2. Отчёты по 10-недельному практикуму студентов ФНМ прошлых лет;
3. "Особенности структуры, микроструктуры и магнитных свойств марганец-алюминиевых шпинелей, полученных при различных условиях термообработки", Д.А. Балаев, О.А. Булавченко, А.А. Дубровский, С.В. Цыбуля, С.В. Черепанова, Е.Ю. Герасимов, К.А. Шайхутдинов; Физика твердого тела, 2013, т.55, вып.7;
4. "Высокотемпературные керамические волокна", И.М. Афанасов, Б.И. Лазорак, Москва 2010;
5. Курс минералогии : учебное пособие / А. Г. Бетехтин. — М. : КДУ, 2007
6. Справочник химика. Т.3. М.: Химия, 1965