

Синтез и свойства шпинели состава  
 $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$

Работу выполнили:

Моськин Артем студент 1 курса ФНМ МГУ

Романов Семен студент 1 курса ФНМ МГУ

Научные руководители:

Жиров А.И.

Зыкин М.А.

Брылёв О.А.

Григорьева А.В.

## Введение.

10-недельный практикум призван помочь освоиться молодым студентам на пути к освоению такой сложной и многогранной науки, как химия. Главный урок, который следует вынести из этого практикума – необходимость четко осознавать свои планы и соизмерять их со своими возможностями и отведенным временем. Существует множество непредвиденных ситуаций, которые могут нанести вред



плодотворности данного практикума, однако стоит научиться их преодолевать. Наша попытка выполнения данного практикума не позволила открыть чего-то нового, но позволила укрепить старые данные еще одним воспроизводимым экспериментом. За эти 10 недель мы совершили огромное количество ошибок по неопытности, но будущим поколениям, у которых набралось не очень много полезного опыта за время школьного обучения, наши неудачи будут полезными в плане рационального распределения времени и средств. Итак, позвольте представить Вам наш отчет за 10-недельный практикум.

Самая важная информация, которую должны знать все: Это НЕ 10-недельный практикум, а всего-навсего 8-недельный, 2 недели дается на обработку результатов. Не теряйте даром времени!

### Цели:

- 1) Нарботать навык синтеза и обработки результатов.
- 2) Анализ процесса 10-недельного практикума и помощь будущим поколениям выполняющим данный практикум
- 3) Подтверждение правила Вегарда для данной шпинели

### Задачи:

- 1) Синтез шпинели двумя методами
- 2) Выбор наилучшего метода по данным РФА, по выходу и внешнему виду образцов
- 3) Научиться обрабатывать данные РФА в программе WINXPOW
- 4) Научиться понимать, что от вас хотят преподаватели.

### Первая неделя:

На первой неделе нам предстояло разбиться на группы по 2-3 человека и выбрать объект для синтеза. Не сумев объединиться с кем-то знакомым в группу, мы решили объединиться совершенно спонтанно. Почитали работы прошлых лет, хотели было взять синтез рубина, но, вот досада, перед нами его заняли две наши однокурсницы. Потому Александр Иванович предложил нам цинк-хром-алюминиевую шпинель.

Минералы семейства *шпинелидов* с типовым составом  $RO \cdot R_2O_3$ , согласно данным рентгенометрии, должны рассматриваться как двойные окислы, а не как соли кислородных кислот, т. е. не как алюминаты, ферриты и др. В этой группе широко представлены изоморфные смеси. В качестве трехвалентных металлов, замещающих друг друга, принимают участие:  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  и  $Mn^{3+}$ , а в качестве двухвалентных — главным образом  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ , иногда  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и изредка, обычно в небольших количествах,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Co^{2+}$ ; кроме того, в составе шпинелидов может присутствовать  $Ti^{4+}$ . Характерно, что двухвалентные ионы с большими ионными радиусами — Pb, Sr, Ca, Ba, а также одновалентные — Na и K — совершенно не участвуют в составе минералов этой группы. В зависимости от сочетаний перечисленных элементов различают большое количество минеральных видов, имеющих много общих свойств в форме кристаллов, физических признаках и условиях образования (возникают преимущественно при высоких температурах и давлениях). Подавляющая их масса кристаллизуется в кубической сингонии, образуя кристаллы преимущественно октаэдрического облика. Лишь некоторые принадлежат к тетрагональной сингонии, причем облик их кристаллов также октаэдрический. Особняком стоит соединение аналогичной химической формулы — хризоберилл. Ионный радиус  $Be^{2+}$  настолько мал, что это соединение имеет существенно отличную структуру, кристаллизуясь в ромбической сингонии. Кристаллическая структура минералов группы шпинели довольно сложная. Кислородные ионы плотно упакованы в четырех плоскостях, параллельных граням октаэдра (кубическая плотнейшая упаковка). В структурном типе нормальной шпинели (n-шпинель) 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 вешинам октаэдра. При этом каждый ион кислорода связан с одним двухвалентным и тремя трехвалентными катионами.

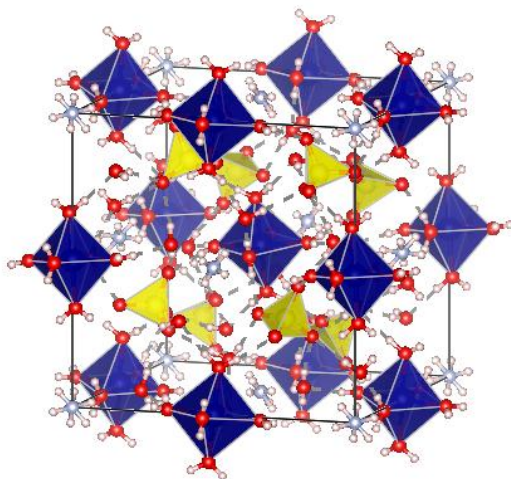
Если обозначить двухвалентные катионы буквой А, а трехвалентные — В, то общая формула нормальной шпинели, с обозначением координационных чисел катионов верхними индексами, может быть записана в следующем виде:  $A^{IV}B^{VI}_2O_4$ . В структуре инвертированной (обратной) шпинели размещение катионов по позициям отвечает следующей формуле:  $B^{IV}(AB)^{VI}O_4$ . 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 оптическая изотропия, отсутствие спайности, химическая и термическая стойкость соединений, довольно высокая твердость и прочие. Структурный тип шпинели допускает вариации параметров упаковки анионов кислорода и размеров катионных позиций без нарушения симметрии, что дает возможность принимать в этих позициях катионы с различными размерными характеристиками, обеспечивая высокую изоморфную емкость минералов этого семейства.

Шпинели чаще всего используются в качестве драгоценных камней, генераторах в лазерах, фотокатализаторов и огнеупорных материалов.

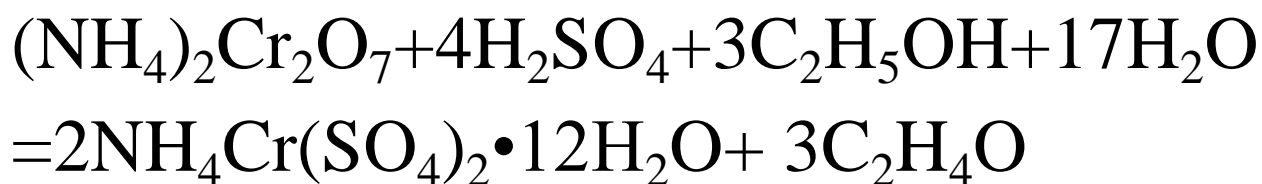
На первой неделе перед нами стояла проблема получения хромоаммонийных квасцов.

### Синтез хромоаммонийных квасцов

В 70 мл дистиллированной воды растворили 24,15г перетертого дихромата аммония, аккуратно влили 27 мл 98% серной кислоты (Двойной избыток). После к полученному раствору по каплям прилили 30 мл этилового спирта.



Реакция получения хромоаммонийных квасцов:



Из-за выделения ацетальдегида реакция проводилась под тягой.

При добавлении спирта важно отслеживать температуру раствора, она не должна превышать 40 °С, иначе образуются комплексные ионы сложного состава, например,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)]^+$ , и раствор приобретает фиолетово-зеленую окраску. Поэтому при большей температуре образование октаэдрических ионов  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  будет затруднено, и кристаллы квасцов не выпадут.



При выполнении вышеуказанных условий , раствор постепенно приобретает темно-фиолетовый цвет и выпадает осадок того же цвета . Осажденные кристаллы были отфильтрованы с помощью вакуумного фильтра и промыты малым кол-вом дистиллированной воды . Полученные квасцы сушились на воздухе неделю.

**Важно:** Принесите лед и бутылку на практикум, т.к. местный лед – чей-то личный и дают его не очень охотно.

Не стоило возлагать надежды на исследование чего-то нового, подавляющее большинство работ уже были проведены за прошлые года и отработаны в плане получения. В принципе, никто не запрещает делать что-то новое, однако нужно предложить нечто стоящее и обосновать, почему этот способ будет лучше или проще имеющегося. Александра Ивановича, с его



огромным багажом опыта, ни за что не переспорить, если Вы не подготовлены к этому морально и нравственно. Собственно, этот практикум не обязан стать исследованием всей вашей жизни, но помочь понять, что такое исследования вполне может. Каковы же были ошибки нашей группы? Само начало – не стоит брать в группу людей, работоспособность которых не знаешь. Поэтому первое правило 10-недельного практикума – работайте с тем, кто Вам знаком.

После прочтения работ стоит задуматься, а что вам будет интересно посмотреть. Также стоит оценивать сложность обработки РФА и отзывы студентов о тех синтезах, которые там используются. Наверное стоит посоветовать сразу: занимайте горелки на первых парах и обжигайте навески, этот метод максимально действенный и быстрый, так Вы сможете набрать достаточно материалов на ранних порах, так как не всем еще требуется работа в вытяжном шкафу. Пробуйте разделять работу, настроив конвейерное производство своих образцов. То есть один, например, навешивает прекурсоры, второй в это время уже обжигает их. На первой неделе самое время это начать, так как преподаватели Вам помогут, и сложностей возникнуть не должно, а дальше за доступ к воздушной горелке может быть затруднен из-за большого количества желающих.

### **Вторая неделя:**

Из-за малой активности мы не успевали занимать горелки на достаточное время, из-за чего успевали обжечь максимум один образец за весь практикум. Но проблема состояла еще в том, чтобы найти тару. Мало было навесить и обжечь образцы, необходимо было еще хранить это в чем-то. Здесь мы воспользовались помощью лаборатории Артема, которая смогла выделить на время эппендорфы. Обжиг велся под нашим пристальным наблюдением.

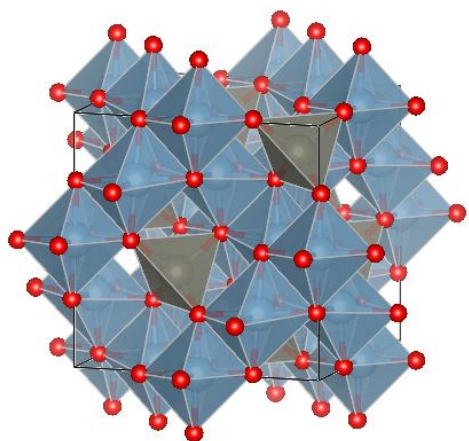
За это время мы обожгли 2 образца на горелке Бунзена. Тут, наверное, стоит пояснить, каким методом мы вообще синтезировали наши образцы.



# Метод механической гомогенизации

Взвешенные в нужной пропорции алюмоаммонийные и хромоаммонийные квасцы, цинкаммонийные шениты перетирались в фарфоровой ступке для получения однородности порошка.

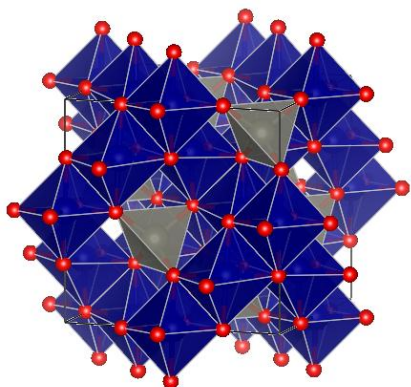
Полученная смесь взвешивалась, помещалась в фарфоровый тигель и прокаливалась в тигле на газовой горелке. Данный процесс проводился под тягой, из-за выделения  $\text{SO}_2$  и  $\text{NH}_3$ .



Прекращение выделения газов, определяемое визуально, свидетельствовало о завершении реакции. В тигле осталось пористое вещество неравномерного цвета.

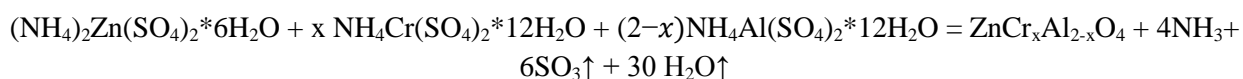
Образцы после остывания вновь перетирались в фарфоровой ступке и прокаливались в фарфоровых тиглях на воздуходувной горелке до окончательного

выделения остаточных газов.



Позже образцы взвешивались и отправлялись в алуновом тигле на обжиг при  $900^\circ\text{C}$ .

Затем образцы снова взвешивались, часть вещества отправлялась на РФА, часть оставлялась нетронутой, остальное отправлялось на отжиг при  $1200^\circ\text{C}$ .



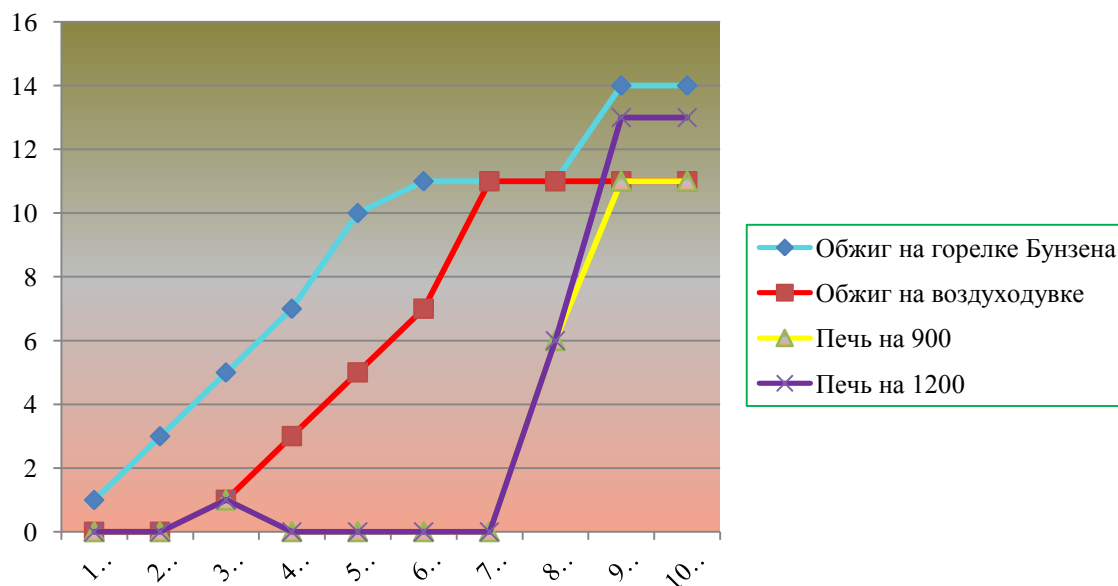


График продуктивности

Ошибочным было полагать, что шпинели будут синтезироваться таким образом, что всем хватит оборудования и места под тягой. Самые быстрые и хитрые занимали места сразу, как прибежали с других пар. Вследствие чего сразу же возникло неравенство в плане синтеза. Кто-то обжег уже 10 образцов, кто-то надеется на место для своих двух тиглей. А кто-то просто не может добыть свободный тигль для своих материалов. Практикум – место несправедливости. Потому нужно учиться приспособливаться к условиям, либо объединяться и делать все по очереди, либо устраивать т.н. «Голодные игры», где каждый сам за себя и нет ни друзей, ни товарищей. Стоит запомнить, что этот практикум не стоит потраченных нервов и ухудшений отношений с однокурсниками.

Из этого можно выделить *второе правило 10-недельного практикума*: Объединяйтесь и делитесь. Практикум – место лишний раз проявить себя, как личность, т.к. условия приближены к боевым (вокруг горят огни, у кого-то кипит вода и вот-вот перельется через край, грозя затопить все твои записи, да еще и дежурные кричат каждые полчаса, сообщая о времени окончания практикума). Имейте уважение к своим однокурсникам.



### Третья неделя:

Все больше людей занимали горелки и воздуходувки, мы впервые смогли обжечь один образец на воздуходувной горелке и поставили его в муфельную печь на 900 и 1200 градусов. Зачем, спрашивается, такая большая температура?

Она необходима для протекания твердофазной реакции, которая замедляется при образовании шпинели. Большая температура необходима для увеличения диффузии оксидов через шпинель. Так температура по закону Таммана

На этой неделе мы смогли отжечь 2 образца на горелке Бунзена.

Еще одним немаловажным фактором является обжиг в муфельной печи, имеет смысл готовиться к этому заранее, чтобы порошки были перетерты и к следующему практикуму уже стояли в алундовых тиглях (которые, кстати, ни в коем случае нельзя мочить). Стоит разделяться со своим напарником, пока Вы идете мирно занимать места на обжиг, он идет и приносит ваши образцы. Время и кооперация будут вашими лучшими помощниками. К третьей неделе уже приходит опыт в плане синтеза и отношение к нему становится более прохладным. Не стоит поддаваться искушению лишней раз пропустить практикум или позаниматься на нем своими делами. Готовьтесь к практикуму заранее, все расчеты производите дома, в лаборатории нужно работать.

*Третье правило 10-недельного практикума* – не теряйте время попусту. Постройте план соразмерно с Вашими возможностями. Мы были не раз свидетелями того, как люди тратили драгоценное время расчетами, болтовней или ничего не деланьем. Если тяга занята – не сидите, перетирайте образцы, если нет ступок или все, что возможно перетереть, уже перетерто – попробуйте заняться другим синтезом, чтобы не терять время.

### Четвертая неделя:

На этой неделе происходило все то же самое, что и в прошлые разы. Мы работали в довольно спокойном темпе, думая, что времени еще много. Попытались обсуждать с педагогами другие синтезы, правда, все они были отклонены. Пришел образец с муфельной печи. Мы отдали его на рентгено-флуоресцентный анализ на химический факультет, результаты тогда пришли через пару дней и мы смогли оценить чистоту этого синтеза, параметры решетки и размер частиц.

Стоит привести некие формулы для расчета параметра решетки и размера частиц:

$2d\sin\theta = k\lambda$  – Уравнение Брегга – Вульфа

$d = 0,9 * \frac{\lambda}{B\cos\theta}$ , где  $B$  – полуширина максимального пика

РФА стоит учиться обрабатывать заранее – т.к. в последний момент проще сделать уже знакомые действия, нежели несколько часов сидеть и не понимать, как устроена обработка в WinXPow. Дело это не настолько сложное, как может показаться сначала, но дает довольно важную информацию в однородности вещества.

*Четвертое правило 10-недельного практикума* – обрабатывать результаты нужно по мере их поступления, чтобы была возможность исправить их в случае чего.

#### **Пятая неделя:**

Вот тут и произошло то, почему этот пошел под откос. Семен заболел на довольно продолжительное время, и всю работу пришлось выполнять одному Артему. Работа стала занимать намного больше времени, так как некому было перетирать образцы во время прокаливания на горелках. Но, несмотря на это, за эту неделю получилось обжечь 3-4 образца на горелке Бунзена.

Главное в такой ситуации – не растеряться, главное – чтобы Вы освоили практикум и научились обрабатывать результаты, а не наделать кучу образцов, которую в конце концов просто пустят на выброс.

*Пятое правило 10-недельного практикума* – не паниковать в самых сложных ситуациях!

#### **Шестая неделя:**

На этой неделе были обожжены на горелке все образцы. Продуктивность была на максимальном уровне, но скорее это связано с тем, что большинство уже сделали свои обжиги и лишь ставят в муфельную печь образцы, либо применяют второй синтез.

Хочется отметить, что большая часть времени на прокаливании тратится впустую. Не обязательно дожидаться окончания выделения газа, он все равно улетит на воздуходувке. Старайтесь рационально подходить к обжигу – и все получится на высшем уровне.

6 правило 10-недельного практикума – рационализация времени обжига – залог успеха.

### Седьмая неделя:

На этой неделе случилось то, что происходит, когда человек больным приходит в лабораторию. Семену, когда он стоял у воздуходувной горелки, стало плохо. Он нашел в себе силы позвать Артема и отдать ему воздуходувную горелку. А после просто рухнул на пол. Тут стоит отметить ту скорость, с которой Александр Иванович прибежал, поднял Семена с пола и усадил на стул. После таких действий возникло еще большее уважение к Александру Ивановичу и педагогам. На этой неделе получилось обжечь 5 образцов на воздуходувной горелке. Однако оставалось не так много времени. Мы пытались поставить свои образцы в муфельную печь на 900 градусов, но на этой неделе все места были заняты довольно наглыми однокурсниками, поставившими около 20 тиглей на обжиг.

Тут в принципе мы уже настроились на нужный темп работы, но, к сожалению, слишком поздно. В лаборатории нельзя забывать о технике безопасности и в случаях малейшего недомогания стоит обращаться к преподавателям.

7 правило 10-недельного практикума – Жизнь и здоровье – превыше всего. Кому нужны результаты покалеченного студента?

### Восьмая неделя:

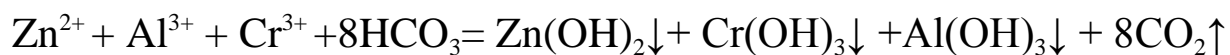
И тут мы, наконец, стали делать второй синтез, как бы нам этого не хотелось делать. Этот метод довольно прост в понимании, но на деле оказывается довольно трудоемким:

## Метод химического соосаждения

---

Были взяты хромоаммонийные квасцы , цинкаммонийный шенит , алюмоаммонийные квасцы , гидрокарбонат натрия . Смесь была растерта в ступке. Затем эта смесь небольшими порциями была добавлена в стакан на 1000 мл с кипящей водой , стоявшей на магнитной мешалке . Стакан оставлялся на некоторое время , пока происходило выпадение осадка . Затем проводилась декантация - осадок промывался 5-6 раз горячей дистиллированной водой для удаления сульфат анионов до момента , пока проба на  $\text{SO}_4^{2-}$  не оказалась отрицательной.

(при добавлении  $\text{BaCl}_2$  раствор не давал помутнения ). Осадок отфильтровывали на бумажном фильтре и сушили на воздухе в течение недели. Затем его перетирали в ступке и прокаливали сначала на газовой горелке, а потом в печи при  $900^\circ\text{C}$  и  $1200^\circ\text{C}$ .



Последний практикум был похож на баню. У нас кипятилось одновременно 3 стакана с водой. Необходимо было декантировать по несколько раз стаканы с гидроксидами. С чем мы успешно справились. Но время подошло к концу, и прокаливать и обжигать уже приходилось после окончания практикума.

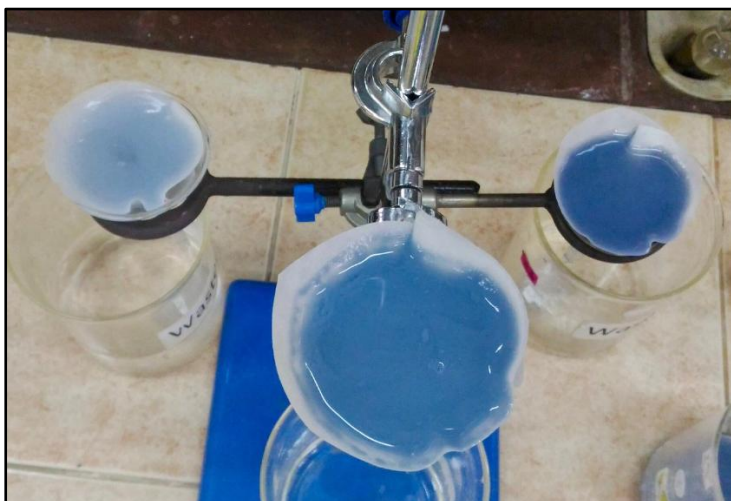


Это была последняя неделя нашей работы в лаборатории. Что о ней можно сказать? Оставалось уже не так много людей. Было довольно просторно и ни в чем не было нужды. Лучшее время для работы, но теперь проблема лишь

во

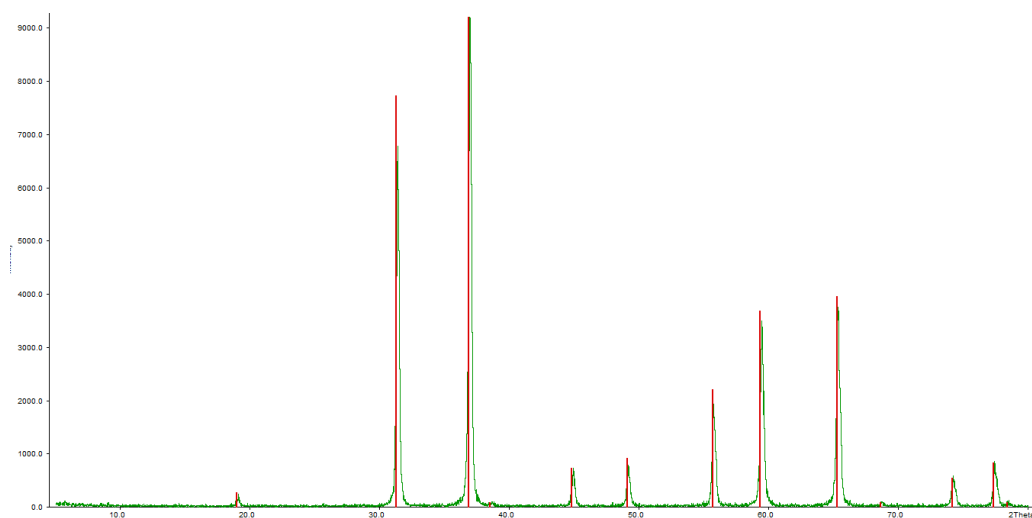
времени.

*8 правило 10-недельного практикума*—подключайте к работе свою лабораторию и связи. Они могут стать незаменимыми помощниками в получении результатов и их обработке.

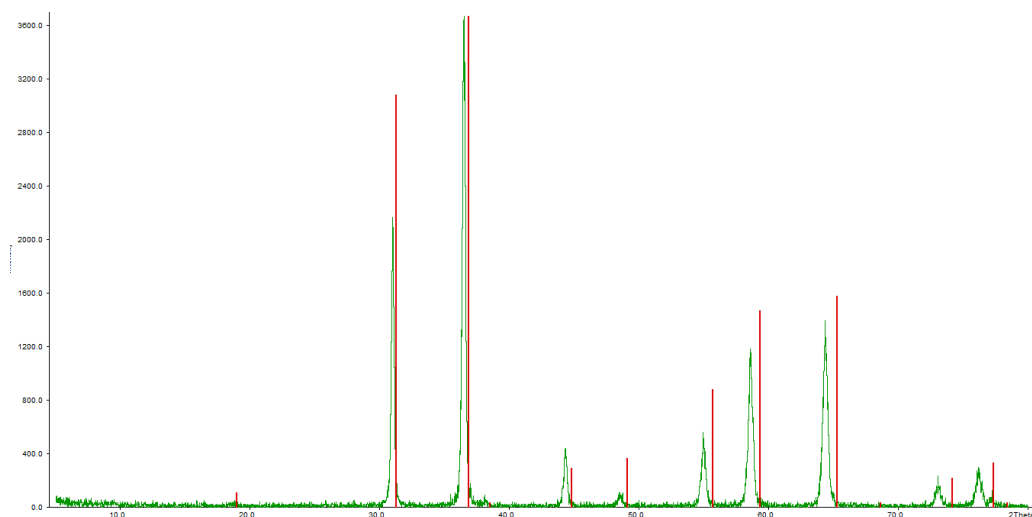




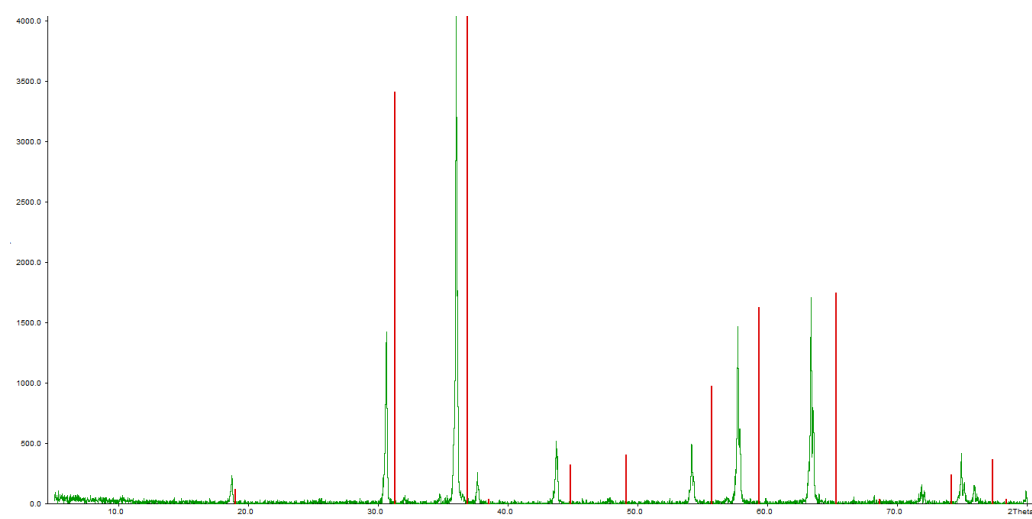
# Результаты



Рентгенограмма  $ZnAl_2O_4$

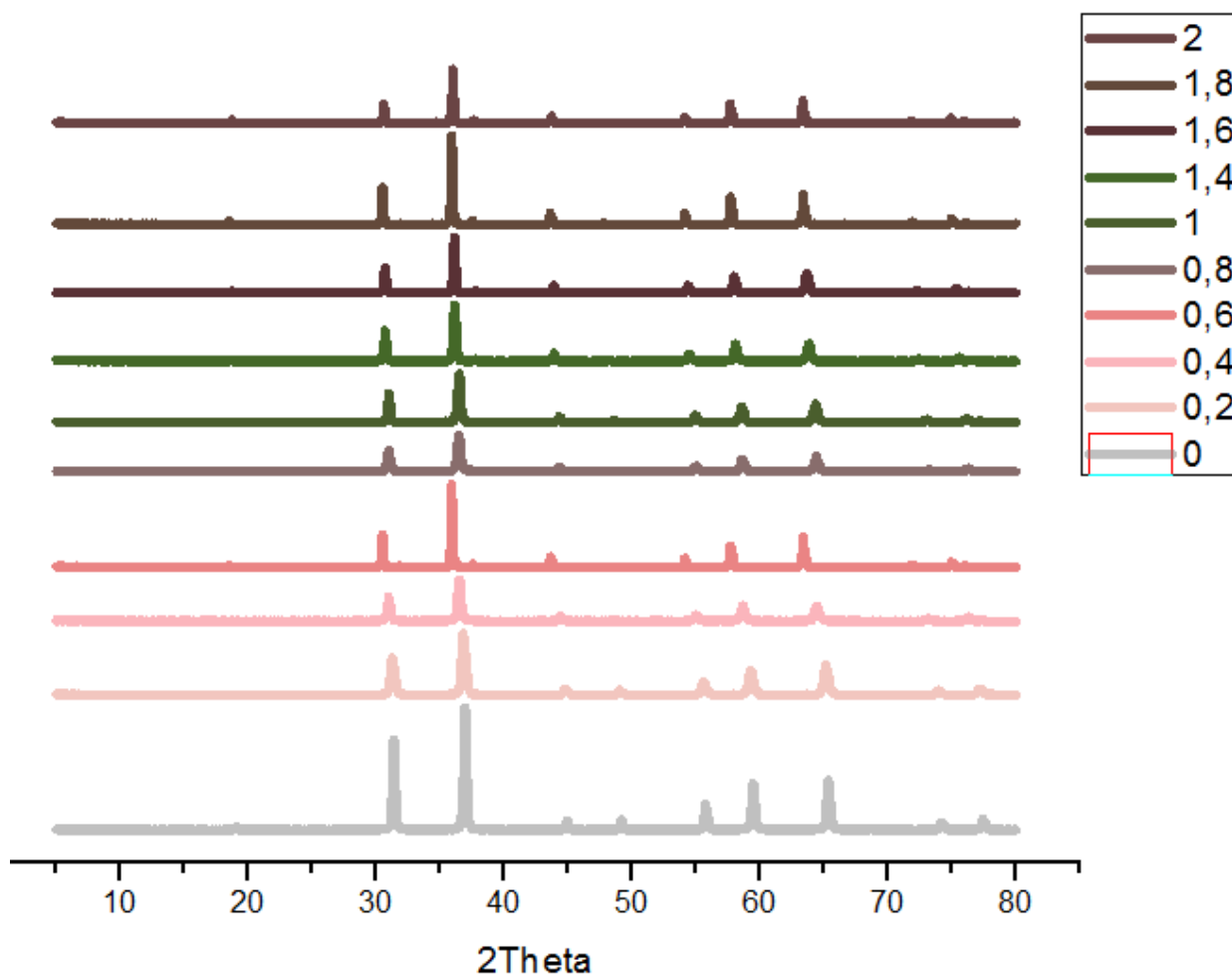


Рентгенограмма  $ZnAlCrO_4$

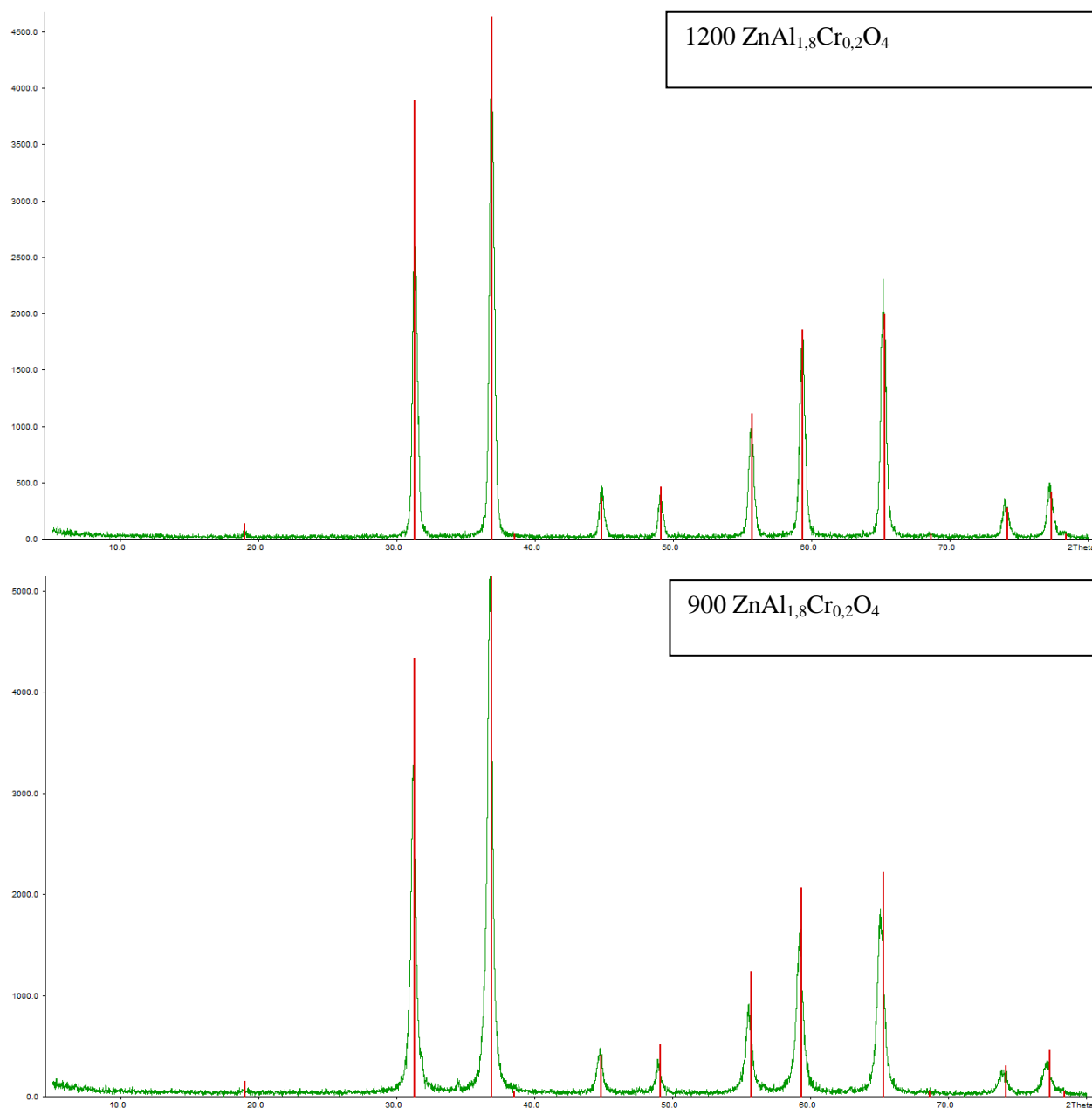


Рентгенограмма  $ZnCr_2O_4$

Как можно заметить, пики на рентгенограмме смещаются влево, это говорит о том, что происходит замещение ионами хрома ионов алюминия. Смещение происходит влево, потому что увеличивается радиус иона, следовательно, параметры ячейки увеличиваются, а это значит, что при одних и тех же  $hkl$  будет увеличиваться  $d$  (расстояние между плоскостями). Используя уравнение Брегга-Вульфа  $2d\sin\theta = k\lambda$ , получаем, что  $\sin\theta$  должен уменьшаться и поэтому в меньшую сторону смещается пик.

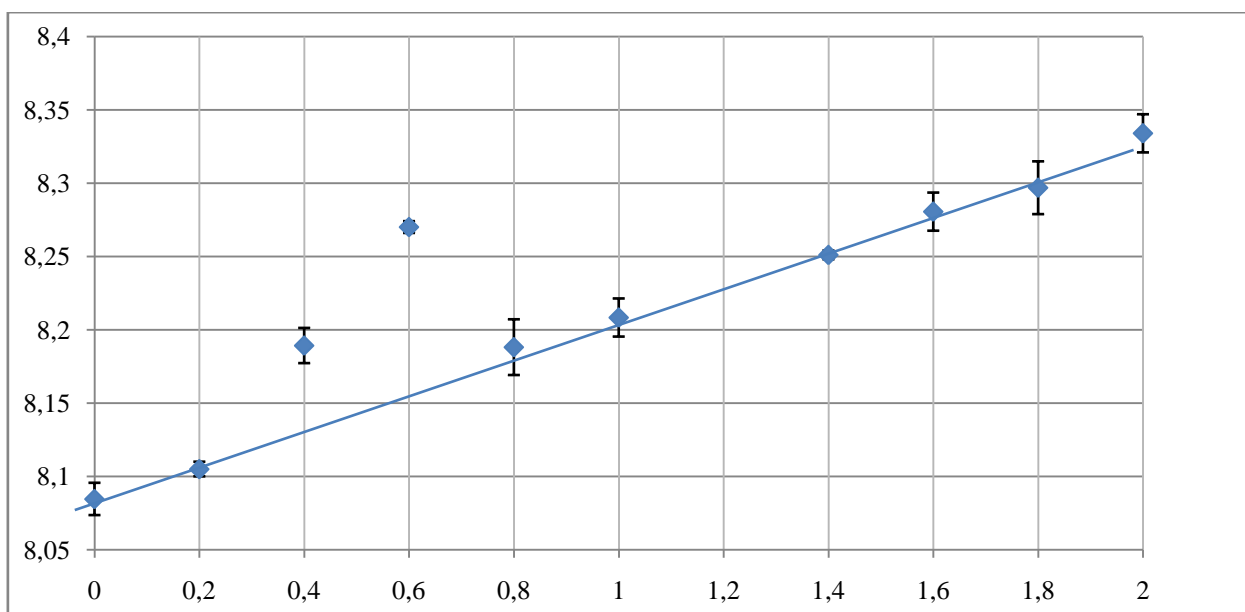


Относительные показатели рентгенограмм с цветами графиков приблизительно похожими на цвета образцов



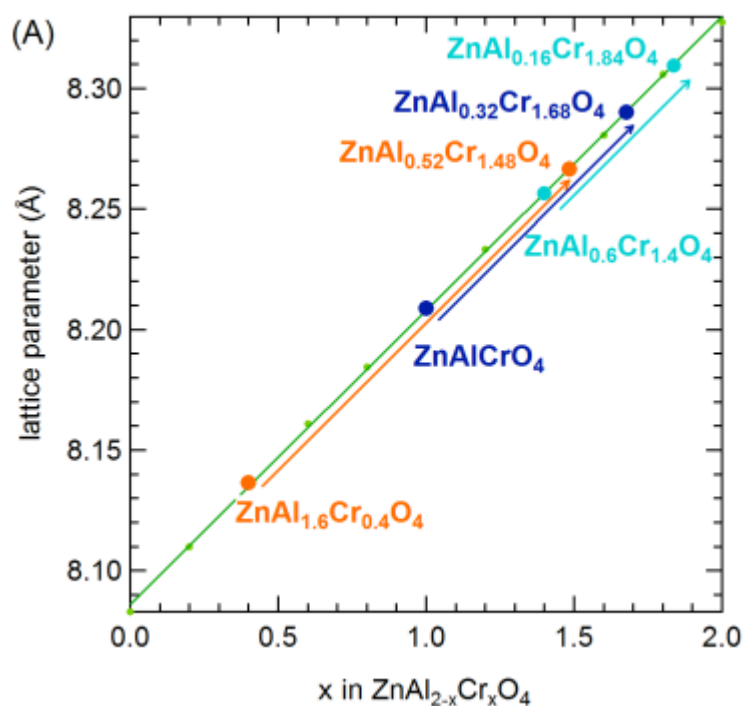
Также мы сравнили наши образцы при обжиге в муфельной печи на 900 и 1200 градусов.

Как видно из рентгенограмм, при обжиге на 1200 реакция проходит в большей степени и пропадает несколько посторонних небольших пиков, а также лучше подстраивается под модельные пики, чем образец после 900.



#### Выполнение правила Вегарда по данным РФА

Как видно, отличается лишь два образца, которые объясняются ошибкой в ходе синтеза, так как при сравнении параметров решетки с однокурсниками получалось полное выполнение закона Вегарда. Если бы это была настоящая научная работа, эти образцы приходилось бы переделывать, а так они являются артефактами нашей неумелости и неточности синтеза.



Данные по правилу Вегарда из статьи[2]



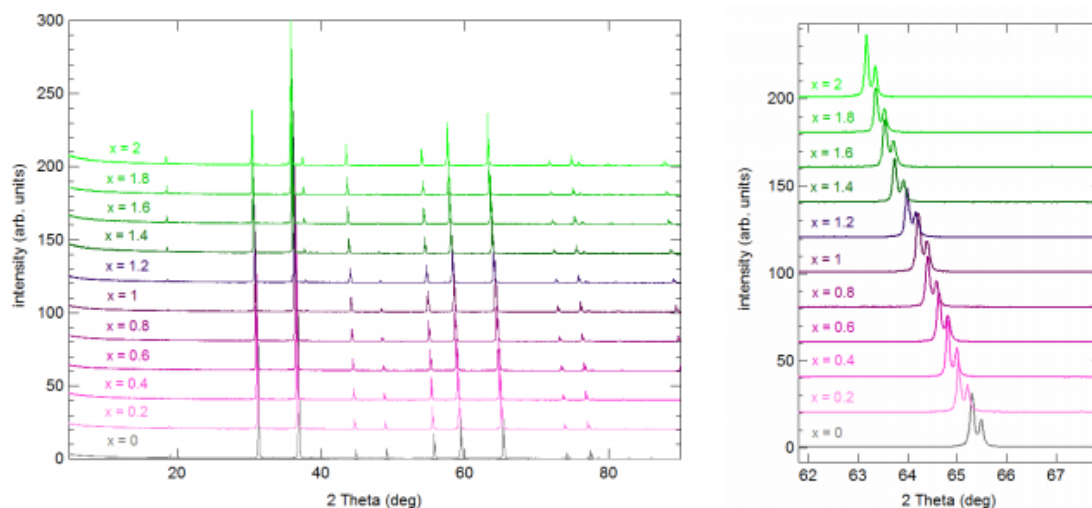


Figure 1: XRD pattern of the samples  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  with  $x$  between 0 and 2. The linear shift towards lower 2 Theta with the increase of the chromium content is due to the linear increase of the lattice parameters.

Данные по РФА из статьи[3]



Сверху – методом механической гомогенизации

Снизу – методом гидрокарбонатного соосаждения

Как видно, по цветам более насыщенными получились те образцы, которые получены гидрокарбонатным соосаждением, однако сложность этого синтеза неоправданно энергозатратна из-за необходимости декантации горячих растворов.

	AlNH4...	CrNH4...	Zn(NH4)2...	ZnAl(2-x)Cr <sub>x</sub> O <sub>4</sub>	Масса шпинели теоретическая	Масса шпинели практическая	моль шпинели	
Молярная масса	453	478	401	183				
0	4,95	0,00	2,19	183	1	0,93	0,005464481	93%
0,2	4,34	0,51	2,13	188	1	0,92	0,005319149	92%
0,4	3,76	0,99	2,08	193	1	0,95	0,005181347	95%
0,6	3,20	1,45	2,03	198	1	0,77	0,005050505	77%
0,8	2,68	1,88	1,98	203	1	0,87	0,004926108	87%
1	2,18	2,30	1,93	208	1	0,86	0,004807692	86%
1,2	1,70	2,69	1,88	213	1		0,004694836	
1,4	1,25	3,07	1,84	218	1	0,91	0,004587156	91%
1,6	0,81	3,43	1,80	223	1	0,92	0,004484305	92%
1,8	0,40	3,77	1,76	228	1	0,66	0,004385965	66%
2	0,00	4,10	1,72	233	1	0,86	0,004291845	86%

## Выводы:

- 1) У цинкалюминиевой шпинели происходит замещение хромом алюминия на всем промежутке от 0 до 2. Результат подтвержден рентгенофазовым анализом.
- 2) Были опробованы два метода синтеза: термически/механической гомогенизации и гидрокарбонатного соосаждения
- 3) Проверены результаты статей и получены схожие графики выполнения закона Вегарда и рентгенограмм.
- 4) Были предложены несколько правил для дальнейшего выполнения 10-недельного практикума
- 5) Освоены базовые навыки твердофазного синтеза

## Список использованной литературы:

---

- [1] Бетехтин А.Г. Курс Минералогии стр. 315-316
- [2] Louisiane Verger, Olivier Dargaud, Gwenaelle Rouse, Marine Cotte, Laurent Cormier: The Stability of Gahnite Doped with Chromium Pigments in Glazes from the French Manufacture of Sèvres
- [3] L. Verger<sup>a,b</sup>, O. Dargaud<sup>b</sup>, G. Rouse<sup>a,c</sup>, E. Rozs'alyid<sup>d</sup>, A. Juhina<sup>e</sup>, D. Cabareta<sup>f</sup>, M. Cotte<sup>f</sup>, P. Glatzele<sup>g</sup>, L. Cormiera: Spectroscopic Properties of Cr<sup>3+</sup> in the Spinel Solid Solution ZnAl<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>4</sub>
- [4] Вест А. Химия твердого тела
- [5] Отчеты прошлых лет