

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

# Синтез твердых растворов хромзамещенных шпинелей и изучение их кристаллической решетки

---

Работу выполнили студенты 1 курса Факультета наук о материалах:  
Кириянова Алина, Мороз Юлия

Научные руководители: Григорьева А.В.  
Ларионов Д.С.  
Зыкин М.А.  
Володина М.О.

Москва, 2018

## Оглавление

Введение.....	3
Литературный обзор .....	4
Химический состав .....	4
Кристаллическая решетка шпинели .....	4
Физические свойства шпинели .....	5
Экспериментальная часть.....	6
Синтез шпинелей состава $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$ .....	6
Способ 1. Синтез шпинелей состава $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$ методом соосаждения ....	6
Способ 2. Синтез шпинелей состава $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$ методом механической гомогенизации.....	8
Метод рентгенофазового анализа.....	11
Основные принципы рентгенофазового анализа .....	11
Обработка полученных данных.....	12
Определение веществ, содержащихся в образцах.....	12
Определение массовой доли примесей методом корундовых чисел .....	16
Определение параметра кристаллической решетки.....	17
Заключение .....	20
Благодарность.....	21
Список использованной литературы.....	22

## Введение

Шпинель – редкий ювелирный камень. Благодаря великолепному блеску, насыщенной цветовой гамме, а также различным физическим свойствам минералы с этим структурным типом были выделены в отдельную группу, которая получила свое название благодаря необычной форме кристаллов ("spina" по-латыни – игла). Такие камни еще с давних времен считались волшебными, таинственными и очень красивыми, поэтому ими украшали самые дорогие вещи богатейших людей мира. Именно шпинелью увенчана корона Екатерины II, выполненная в далеком 1762 году. Многие вещества, имеющие этот же структурный тип, применяются при производстве керамики, огнеупоров, термоустойчивых красок, что обусловлено их высокой прочностью и твердостью.

Цель нашего исследования – поиск оптимального метода синтеза шпинели состава  $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$  и изучение кристаллической решетки полученных образцов.

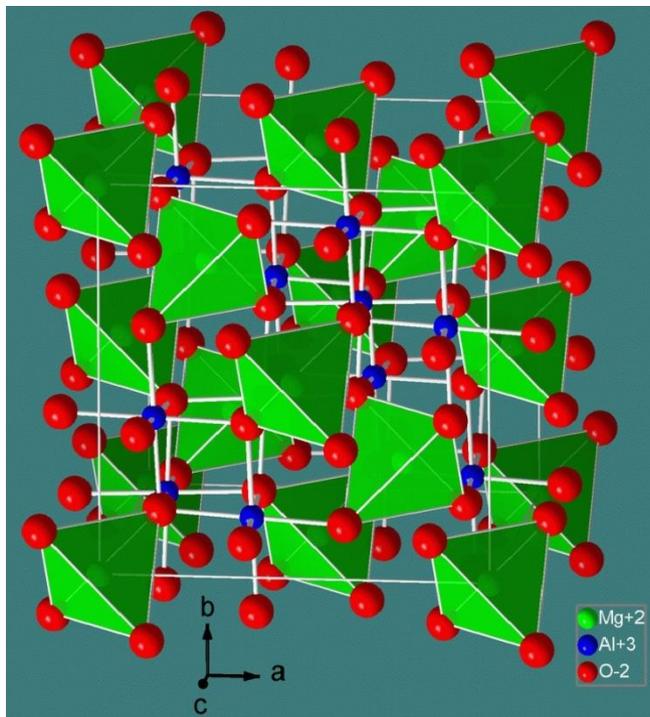
Поставленные задачи:

- Изучить литературу по составу и методам синтеза шпинели.
- Синтезировать замещенные и незамещенные шпинели методом соосаждения.
- Синтезировать замещенные и незамещенные шпинели методом механической гомогенизации.
- Исследовать кристаллическую структуру полученных образцов методом рентгенофазового анализа и обработать полученные данные.
- Определить оптимальный способ получения шпинелей на основе полученных данных.

# Литературный обзор

## Химический состав

Шпинель - минерал с формулой  $AB_2O_4$ . Химический теоретический



состав:  $MgO$  —28,34%;  $Al_2O_3$ —71,66%.  $Mg^{2+}$  замещается  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ , иногда в небольших количествах  $Co^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ ;  $Al^{3+}$  замещается  $Fe^{3+}$  и  $Cr^{3+}$ .

## Кристаллическая решетка шпинели

Минералы группы шпинели типа  $AO^*A_2O_3$  должны рассматриваться как двойные окислы, а не как соли кислородных кислот, т.е. не как алюминаты, ферраты и др.

Рис.1. Структура шпинели

Соединения, имеющие структурный тип шпинели,

кристаллизуются в кубической сингонии по типу гранецентрированной решетки. В элементарной ячейке этого типа 32 аниона кислорода образуют трехслойную плотнейшую шаровую упаковку (ПШУ) с 64 тетраэдрическими пустотами (катионами занято 8, то есть 1/8 тетраэдрических пустот) и 32 октаэдрическими (катионами занято 16, то есть 1/2 октаэдрических пустот).

По характеру распределения катионов в занятых тетраэдрических и октаэдрических пустотах выделяют следующие виды шпинелей:

- нормальные (8 тетраэдров занято катионами  $A^{2+}$ , 16 октаэдров - катионами  $B^{3+}$ ), например,  $MgAl_2O_4$ ,  $ZnFe_2O_4$ ,  $FeAl_2O_4$ ,  $MgTi_2O_4$ ;
- обращенные (8 тетраэдров занято катионами  $B^{3+}$ , 16 октаэдров - 8 катионов  $B^{3+}$  и 8 катионов  $A^{2+}$ , причем катионы  $A^{2+}$  и  $B^{3+}$  в

октаэдрических пустотах могут распределяться как статистически, так и упорядоченно), например,  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{TiFe}_2\text{O}_4$ ;

- смешанные, или промежуточные, шпинели (и тетраэдрические, и октаэдрические пустоты заполняются как двухвалентными, так и трехвалентными катионами), например,  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .

### **Физические свойства шпинели**

Для всех минералов этого типа характерна высокая твердость (5-8 шкале Мооса), химическая и термическая устойчивость. Многие шпинели обладают магнитными свойствами. Плотность, параметр элементарной ячейки, электрические и оптические свойства существенно зависят от состава и характера распределения катионов.

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

- благородная шпинель (цвет от рубиново-красного до сиренево-розового);
- сапфировая шпинель (цвет от светло-голубого до синего);
- хлорошпинель (цвет от светло-зеленого до оливкового);
- плеонаст (цвет черный);
- цинксодержащая ганношпинель (цвет голубовато-зеленый, темно-синий, фиолетовый).

Примеси хромофоров обуславливают также оранжевую, красновато-бурую и коричневую окраски.

## Экспериментальная часть

### Синтез шпинелей состава $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$

Для синтеза образцов были выбраны методы совместного осаждения гидроксидов металлов и механической гомогенизации их солей. Каждым методом было получено 5 образцов, которые затем обжигались в печи при температуре 900°C и 1200°C.

#### Способ 1. Синтез шпинелей состава $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$ методом соосаждения

Соосаждение – тип химической гомогенизации, при которой происходит совместное осаждение катионов из раствора в виде малорастворимых соединений. Нами были выбраны гидроксиды металлов, т.к. они разлагаются при высоких температурах с образованием необходимых нам оксидов. В качестве исходных веществ для получения нерастворимых гидроксидов цинка, алюминия и хрома были взяты:

- алюмоаммонийные квасцы ( $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ )
- гексагидрат нитрата хрома(III) ( $Cr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ )
- цинкаммонийный шенит ( $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ )

Массы веществ, необходимые для получения 0,5 г. образцов:

Состав образца	Масса $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	Масса $Cr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Масса $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
$ZnAl_2O_4$	2,475	-	1,096
$ZnAl_{1,5}Cr_{0,5}O_4$	1,738	0,443	1,026
$ZnAlCrO_4$	1,089	0,832	0,964
$ZnAl_{0,5}Cr_{1,5}O_4$	0,514	1,177	0,909
$ZnCr_2O_4$	-	1,485	0,861

Таблица 1. Массы алюмоаммонийных квасцов, гексагидрата нитрата хрома (III) и цинкаммонийного шенита для получения 0,5 грамм продукта.

В качестве осадителя был выбран гидрокарбонат натрия, с которым проходили реакции:

- $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaHCO}_3 = \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 6\text{NaHCO}_3 = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 6\text{CO}_2 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{NaHCO}_3 = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{NaNO}_3 + 3\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

Для каждой реакции была посчитана масса необходимого гидрокарбоната натрия с 20% избытком:

Состав образца	Масса $\text{NaHCO}_3$ , г
$\text{ZnAl}_2\text{O}_4$	2,203
$\text{ZnAl}_{1,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_4$	2,063
$\text{ZnAlCrO}_4$	1,939
$\text{ZnAl}_{0,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$	1,829
$\text{ZnCr}_2\text{O}_4$	1,73

Таблица 2. Масса гидрокарбоната натрия для каждого образца.

Необходимые вещества были взвешены и тщательно перетерты в ступке. Затем соли были растворены в большом химическом стакане и нагреты до температуры ниже температуры кипения. К раствору при



постоянном перемешивании маленькими порциями добавлялся твердый гидрокарбонат натрия. Наблюдалось интенсивное вспенивание раствора, его окраска становилась сине-зеленой. При сосаждении велся контроль рН раствора, среда была слабощелочной. После непродолжительного

отстаивания осадок стал оседать в виде хлопьев.

После этого он был 2-3 раза промыт дистиллированной водой для удаления солей натрия и отфильтрован на

бумажном фильтре, который вместе с осадком был помещен в сушильный шкаф. После этого полученное вещество было тщательно перетерто в ступке для дальнейшего обжига в печи при температурах 900°C и 1200°C. Во время обжига проходили реакции:



Рис.3. Фильтрация

- $2\text{Cr}(\text{OH})_3 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Zn}(\text{OH})_2 = \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$

После обжига частично замещенные шпинели приобрели розовую окраску, характерную для благородной шпинели:



Рис.4. Цвета образцов после их обжига в печи при 1200°C

## Способ 2. Синтез шпинелей состава $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ методом механической гомогенизации

Механическая гомогенизация – тщательное измельчение и перемешивание веществ для ускорения твердофазной реакции.

В качестве исходных веществ для механической гомогенизации были взяты:

- гексагидрат нитрата цинка ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )
- нонагидрат нитрата алюминия ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ )
- гексагидрат нитрата хрома(III) ( $Cr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ )

Выбор реагентов был обоснован разложением нитратов при нагревании. В отличие от соосаждения, при механической гомогенизации нельзя удалить сульфаты с помощью промывания, а их разложение происходит при температуре больше  $1000^\circ C$ .

Были рассчитаны массы веществ, необходимые для получения образцов массой 0,5 грамм:

Состав образца	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , г	$Cr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , г	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , г
$ZnAl_2O_4$	2,049	-	0,811
$ZnAl_{1,5}Cr_{0,5}O_4$	1,439	0,443	0,756
$ZnAlCrO_4$	0,902	0,832	0,714
$ZnAl_{0,5}Cr_{1,5}O_4$	0,425	1,177	0,674
$ZnCr_2O_4$	-	1,485	0,637

Таблица 3. Массы  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $Cr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  для получения 0,5 грамм продукта.

Вещества были взвешены и тщательно перетерты в ступке. Далее полученная смесь пересыпалась в фарфоровый тигель и ставилась на горелку в вытяжной шкаф, т.к. в процессе выделялся ядовитый оксид азота(IV). При нагревании вещества растворялись в собственной кристаллизационной воде, пока она полностью не испарялась. Затем происходило разложение нитратов, сопровождающееся выделением



Рис.5. Механическая гомогенизация

красно-бурого газа. При этом проходили реакции:

- $4\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 = 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 12\text{NO}_2 + 3\text{O}_2$
- $2\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{ZnO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$
- $4\text{Al}(\text{NO}_3)_3 = 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 12\text{NO}_2 + 3\text{O}_2$

После прекращения выделения газа тигли поставили в печь на температуры  $900^\circ\text{C}$  и  $1200^\circ\text{C}$ . После обжига шпинели приобрели розовую окраску:

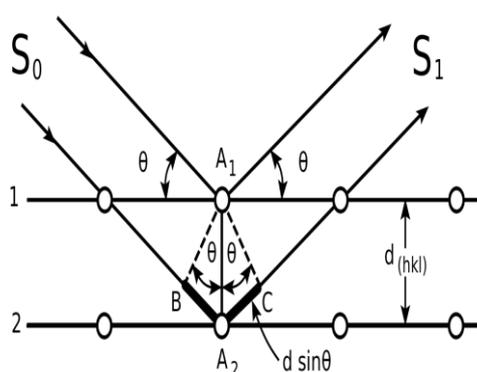


*Рис.6.Цвета образцов после обжига в печи при  $1200^\circ\text{C}$*

# Метод рентгенофазового анализа

## Основные принципы рентгенофазового анализа

Кристаллическое вещество имеет строго упорядоченную структуру по всему объему, поэтому в первом приближении кристаллы можно рассматривать как дифракционную решетку для рентгеновских лучей. Трехмерную решетку мы можем представить состоящей из параллельных плоскостей, от которых происходит отражение лучей (рис.7). Если в



направлении отраженных лучей происходит дифракция, то разность их хода должна отличаться в целое число длин волн (уравнение Вульфа-Брегга):

$$2d \sin \theta = n \lambda,$$

где  $d$  – межплоскостное расстояние, Å,

$\lambda$  – длина волны излучателя, Å.

Рис.7. К выводу уравнения

Вульфа-Брегга

Возможные значения межплоскостного расстояния определяются только параметрами элементарной ячейки вещества. Каждое отражение рассматривают как результат дифракции некоторого порядка вдоль

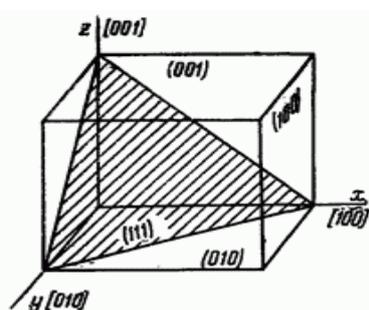


Рис.8. Определение индексов Миллера

направлений  $a, b, c$  (единицы, соответствующие длинам ребер элементарной ячейки). Порядок вдоль  $a$  обозначается буквой  $h$ , вдоль  $b$  –  $k$ , вдоль  $c$  –  $l$ . Величина  $d$  численно равна расстоянию от начала координат до плоскости, отсекающей на сторонах ячейки отрезки, равные  $a/h$ ,  $b/k$  и  $c/l$  (рис.8). Числа  $(hkl)$  называются индексами Миллера. Из этого можно

сделать вывод, что каждое вещество дает свою, совершенно уникальную дифракционную картину. Также при смешивании кристаллических веществ получается сумма дифракционных картин.

## Обработка полученных данных

### Определение веществ, содержащихся в образцах

С помощью данных рентгенофазового анализа можно идентифицировать вещества, содержащиеся в образце, путем сопоставления его рентгенограммы с рентгенограммами веществ-эталонов.

Все рентгенограммы содержали пики, характерные для шпинелей. При этом пики частично замещенных шпинелей располагались между пиками полностью замещенных шпинелей (в базе данных нет карточек для частично замещенных шпинелей типа  $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$ ).

В образцах, полученных методом соосаждения и обожженных в печи при температурах  $900^\circ\text{C}$  и  $1200^\circ\text{C}$ , наблюдались примеси сульфата натрия и оксида цинка:

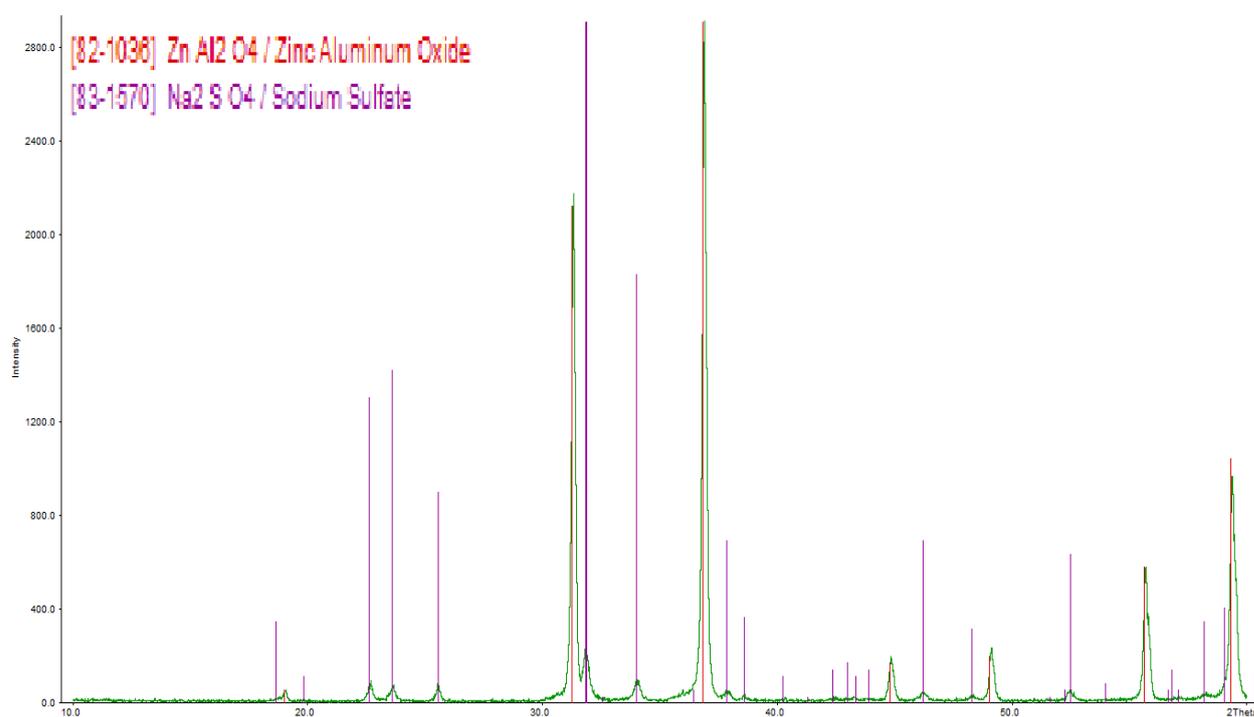
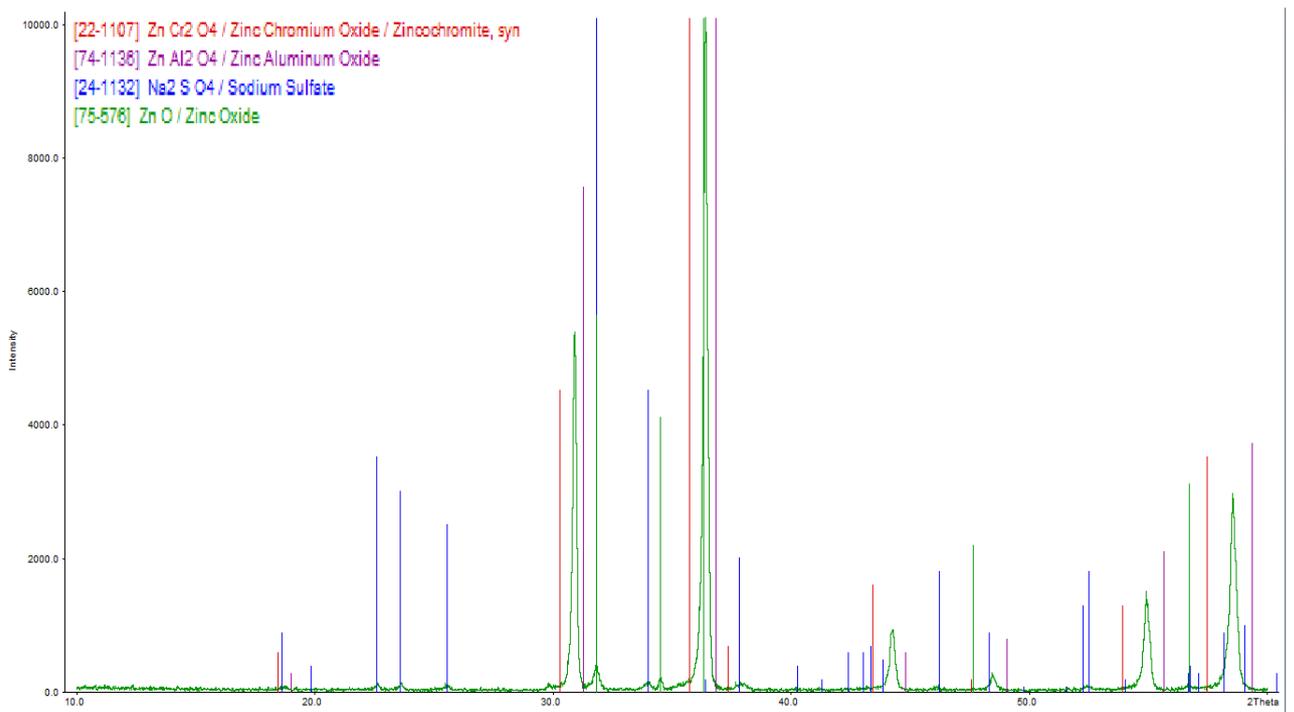
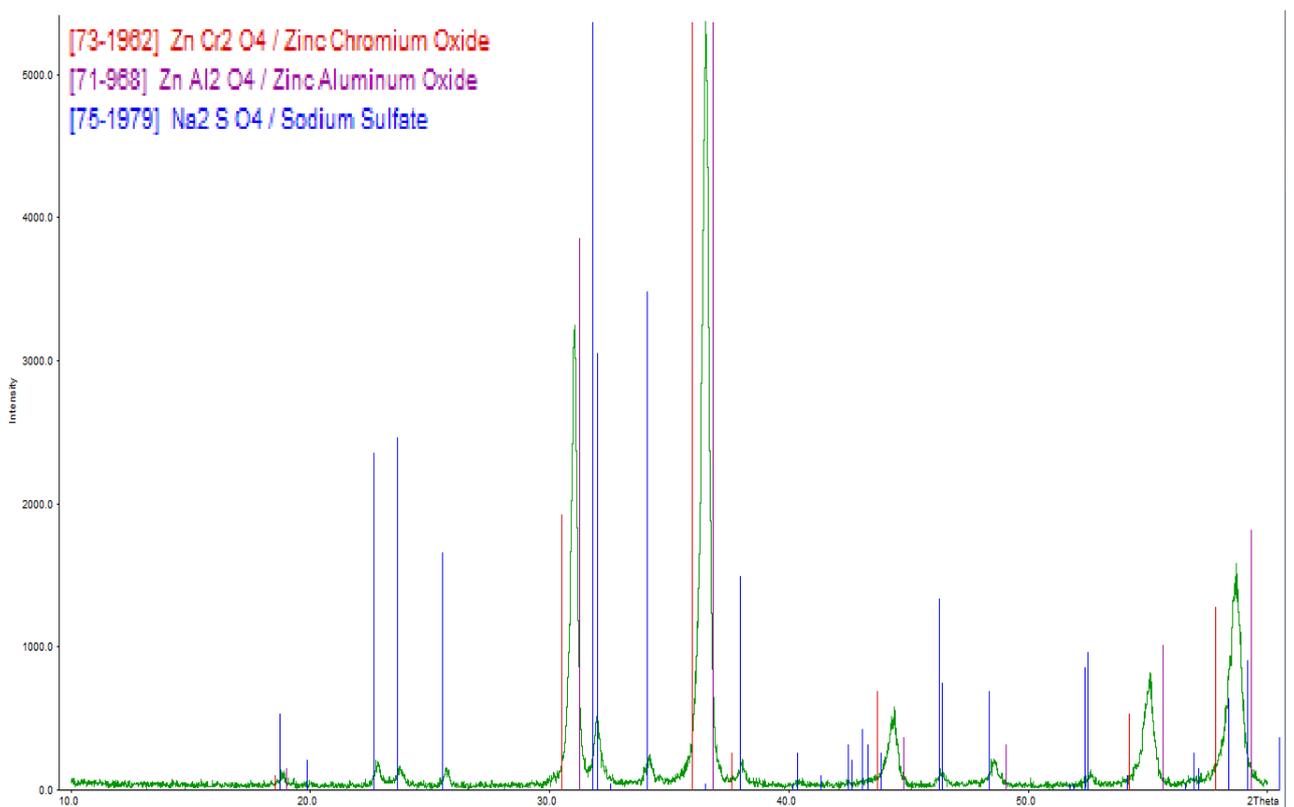


Рис.9.  $ZnAl_2O_4$  (соосаждение и обжиг при  $1200^\circ\text{C}$ )



*Рис.10.  $ZnAlCrO_4$  (соосаждение и обжиг при 1200°C)*



*Рис.11.  $ZnAlCrO_4$  (соосаждение и обжиг при 900°C)*

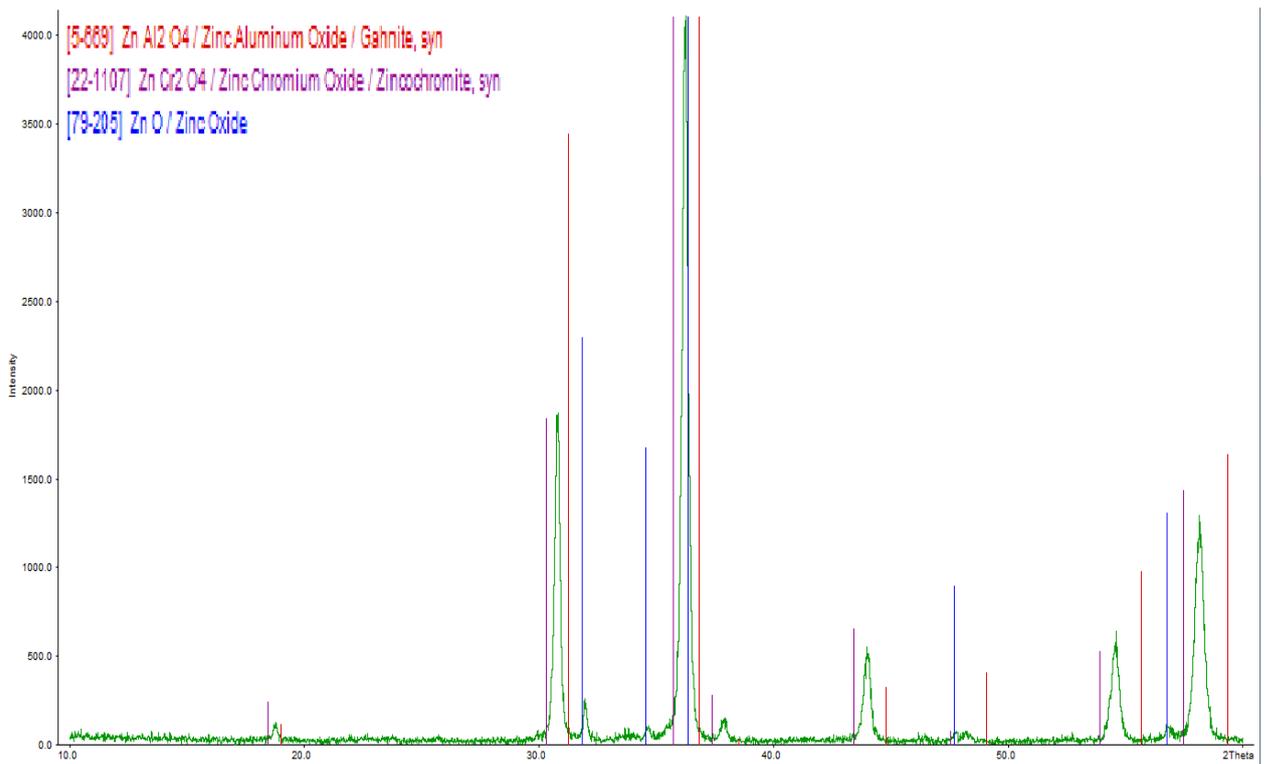


Рис.12.  $ZnAl_{0,5}Cr_{1,5}O_4$  (соосаждение и обжиг при  $900^{\circ}C$ )

Многие образцы, полученные методом механической гомогенизации и обожженные в печи при температурах  $900^{\circ}C$  и  $1200^{\circ}C$ , получились однофазными. Некоторые содержали примеси оксида цинка:

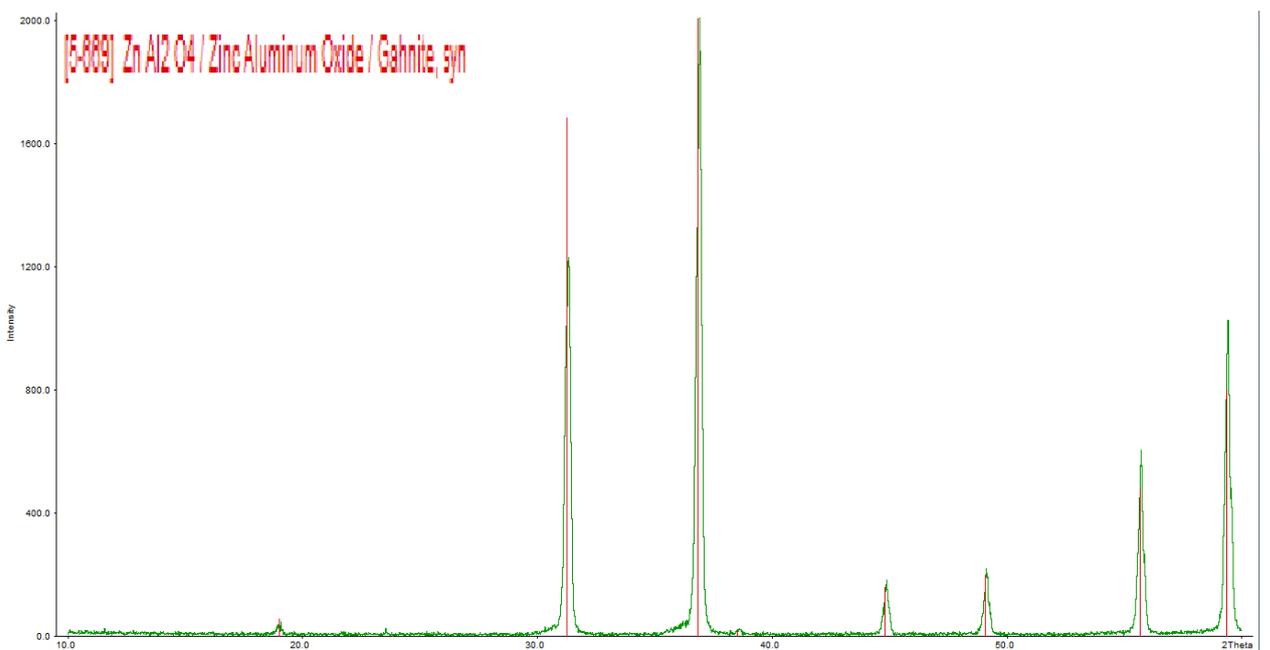


Рис.13.  $ZnAl_2O_4$  (механическая гомогенизация и обжиг при  $1200^{\circ}C$ )

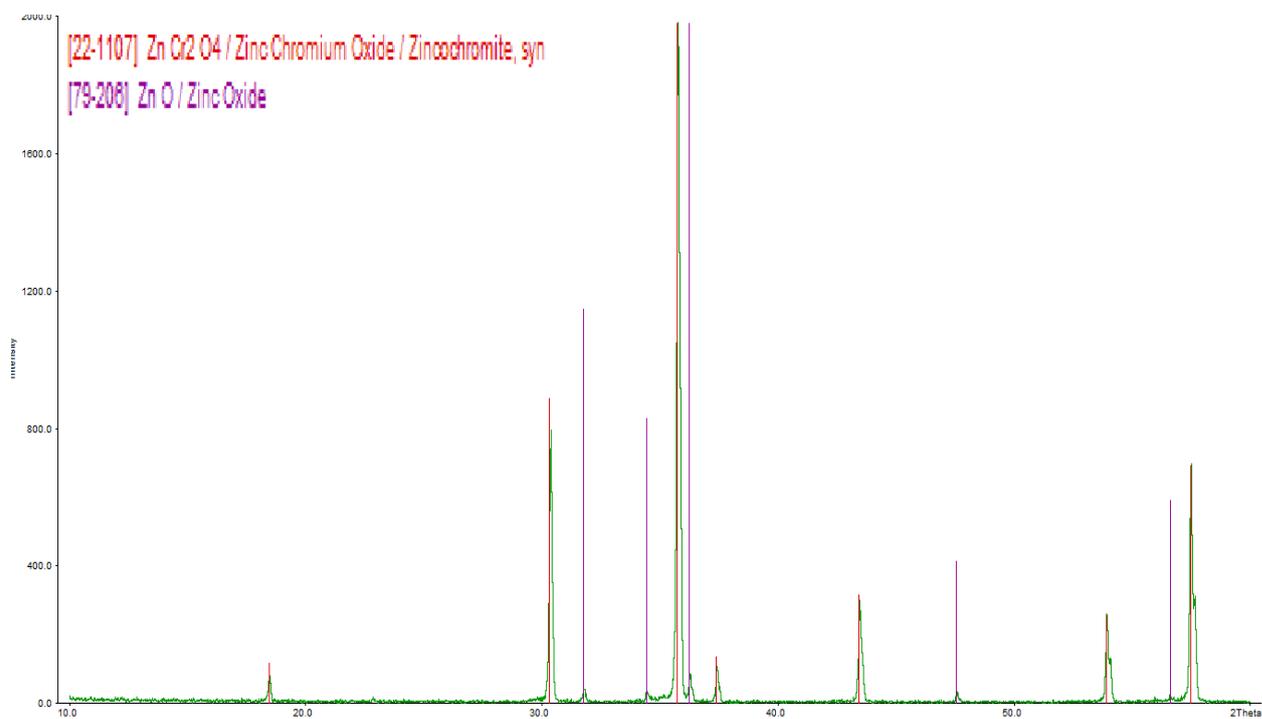


Рис.14.  $ZnCr_2O_4$  (механическая гомогенизация и обжиг при  $1200^\circ C$ )

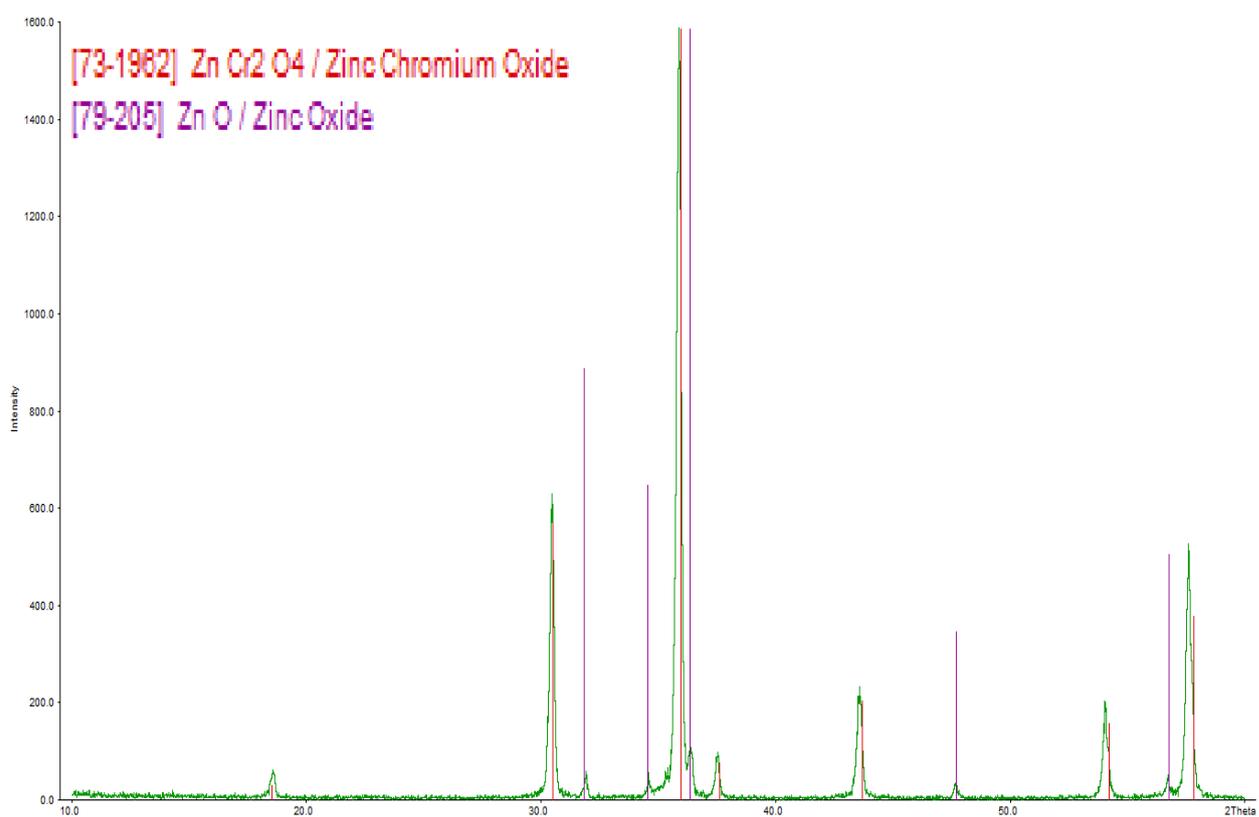


Рис.15.  $ZnCr_2O_4$  (механическая гомогенизация и обжиг при  $900^\circ C$ )

## Определение массовой доли примесей методом корундовых чисел

Корундовое число ( $RIR_k$ ) – отношение интенсивностей максимальных линий фазы и корунда в смеси 1:1. Тогда массовую долю одной из кристаллических фаз в смеси можно посчитать по формуле:

$$\omega_k = \frac{I_k^{max} / RIR_k}{\sum_i (I_i^{max} / RIR_i)}$$

Корундовое число можно взять из базы данных для каждой фазы, поэтому были посчитаны массовые доли примесей только для полностью замещенных шпинелей, т.к. только  $ZnAl_2O_4$  и  $ZnCr_2O_4$  есть в базе данных. При механической гомогенизации в образцах содержались примеси оксида цинка 3-5%:

Образец	Примесь	$I_{\text{примеси}}^{max}$ %	$I_{\text{шпинели}}^{max}$ %	$RIR_{\text{примеси}}$	$RIR_{\text{шпинели}}$	$\omega_{\text{примеси}}$ %
$ZnAl_2O_4$ 1200 °C	Нет примесей					
$ZnCr_2O_4$ 1200 °C	ZnO	4,49	100	5,3	4	3,29
$ZnCr_2O_4$ 900 °C	ZnO	6,83	100	5,65	4	4,6

Таблица 4. Примеси в образцах, полученных методом механической гомогенизации.

В образцах, полученных соосаждением, содержались примеси оксида цинка и сульфата натрия:

Образец	Примесь	$I_{\text{примеси}}^{max}$ %	$I_{\text{шпинели}}^{max}$ %	$RIR_{\text{примеси}}$	$RIR_{\text{шпинели}}$	$\omega_{\text{примеси}}$ %
$ZnAl_2O_4$ 1200 °C	$Na_2SO_4$	7,81	100	1,26	3,69	18,6

ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 1200 °C	ZnO	4,96	100	5,53	4	3,5
ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 1200 °C	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,65	100	1,18	4	5,3
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 900 °C	ZnO	24,7	100	5,53	3,62	13,9
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 900 °C	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	28,1	100	1,8	3,62	36,1
ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 900 °C	ZnO	5,41	100	5,53	4	3,8
ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 900 °C	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,6	100	1,21	4	10,7

Таблица 5. Примеси в образцах, полученных методом химической гомогенизации.

Можно сделать вывод, что при механической гомогенизации содержание примесей меньше, чем при химической гомогенизации. Среднее содержание оксид цинка в первом случае ~ 4%, а во втором случае содержание ~ 7%. Также во всех образцах при химической гомогенизации есть примесь Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, среднее содержание которой ~18%.

### Определение параметра кристаллической решетки

В программе для проведения метода наименьших квадратов были рассчитаны параметры кристаллической решетки (a, Å) для каждого образца:

Образец	a, Å соосаждение 1200 °C	a, Å соосаждение 900 °C	a, Å механическая гомогенизация 1200 °C	a, Å механическая гомогенизация 900 °C
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,12	8,08	8,08	-
ZnAl <sub>1,5</sub> Cr <sub>0,5</sub> O <sub>4</sub>	8,15	8,12	8,13	8,12

ZnAlCrO <sub>4</sub>	8,19	8,17	8,19	-
ZnAl <sub>0,5</sub> Cr <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub>	8,32	8,23	8,25	8,25
ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,31	8,31	8,32	8,3

Таблица 6. Параметры кристаллической решетки.

Для полученных данных были построены графики зависимости параметра ячейки от доли замещения хромом алюминия:

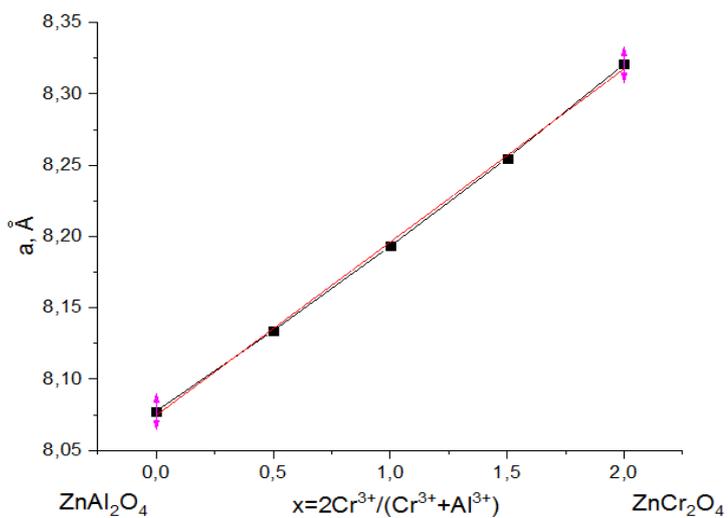


Рис. 16. Зависимость параметра ячейки от доли замещения хромом алюминия для метода механической гомогенизации и обжиге при 1200 °С.

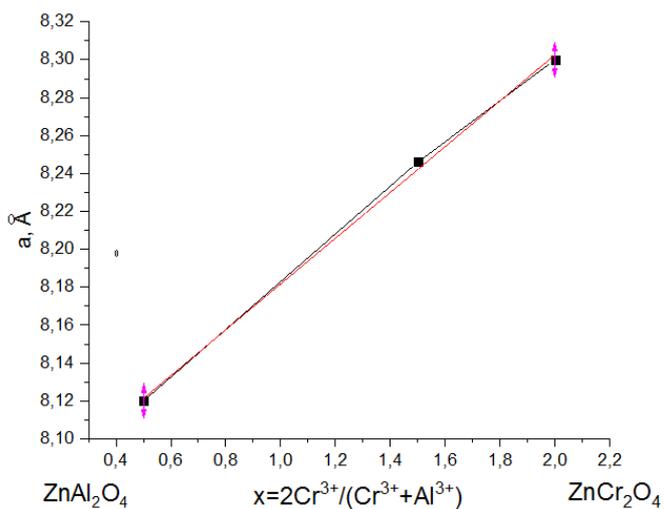


Рис. 17. Зависимость параметра ячейки от доли замещения хромом алюминия для метода механической гомогенизации и обжиге при 900 °С.

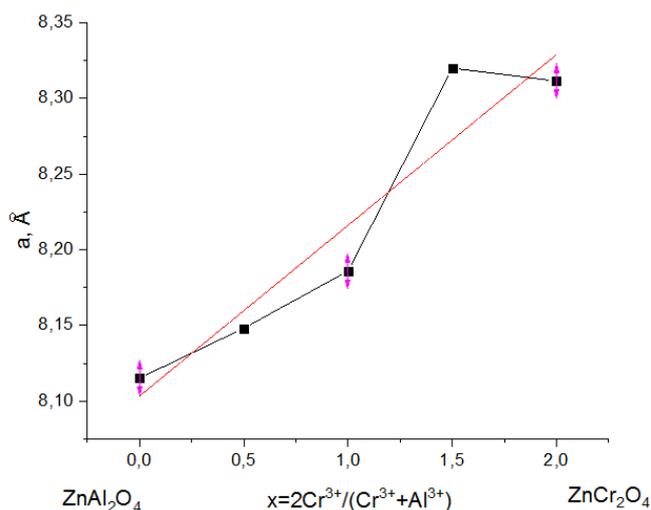


Рис. 18. Зависимость параметра ячейки от доли замещения хромом алюминия для метода соосаждения и обжиге при 1200 °С.

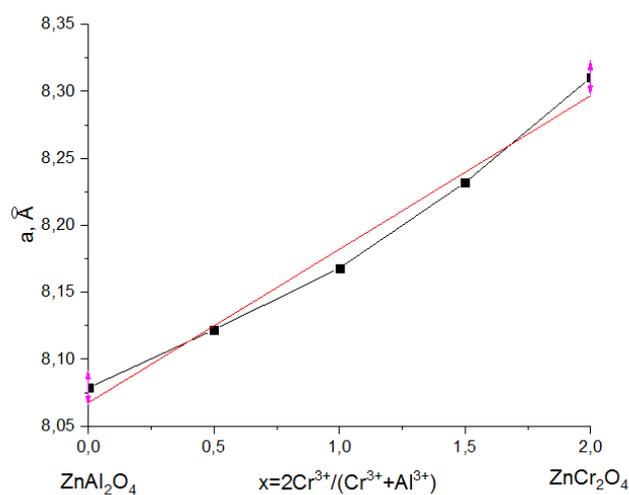


Рис. 19. Зависимость параметра ячейки от доли замещения хромом алюминия для метода соосаждения и обжиге при 900 °С.

Графики для образцов, полученных методом механической гомогенизации, удовлетворяют правилу Вегарда. Образцы, полученные методом соосаждения, удовлетворяют правилу Вегарда лишь частично.

## Заключение

В процессе выполнения работы были решены все поставленные задачи, которые помогли достигнуть цели. Были получены образцы  $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$  для  $x = 0; 0,5; 1; 1,5; 2$  методом соосаждения и методом механической гомогенизации. Проведенные эксперименты позволили определить оптимальный синтез шпинели состава  $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$ .

На основе данных, полученных с помощью рентгенофазового анализа, можно сделать вывод, что при механической гомогенизации шпинели содержат меньше примесей, поэтому параметр их решетки удовлетворяет правилу Вегарда, цвет полученных шпинелей более насыщенный. Кроме того, этот синтез требует меньше времени. Соосаждение тоже имеет свои преимущества. Это более простой и безопасный способ, т.к. во время химической гомогенизации не выделяются ядовитые газы. Для уменьшения содержания примесей при соосаждении можно использовать не сульфаты, а нитраты, которые хорошо разлагаются при высоких температурах.

Полученные результаты показывают, что метод механической гомогенизации имеет больше преимуществ, поэтому является оптимальным для синтеза шпинелей.

## **Благодарность.**

Благодарим Кнотько А.В., Григорьеву А.В., Ларионова Д.С., Зыкина М.А., Володину М.О., Брылева О.А. за помощь в проведении синтезов и объяснение принципов рентгенофазового анализа.

## **Список использованной литературы**

- 1) Чаркин Д. О., Баранов А. И., Бердоносков П. С. //Методическая разработка к практикуму. Начала химического эксперимента. Москва, 2008 г.
- 2) Ковба Л.М., Трунов Л.М. //Рентгенофазовый анализ издание второе, дополненное и переработанное. Издательство Московского университета, 1976 г.
- 3) Вест А. //Химия твердого тела, 1988г.
- 4) Отчеты студентов I курса ФНМ по десятинедельному практикуму.
- 5) Источники сети Интернет.