

*Московский Государственный Университет им.
М.В. Ломоносова*

Факультет наук о материалах

**Отчет по десятинедельному практикуму:
«Синтез и исследование шпинелей
состава $ZnAl_{(2-2x)}Cr_{2x}O_4$, x с $[0; 0.5]$ »**

Руководители:

Зыкин М. А.

Володина М. О.

Ларионов Д. С.

Григорьева А. В.

Студенты:

Назаров М. А.

(Маханькова М. Ю.)

Москва

21 ноября 2018 г.

Содержание

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ РАБОТЫ	3
ВВЕДЕНИЕ	4
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	6
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	8
АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ	
ЦВЕТОВАЯ ОКАСКА.....	11
ФАЗОВЫЙ СОСТАВ.....	16
ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ.....	18
ВЫВОДЫ:	19
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	20
БЛАГОДАРНОСТИ	20

Цели и задачи работы

Задача нашей работы на десятинедельном практикуме заключалась в следующем: получить смешанные оксиды, отвечающие общим формулам $ZnAl_{(2-2x)}Cr_{2x}O_4$, разными способами; исследовать полученные образцы с помощью рентгенофазового анализа.

Главной целью было получение навыков работы в практикуме и приобретение опыта в практической части неорганической химии. В данном отчете представлены способы, которыми я осуществлял получение шпинелей. 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. Моя попытка выполнения данного практикума не позволила открыть чего-то нового, но позволила укрепить старые данные ещё одним воспроизводимым экспериментом. За эти 10 недель я совершил 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 мой отчет за 10недельный практикум.



Рисунок 1. Ипанко, Махенге, Морогоро, Танзания. Кристалл 30х30х25 см, весом ~25 кг

Введение

Шпинель - минерал с формулой AB_2O_4 , где A – Mg, **Zn**, Mn, Fe(II), Co, Ni; B – **Al**, Fe(III),

Cr, Mn, Ti(IV), V(III).

Для шпинелей характерны высокая прочность, химическая и термическая устойчивость.

Плотность, отражательная способность, твердость, параметры элементарной ячейки, магнитные и электрические свойства существенно зависят от характера распределения катионов и заметно колеблются в пределах каждой группы.

Многие шпинели применяются при производстве керамики, огнеупоров, термоустойчивых красок, в лазерных установках, в солнечной энергетике.

Официально шпинель признана самостоятельным камнем не так давно. В древности красные шпинели, вероятно, редко отличали от рубина.



Рисунок 2. Примеры кристаллов со структурой шпинели:

Чистая шпинель бесцветна, но в природе такие камни встречаются очень

редко. Вообще шпинель может быть практически любой — от бесцветной до черной. Качественная ювелирная шпинель встречается не часто. Ее вполне можно отнести к редким камням.

Ювелирными являются следующие разновидности:

- *рубиновая шпинель* — красная;
- *балэ-рубин* — розово-красная;
- *альмандиновая шпинель* — фиолетово-красная;
- *рубицелл* — оранжево-красная, желтая;
- *сапфировая шпинель* — синяя, голубая;
- *хлорошпинель* — ярко-зеленая;
- *плеонаст, цейлонит* — темно-зеленая;
- *ганошпинель* — синяя;
- *пикотит* — чёрная.

Шпинель получила свое название предположительно от латинского слова *spinelle* или *spina*, что означает маленький шип. По другим предположениям название шпинель происходит от греческого слова «спинос» — искра. На Руси шпинель часто называли «лалом». Предположительно в середине IX века на территории России на Памире была гора Лал, где добывался камень, отсюда и появилось такое название шпинели. Название «лал» также связывали с красивой красной разновидностью камня.

Знаменитая шпинель была найдена в месторождении на Памире. В 1986 году там был добыт крупный кристалл розовой шпинели массой в 5,1 кг. Два других великолепных кристалла массой по 520 каратов каждый хранятся в Британском музее естественной истории в Лондоне. Сокровищница иранского шаха в Тегеране хранит в себе две крупных шпинели красивого красного цвета, масса которых приблизительно составляет 500 каратов и 225 каратов. В Лувре хранится ограненная шпинель необычного оттенка красного цвета массой 105 каратов. В Нью-Йоркском Музее естественной истории выставлена еще одна красная шпинель массой 71,5 карат, найденная на Шри-Ланке. Несколько других восхитительных образцов шпинели находятся в Смитсоновском институте в Вашингтоне (США). Это цейлонская пурпурная шпинель весом 45,8 каратов и фиолетовая шпинель весом 29,7 каратов; бирманская индиговая шпинель массой 36,1 карат и красная в 34 карата.

Литературный обзор. Общие свойства

Для всех минералов характерны высокая твердость (5-8 по шкале Мооса), отсутствие спайности, химическая и термическая устойчивость. Шпинели - основные носители магнитных свойств горных пород. Плотность, отражательная способность, твердость, параметр элементарной ячейки, магнитные и электрические свойства существенно зависят от состава и характера распределения катионов и заметно колеблются в пределах каждой группы. Для всех шпинелидов характерны высокотемпературные условия образования, а в поверхностных условиях они устойчивы к выветриванию и сохраняются в россыпях.

Минералогически наиболее значимыми среди разнообразия шпинелидов являются:

Плеонаст, или *обыкновенная шпинель*, (син. - *цейлонит*) - шпинель с большим содержанием железа, - темно-бурого, черного или темно-зеленого цвета. Встречается часто, иногда в очень больших кристаллах. В России много плеонаста на Урале, в Шишимских и Назямских горах.

Благородная шпинель - прозрачные кристаллы шпинели, окрашенные в красивые цвета (густой красный называют "рубиновая шпинель", розовый - "рубинбалэ" или "лал"). Главные месторождения благородной шпинели - острова Цейлон (Шри-Ланка), Борнео, Индия. Вместе с рубином добывается на высокогорном месторождении Кухилал (Памир, Таджикистан).

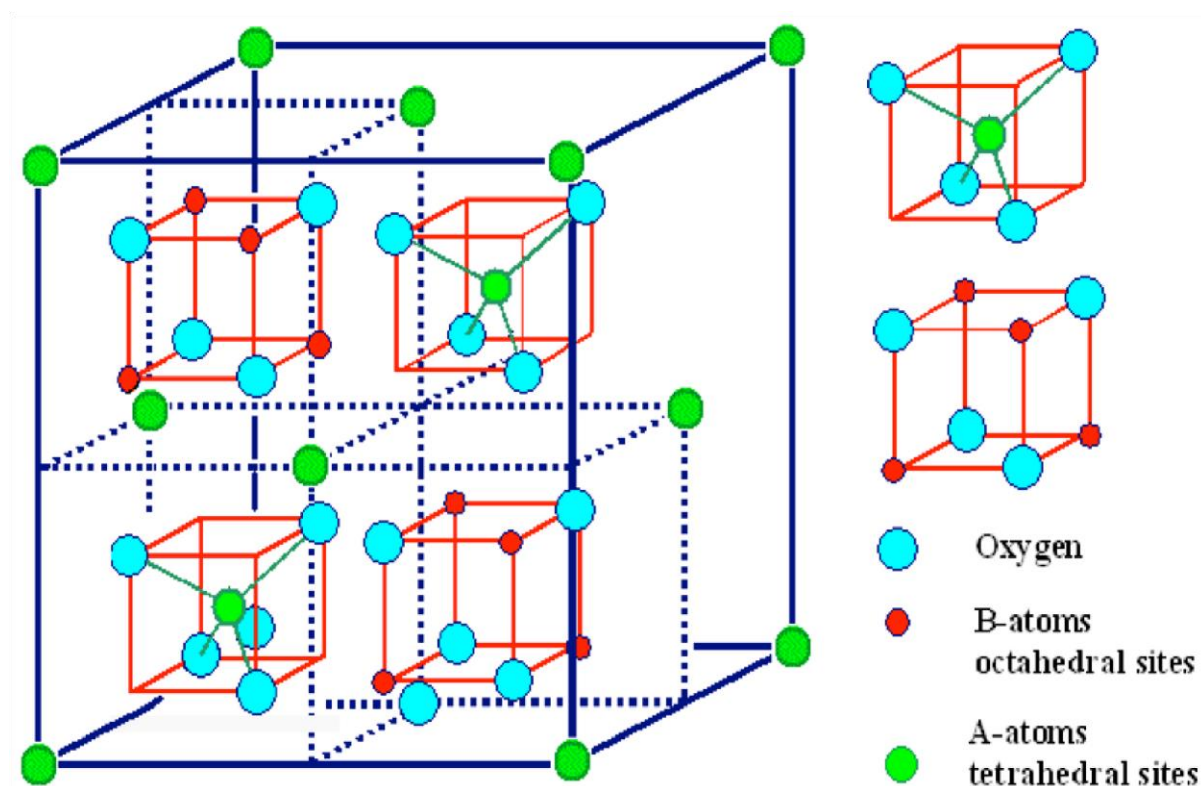
Пикотит - хромовая шпинель черного цвета. Часть алюминия замещена хромом.

Ганит - цинковая шпинель, магний замещен железом и(или) цинком.

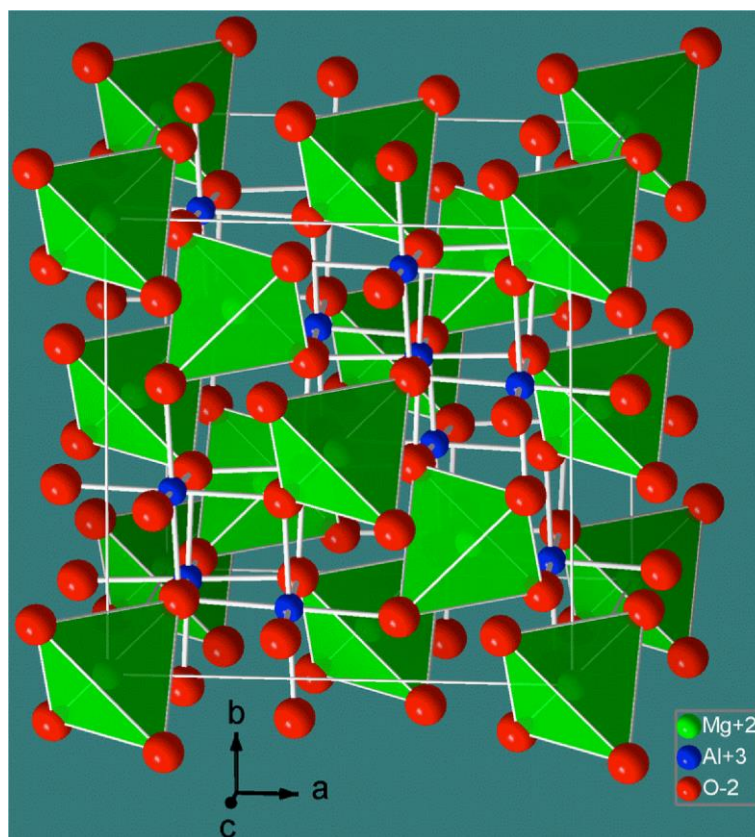
Характеристика шпинелей

Минералы группы шпинели имеют некоторые общие свойства. Большинство из них кристаллизуется в кубической сингонии и образуют хорошо ограненные кристаллы октаэдрического габитуса (наружный вид кристаллов, определяемый преобладающим развитием граней тех или иных простых форм). Шпинели представляют собой системы твердых растворов с широко развитым изоморфизмом катионов А и В. В зависимости от преобладания катиона В различают: алюмошпинели (собственно шпинель $MgAl_2O_4$, герцинит $FeAl_2O_4$, галаксит $(Mn, Fe) Al_2O_4$, ганит $ZnFe_2O_4$), ферришпинели (магнезиоферрит $MgAl_2O_4$, магнетит, якобит $MnFe_2O_4$, франклинит $ZnFe_2O_4$, треворит), хромшпинелиды, титаношпинели (ульвешпинель, магнезиальный аналог ульвешпинели $MgTiO_4$ и др.) и ванадиошпинели (кульсонит FeV_2O_4). В

пределах каждого изоморфного ряда смесимость минералов полная, а между членами различных рядов - ограниченная.



В элементарной ячейке структуры шпинели - 32 аниона кислорода образуют плотнейшую кубическую упаковку с 64 тетраэдрическими пустотами (катионами занято 8) и 32 октаэдрическими (катионами занято 16). По характеру распределения катионов в занятых тетраэдрических и октаэдрических позициях структуры выделяют: нормальные (8 тетраэдров занято катионами A^{2+} , 16 октаэдров - катионами B^{3+}), обращенные (8 тетраэдров занято B^{3+} , 16 октаэдров - 8 B^{3+} и 8 A^{2+} , причём катионы B^{3+} и A^{2+} в октаэдрических пустотах могут распределяться как статистически, так и упорядоченно) и промежуточные шпинели. Нормальная структура свойственна $ZnFe_2O_4$, $FeAl_2O_4$, $(Mn, Fe) Al_2O_4$ и др. Обращенная структура характерна для $FeFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$, Fe_2TiO_4 и др. Известно большое число минералов с промежуточным типом структуры. К структурному типу шпинели относятся структуры некоторых сульфидов состава RX_2S_4 , где R^{2+} - Co, Ni, Fe, Cu, а X^{3+} - Co, Ni, Cr. Искажённую структуру шпинели имеет маггемит ($g\text{-Fe}_2O_3$).



Экспериментальная часть

Прекурсоры для синтеза шпинели:

В качестве исходных веществ для получения целевых продуктов использовались:

Шениты (общая формула: $(A^+)_2B^{2+}(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$):

цинкаммонийный $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$,

кобальтаммонийный $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$;

Квасцы (общая формула: $A^+B^{3+}(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$):

алюмоаммонийные $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$,

хромоммонийные $NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$;

Хром сернокислый $Cr_2(SO_4)_3$

Условия синтеза шпинели:

На практикуме имелись готовые реактивы. Для получения высокой степени очистки я использовал метод перекристаллизации солей. Особенно эффективным данный метод себя показал на примере перекристаллизации квасцов.

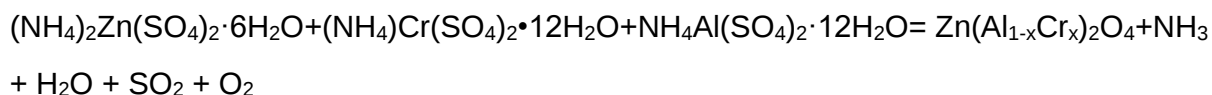
Синтез шпинелей

1. Механический способ.

Главная суть этого синтеза заключается в том, что взятые нами прекурсоры, в качестве реагентов, при нагревании должны разлагаться до оксидов. Для достижения лучшей гомогенизации смеси полученных прекурсоров были перетерты в ступке. Далее смесь прокаливалась в три этапа.

- 1) Смесь прокаливалась в фарфоровом тигле на газовой горелке до прекращения выделения газов, которое было заметно невооруженным глазом. Так как прокаливание проходило в собственной кристаллизационной воде, то образовывался пузырь на поверхности расплава. Для равномерного прокаливания периодически тигли снимались с огня, остывали, смесь перетиралась и прокаливалась снова.
- 2) Смесь прокаливалась в аллундовом тигле на воздуходувной горелке. Прокаливание проводили под тягой до тех пор, пока не прекращалось выделение газообразных продуктов и изменение цвета образца. После прокаливания образцы перетирали в ступке для лучшей гомогенизации.
- 3) Далее следовал обжиг в высокотемпературной печи при 900 и 1200 градусах.

Уравнения реакций синтеза:



2. Химический способ. (Соосаждение с гидроксидом натрия).

В кипящую воду при постоянном перемешивании на магнитной мешалке высыпал слегка перемешанную смесь квасцов и рассчитанного количества сухого гидрокарбоната натрия. Полученный хлопьевидный осадок гидроксидов многократно промывался дистиллированной водой, до полного удаления карбонат-ионов и сульфат-ионов из раствора. Пробу на сульфат- и карбонат-анионы я проводил добавлением

небольшого количества сульфата бария, который дает белый осадок с каждым из анионов. Раствор промывался до прекращения выпадения этого осадка. После полного промывания осадок фильтровался на бумажном фильтре и высушивался в печи, перетирался в ступке и отжигался на газовой горелке до полного прекращения выделения газов. После этого получившиеся смеси повторно перетирались и отжигались в печи.

Уравнения реакций синтеза:

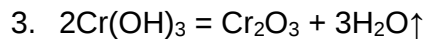
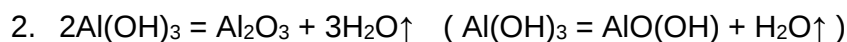
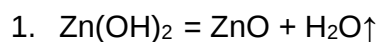
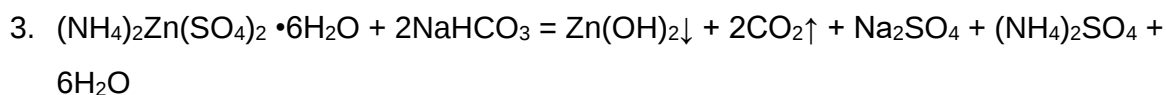
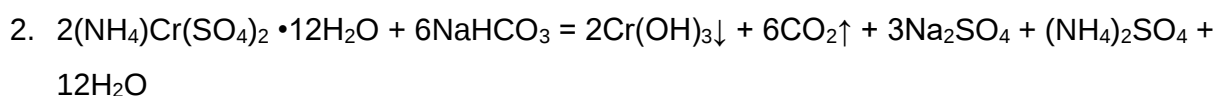
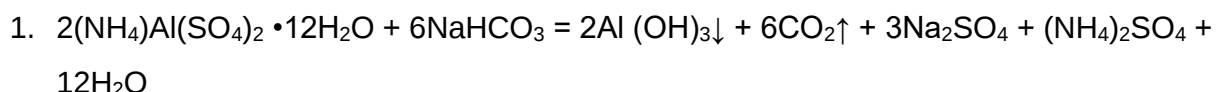




Рисунок 5. $ZnAl_{1.5}Cr_{0.5}O_4$.

Анализ результатов.

Мной были получены следующие образцы:

	$ZnAl_2O_4$	$ZnAl_{1.5}Cr_{0.5}O_4$	$ZnAl_{1.41}Cr_{0.59}O_4$	$ZnAlCrO_4$
650 хим	MMN9		MMN8	MMN7
900 мех		MMN17	MMN16	MMN14
900 хим	MMN1	MMN15	MMN2	MMN6
1200 мех		MMN11	MMN13	MMN12
1200 хим	MMN4	MMN10	MMN3	MMN5

Обсуждение результатов

Из данных по цветовой окраске, представленных в таблице выше, видно, что:

- 1) Цветовая окраска зависит как от метода получения образца, так и от температуры обжига.
- 2) Как правило, интенсивность окраски возрастает с увеличением доли хрома в соединении.
- 3) Чисто алюминиевая шпинель имеет белую окраску.

Данные рентгенофазового анализа

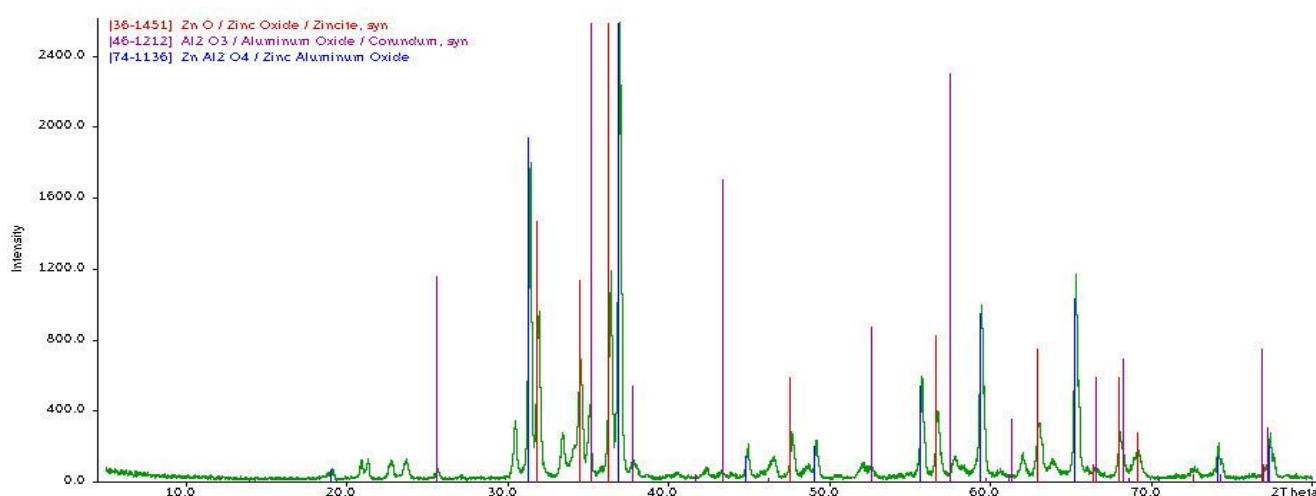


Рисунок 7. Дифрактограмма образца ZnAl₂O₄ химическое осаждение 1200°C «MMN4»

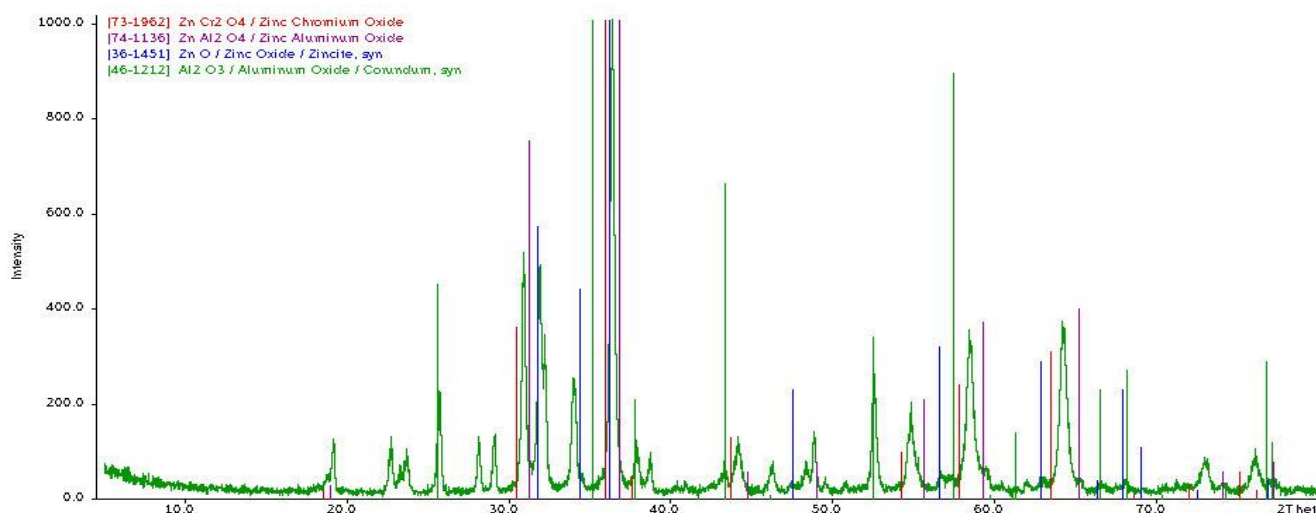


Рисунок 8. ZnAlCrO₄ химическое осаждение 1200°C «MMN5»

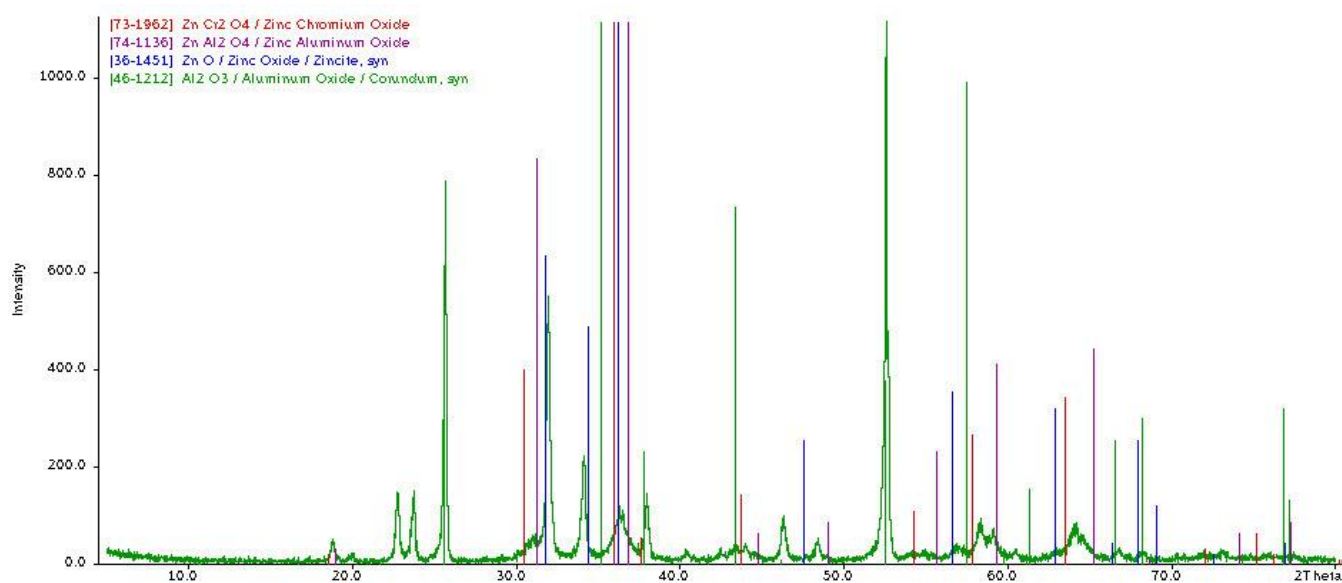


Рисунок 9. ZnAlCrO₄ химическое осаждение 900°C «MMN6»

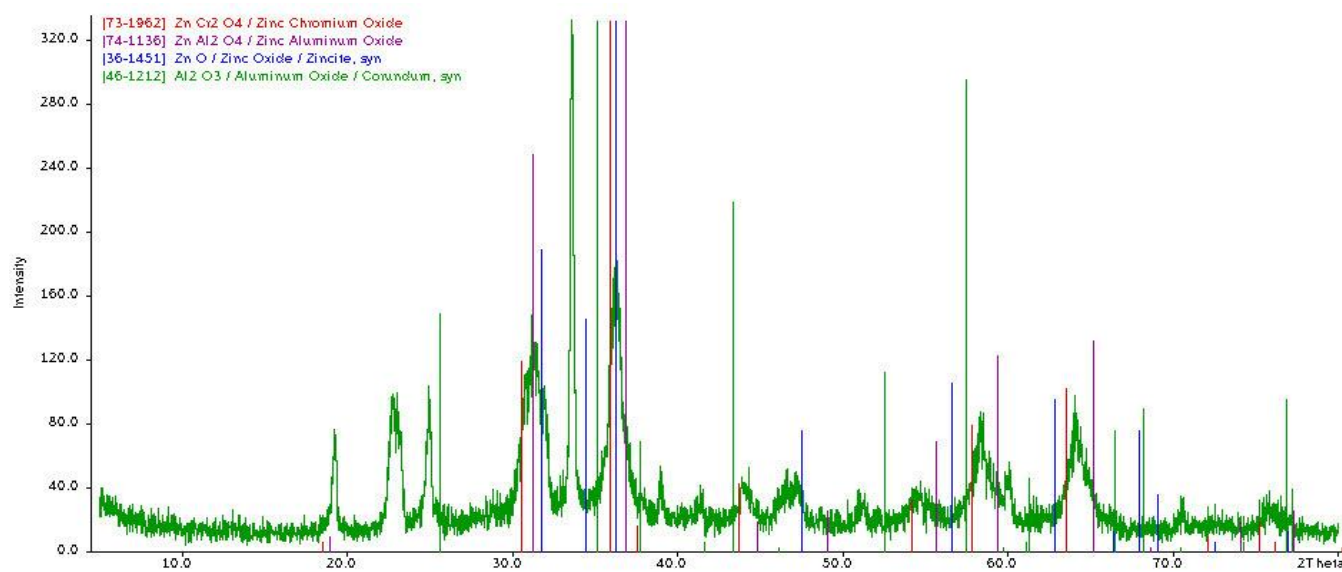


Рисунок 10. ZnAlCrO₄ химическое осаждение только воздушная горелка «MMN7»

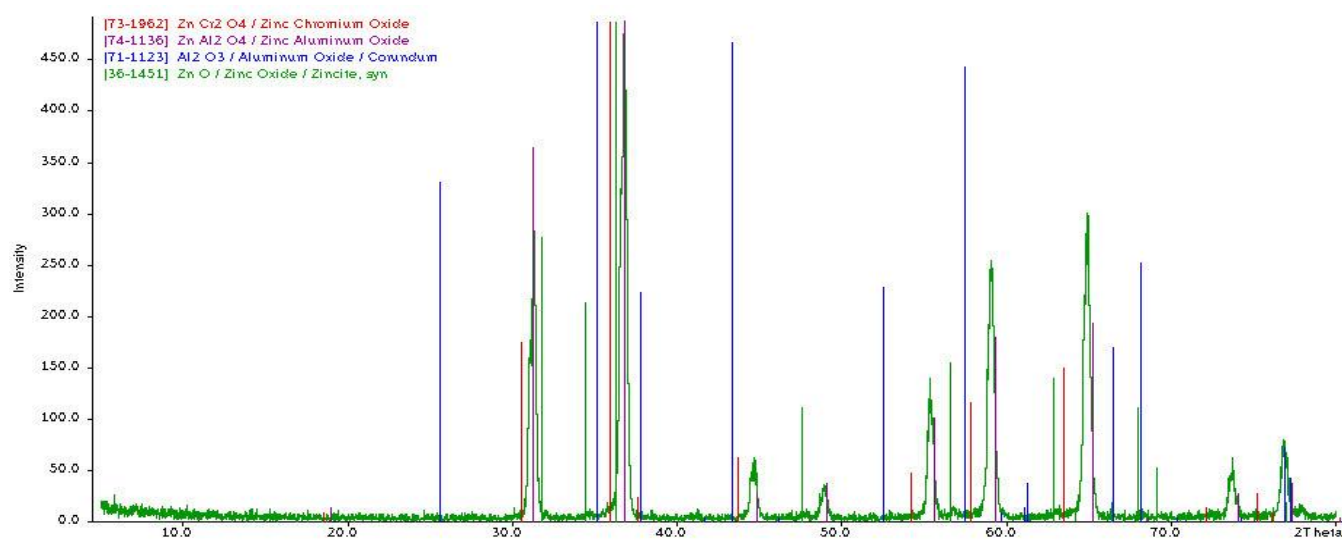


Рисунок 11. Механическое смешивание 1200°C ZnAl_{1.5}Cr_{0.5}O₄ «MMN11»

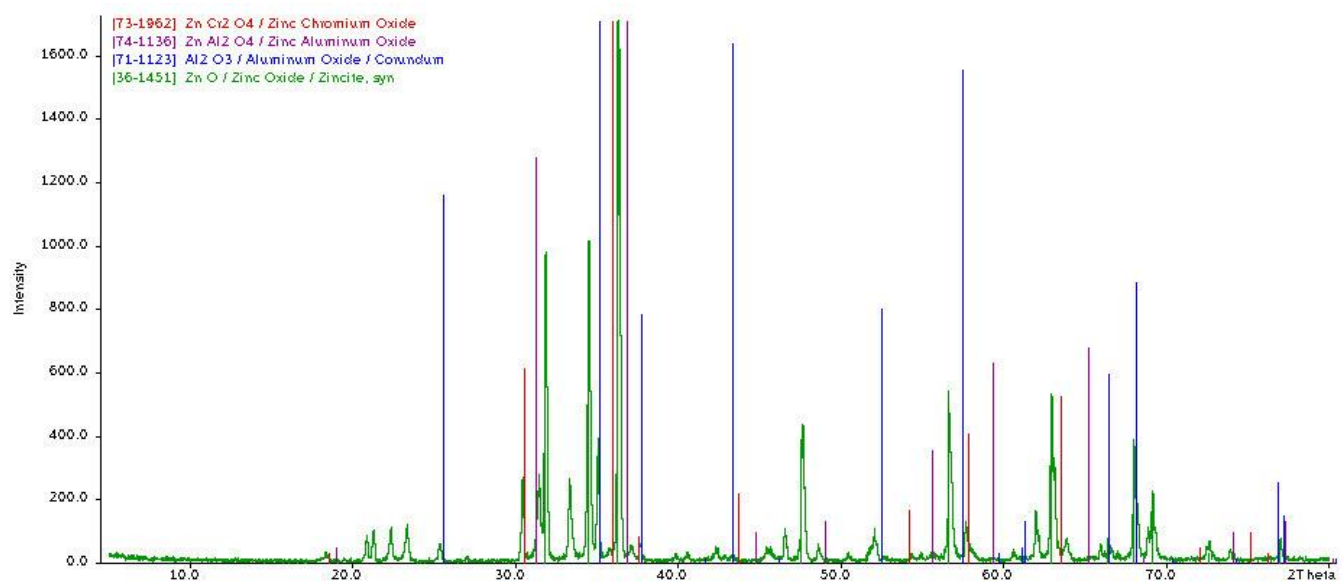


Рисунок 12. Механическое смешивание 1200°C ZnAlCrO₄ «MMN12»

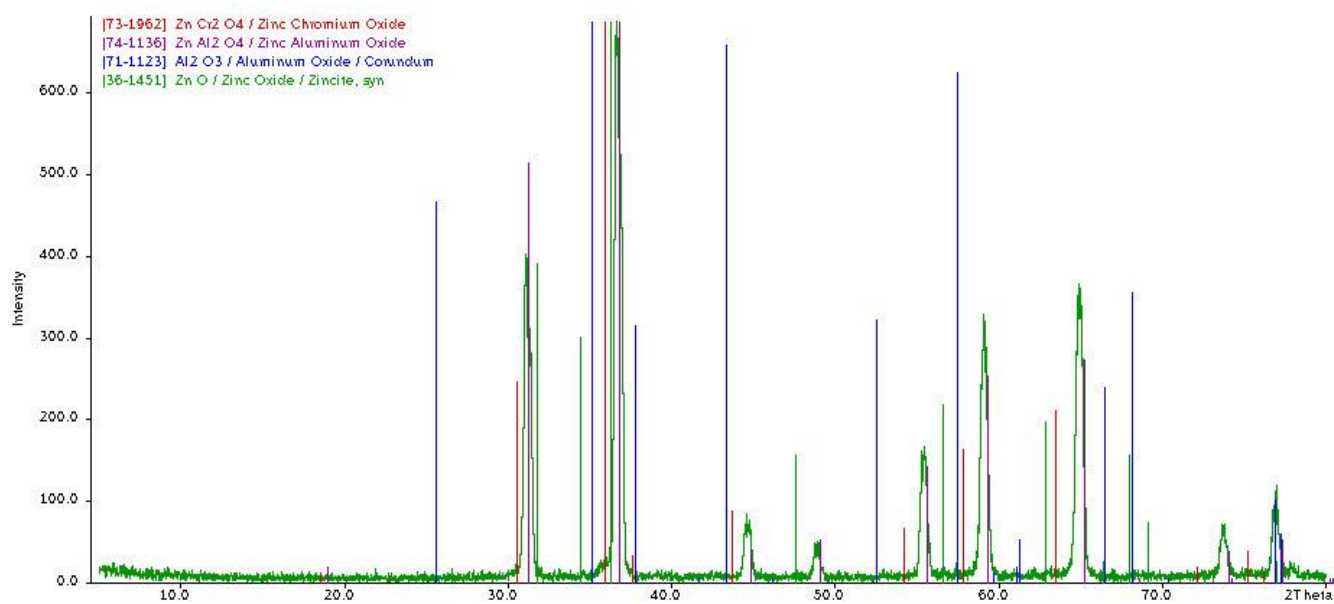


Рисунок 13. Механическое смешивание 1200°C ZnAl_{1.41}Cr_{0.59}O₄ «MMN13»

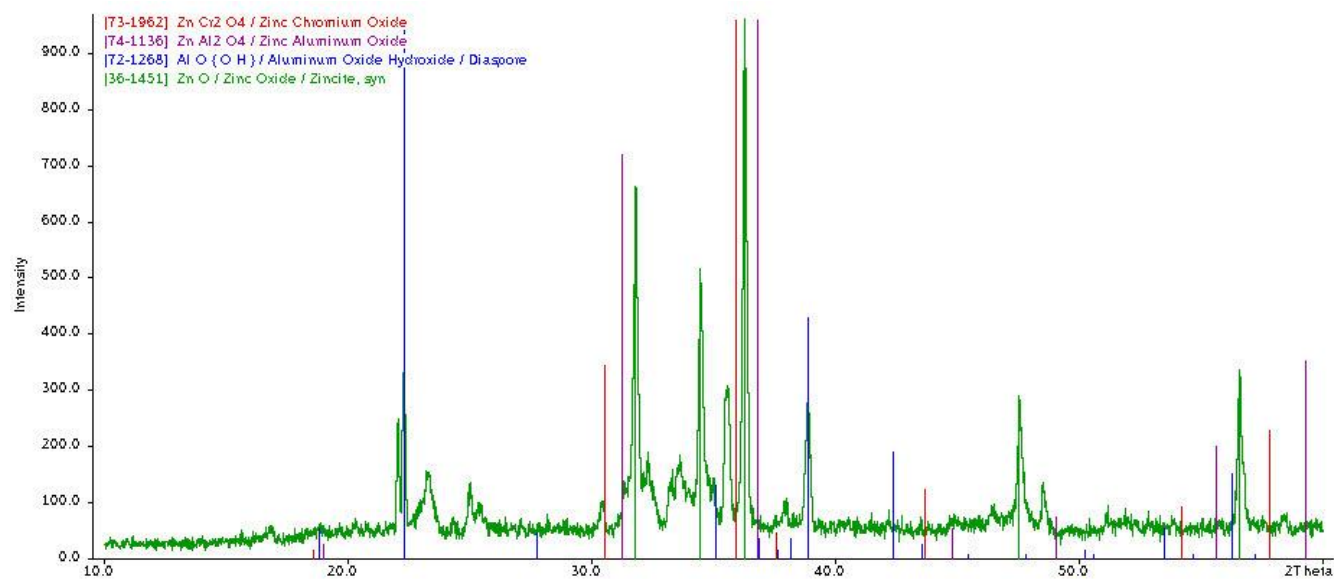


Рисунок 14. Механическое смешивание 900°C ZnAlCrO₄ «MMN14»

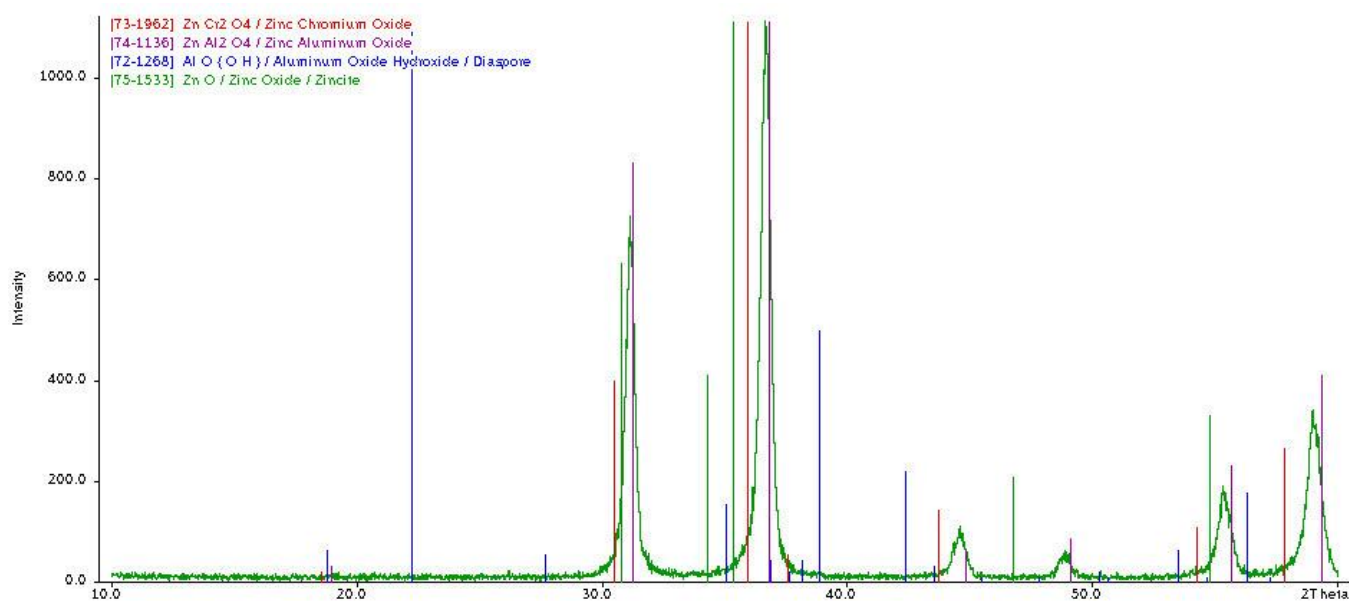


Рисунок 15. Механическое смешивание 900°C ZnAl_{1.41}Cr_{0.59}O₄ «MMN16»

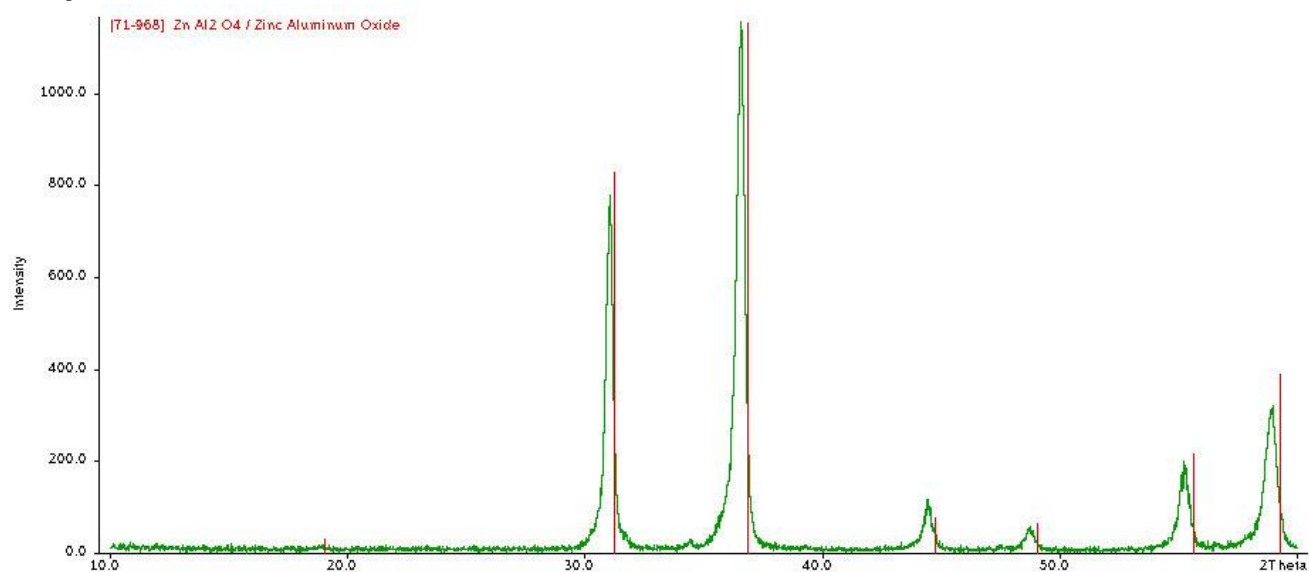


Рисунок 16. Механическое смешивание 900°C ZnAl_{1.5}Cr_{0.5}O₄ «MMN17»

Фазовый состав

Обработав, полученные данные рентгенофазового анализа логично сделать выводы о полученном составе целевых продуктов:

Сравнение обжига на горелке и в муфельной печи. Сопоставив дифрактограммы рис. 10 и рис. 9 можно заметить, что фазовый состав образцов отличается не сильно: они

содержат шпинель и некоторые примесные оксидные фазы. Однако по рис. 10 видно, что отжиг только на газовой горелке неравномерный, поэтому не происходит полной кристаллизации фаз и, следовательно, все пики очень широкие, и они сливаются.

Сравнение образцов, полученных механическим и химическим осаждением. Как видно из рис. 13, 11 и 8, Однофазная шпинель получается при малых долях хрома и механическом осаждении. Однако для получения доли выше 25% целесообразно использовать метод химического осаждения, поскольку там, в отличие от механического смешивания, образуется преобладающая по интенсивности и, соответственно, составу фаза шпинели. При этом стоит указать, что основной примесью является оксид цинка. Также обнаружено, что в «неудачных» пробах химического осаждения присутствует $\text{AlO}(\text{OH})$, который может являться причиной необразования шпинелей (поскольку это соединение достаточно устойчиво термически ($T(\text{разл.}) = 500\text{--}800^\circ\text{C}$), и его образование может являться лимитирующей стадией процесса. Этот вариант становится более вероятным, учитывая, что подобная ситуация характерна исключительно для способа химического осаждения при 900°C , где разлагается смесь именно гидроксидов.

Итак, Для синтеза шпинели с малой долей хрома ($<25\%$) предпочтительней использовать метод механического смешивания, а для больших долей ($>25\%$) – химического. При этом механическое смешивание даёт однофазную шпинель, а химическое осаждение – примесный продукт.

Сравнение состава шпинелей, полученных при отжиге при 900°C и 1200°C . Как видно из рис. 12 и 15, для механического смешивания чистая шпинель образуется уже при температуре 1200°C . Для химического осаждения же (см. рис. 9 и 8) для преимущественного образования шпинели при высоких долях хрома необходимо нагревание до 1200°C , так как интенсивность пиков шпинели при этой температуре кристаллизации становится значительно выше, а вот пики, соответствующие оксидам, наоборот, пропадают.

Итак, Для образования шпинели для механического смешивания достаточно нагрева до 900°C , а для химического необходимо 1200°C

Параметры кристаллической решетки образцов

Дополнительно можно уточнить параметры кристаллической решетки образцов в программе «WinXrow». Расчёт произведён для кубической сингонии.

	теоретический параметр, Å	расчётный параметр для 1200°C, Å	расчётный параметр для 900°C, Å
ZnAl ₂ O ₄	8,086	8,077	
ZnAl _{1.5} Cr _{0.5} O ₄	8,1345	8,144	8,111
ZnAl _{1.41} Cr _{0.59} O ₄	8,183	8,152	8,131
ZnAlCrO ₄	8,2315	8,178	
ZnCr ₂ O ₄	8,28		

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки

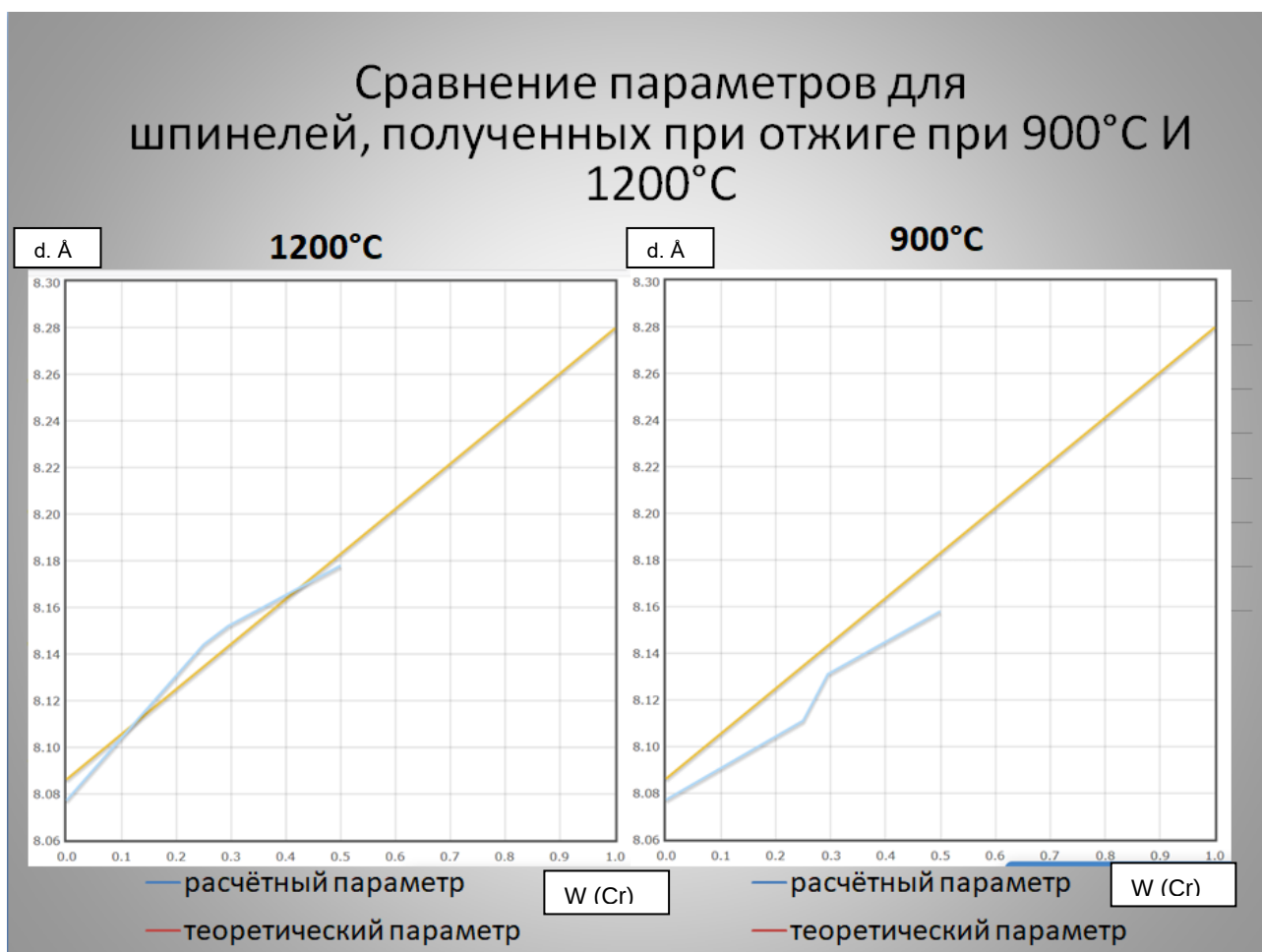


Рисунок 17. Химический закон линейной зависимости изменения параметра кристаллической решетки в твердых растворах оксидов: ZnAl₂O₄. (взяты составы

ZnAl_2O_4 ; ZnCr_2O_4 ; ZnAlCrO_4 ; $\text{ZnAl}_{1.41}\text{Cr}_{0.59}\text{O}_4$; $\text{ZnAl}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_4$) Подтверждение закона Вегарда. (в предположении полного соответствия количественных составов)

Очевидно, что погрешность изменения параметра кристаллической решетки между полученными образцами и образцами из литературных данных уменьшается с ростом температуры кристаллизации шпинели.

Определение состава шпинелей. В предположении выполнения закона Вегарда можно определить примерные составы полученных шпинелей:

Расчётный состав	ZnAl_2O_4	$\text{ZnAl}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_4$	$\text{ZnAl}_{1.41}\text{Cr}_{0.59}\text{O}_4$	ZnAlCrO_4
900°C	ZnAl_2O_4	$\text{ZnAl}_{1.72}\text{Cr}_{0.26}\text{O}_4$	$\text{ZnAl}_{1.54}\text{Cr}_{0.46}\text{O}_4$	
1200°C	ZnAl_2O_4	$\text{ZnAl}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}\text{O}_4$	$\text{ZnAl}_{1.32}\text{Cr}_{0.68}\text{O}_4$	$\text{ZnAl}_{1.05}\text{Cr}_{0.95}\text{O}_4$

Таблица 2. Состав полученных соединений

Как видно из составов, наилучший выход продукта получается при отжиге при 1200°C (средняя погрешность синтеза 4%). При кристаллизации при 900°C средняя погрешность составляет 8.75%.

Также следует отметить, что, скорее всего, в реакцию проще входят оксиды цинка и алюминия, образуя ZnAl_2O_4 , однако при повышении температуры с 900° до 1200° доля хрома в шпинели значительно возрастает и даже превышает расчётную.

Выводы:

- Были синтезированы шпинели состава $\text{ZnAl}_{(2-2x)}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$, x с $[0; 0.5]$.
- Приобретён опыт работы в «неорганическом» практикуме.
- Определены и проанализированы параметры решёток и фазовые составы для синтезированных образцов.
- Получены навыки работы в программах WinXPow, Origin.
- Выработаны оптимальные условия для синтеза шпинелей заданного состава.
- Определены окраски в зависимости от доли допирующего агента, метода синтеза и температуры обжига.

Список использованной литературы

- Ю.Д. Третьяков и др. Практикум по неорганической химии, учебное пособие, 2004
- Шевельков А.В. Баранов А.И. Бердоносков П.С. Чаркин Д.О. методическая разработка к практикуму «Начала химического эксперимента» МГУ, 2008.
- Третьяков Ю.Д. и др. Неорганическая химия. Химия элементов. М.: Химия, 2008.
- Пущаровский Вест А. Химия твердого тела
- Справочник химика, т. 3, Издание 2-е. М.: "Химия", 1965.
- Отчеты прошлых лет
- Bragg W. L., «The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal», Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 17, 43 (1914).
- Физическая энциклопедия / Гл. ред. А. М. Прохоров. Ред. кол. Д. М. Алексеев, А. М. Балдин, А. М. Бонч-Бруевич, А. С. Боровик-Романов и др.

Благодарности

Автор выражает благодарность Ларионову Д.С., Зыкину М.А., Володиной М.О., Григорьевой А.В., Брылёву О. А., Кнотько А.В., Беловой А.И. и всем, кто помог мне при выполнении данной работы.