



**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА**

Отчёт по десятинедельному практикуму

*Синтез и исследование шпинели $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4$
и твёрдого раствора $\text{Zn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{SnO}_{4+0,5x}$*

Выполнили:

Артамонов К. А.

Капелюшников А. С.

Руководители:

Ларионов Д. С.

Москва 2019

Оглавление

Оглавление	3
Аннотация.....	4
Введение	5
Цели и задачи	6
Литературный обзор.....	7
Структура	7
Свойства	7
Рентгенофазовый анализ (РФА).....	8
Закон Вегарда.....	8
Экспериментальная часть	9
Синтез шпинели $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4$ методом оксалатного осаждения.....	9
Синтез твёрдого раствора $\text{Zn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{SnO}_{4+0.5x}$ методом твердофазной гомогенизации оксидов	11
Результаты и обсуждения	12
$\text{Zn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{SnO}_{4+0.5x}$	12
$\text{Zn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{SnO}_{4+0.5x}$	15
Выводы	19
Благодарность	19
Список литературы.....	20

Аннотация

В работе представлен отчёт по синтезу веществ состава $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4$ и $\text{Zn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{SnO}_{4+0,5x}$. В ходе эксперимента была проверена гипотеза, что при твердофазном синтезе из оксидов прессовка в таблетки увеличивает выход реакции по сравнению с прокаливанием непрессованных порошков.

С полученных образцов были сняты рентгено-фазные диаграммы, по которым была проведена оценка эффективности синтеза.

Введение

Шпинель — MgAl_2O_4 . Название происходит, вероятно, от лат. *spinella* — шип из-за формы кристаллов¹. Это вещество дало название классу соединений «шпинелиды» с общей формулой AB_2O_4 (нормальная п-шпинель) или B(AB)O_4 (инвертированная i-шпинель).

Большая часть шпинелей кристаллизуется в кубической сингонии, образуя кристаллы преимущественно октаэдрического облика. Лишь некоторые принадлежат к тетрагональной сингонии, причем облик их кристаллов также октаэдрический (например, хризоберилл (BeAl_2O_4)). Ионный радиус Be^{2+} настолько мал, что это соединение имеет существенно отличную структуру, кристаллизуясь в ромбической сингонии).

Шпинели из-за своей обширной цветовой палитры находят широкое применение в производстве и быту, например, их используют как красящие пигменты или в качестве имитации драгоценных камней. Цвет шпинелей определяется степенью окисления основных катионов и наличием примесей. По окраске и составу выделяют разновидности: благородная шпинель (балэ-рубин, или рубицелл) - рубиново- и огненно-красная до сиренево-розовой (хромофор Cr^{3+}); сапфировая шпинель — голубая до синей (до 3,5% FeO); хлорошпинель — травяно- и оливково-зеленая (Fe^{3+}); плеонаст, или цейлонит, - непрозрачная черно-зеленая до черной (до 15% FeO); цинксодержащая ганношпинель (Zn^{2+}) — голубовато-зеленая, темно-синяя, фиолетовая; пикотит (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}) — высокохромистая шпинель, непрозрачная черно-зеленая до черной; примеси хромофоров обуславливают также оранжевую, красновато-бурую и коричневую окраски².



Рис 1. Благородная шпинель

Шпинели имеют высокую твёрдость (5-8 по шкале Мооса), поэтому их используют в качестве абразивов и режущих частей инструментов, для которых важна прочность и износостойкость.

Цели и задачи

Цель: синтез порошков состава $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4$ и $\text{Zn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{SnO}_{4+0,5x}$, исследование свойств полученных образцов.

Задачи:

1. Синтезировать вещества состава $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4$ и $\text{Zn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{SnO}_{4+0,5x}$, используя разные методики.
2. Сравнить эффективность методов.
3. Приобрести навыки работы в WinXpow, Jana2006, Origin и Match.
4. Получить опыт работы в химической лаборатории.
5. Получить опыт в написании научных работ.

Литературный обзор

Структура

Кристаллические структуры шпинелей родственны собственно минералу шпинели. Кристалл шпинели имеет ГЦК-решетку, в узлах которой расположены анионы, образующие плотнейшую кубическую трехслойную упаковку. Элементарная ячейка - куб с удвоенным ребром: она состоит из 8 катионов X, 16 катионов Y и 32 аниона, то есть, на элементарную ячейку приходится восемь формульных единиц, то есть, формулу можно представить в виде $A_8B_{16}O_{32}$. В структуре нормальной шпинели 8 атомов металла A занимают тетраэдрические позиции, а 16 атомов металла B — октаэдрические позиции. Можно считать, что структура образована чередующимися кубиками со структурами типа ZnS и NaCl. В структуре шпинели имеются две различные катионные подрешетки: тетраэдрическая (А-подрешетка), и октаэдрическая, (В-подрешетка). Координационное число аниона в решетке шпинели равно 12, координационное число катиона в тетраэдрическом положении 4, в октаэдрическом положении 6. Катионное распределение по подрешеткам А и В определяется типом химических связей, которые возникают между атомами катионов и атомами кислорода. По характеру распределения катионов в тетраэдрических позициях выделяют шпинели: нормальные (8 тетраэдров занято катионами A^{2+} , 16 октаэдров - катионами M^{3+}); обращенные (8 тетраэдров занято M^{3+} , 16 октаэдров — $8A^{2+}$ и $8M^{3+}$); промежуточные³.

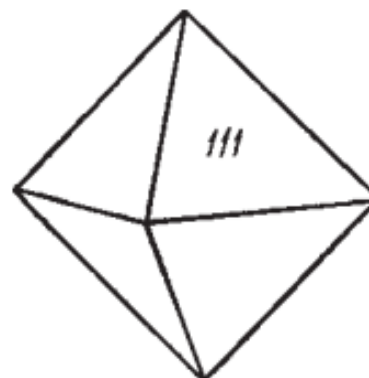


Рис 2. Кристалл шпинели $MgAl_2O_4$

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 семейства⁴.

Свойства

1. Большинство шпинелей растворимы в концентрированных кислотах и все растворимы в растворах $KHSO_4$ и Na_2CO_3 .
2. Плотность, отражательная способность, твёрдость, параметр элементарной ячейки, магнитные и электрические свойства существенно зависят от состава и характера распределения катионов, заметно колеблются в пределах каждой группы.
3. Характерны высокотемпературные условия образования.
4. Устойчивы к выветриванию, сохраняются в россыпях.

Рентгенофазовый анализ (РФА)

Основной задачей РФА является идентификация фаз в смеси на основе анализа дифракционной картины, даваемой исследуемым образцом⁵. Когерентно рассеянные рентгеновские лучи интерферируют между собой, при этом дифракционной решеткой для рентгеновского излучения служит кристаллическая решетка, поскольку межплоскостные расстояния в кристалле сравнимы с длиной волны излучения. По закону Вульфа-Брэгга, максимумы дифракционной картины будут наблюдаться на определенных углах рассеяния в зависимости от межплоскостных расстояний:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

Где λ – длина волны облучения, n – порядок дифракционного максимума, d – межплоскостное расстояние, θ – угол рассеяния.

Из дифракционной картины (зависимости интенсивности сигнала от угла отражения) можно найти межплоскостные расстояния, и на их основе определить структуру вещества. Межплоскостные расстояния в кристалле связаны с параметрами элементарной ячейки. Так, для кристалла кубической сингонии, межплоскостные расстояния для плоскости, заданной индексами Миллера h, k, l , межплоскостное расстояние связано с параметром решетки, а по формуле:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2)$$

Форма пиков, в частности их ширина на полувысоте связана с размерами кристаллитов согласно уравнению Шеррера:

$$\beta = \frac{K\lambda}{l \cos \theta} \quad (3)$$

Где l – средний размер кристаллов, K – безразмерный коэффициент формы частиц, β – ширина рефлекса на полувысоте (полная ширина на уровне половинной амплитуды).

Из этого уравнения, справедливого для кристаллитов не больше 0,1-0,2 мкм в диаметре, можно сделать вывод, что для малого размера кристаллитов будут наблюдаться уширенные пики.

Закон Вегарда

Закон Вегарда — эмпирическое правило, которое гласит, что существует линейная зависимость при постоянной температуре между параметрами кристаллической решётки сплава и концентрацией отдельных его элементов. Для параметра решётки, a кристалла кубической сингонии (к примеру, шпинели вида $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4$) закон принимает вид:

$$a_{\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4} = xa_{\text{CoSn}_2\text{O}_4} + (1-x)a_{\text{ZnSn}_2\text{O}_4} \quad (4)$$

Где x – содержание кобальта, $a_{\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4}$ – параметр ячейки твердого раствора (сплава), $a_{\text{CoSn}_2\text{O}_4}$ и $a_{\text{ZnSn}_2\text{O}_4}$ – параметры ячейки веществ с крайним положением замещения.

Закон Вегарда справедлив в предположении сходных кристаллических структур для обоих компонентов твердого раствора (сплава). Таким образом, параметры кристаллической решётки твёрдого раствора материалов с одинаковой структурой решётки, могут быть найдены путём линейной интерполяции между параметрами решётки исходных соединений.

Экспериментальная часть

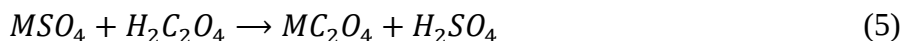
Синтез шпинели $Co_xZn_{2-x}SnO_4$ методом оксалатного осаждения

Прекурсоры:

- оксалат кобальта ($CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$)
- оксалат цинка ($ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$)
- оксалат олова ($SnC_2O_4 \cdot H_2O$),

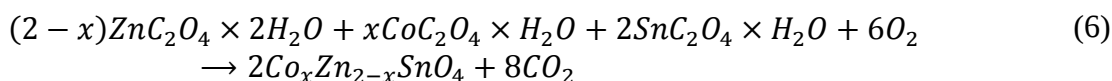
Вещества были получены по схожей реакции из соответствующих сульфатов:

(M = Co, Zn, Sn)



Раствор соответствующего сульфата был нагрет и при перемешивании стеклянной палочкой к нему подсыпался избыток щавелевой кислоты. При получении оксалата олова к раствору сульфата была добавлена оловянная пластинка⁶ для предотвращения перехода олова Sn^{2+} в Sn^{4+} .

Во всех случаях оксалат выпадал в осадок (белый в случае олова и цинка, розовый — кобальт), который отфильтровывался через воронку, а затем под пониженным давлением. Высушенные осадки смешивались в рассчитанных соотношениях (количество веществ на 10 г продукта приведено ниже в таблице) и обжигались на горелке Теклю до окончания выделения газа.



X (%)	m $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (г)	m $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (г)	m $SnC_2O_4 \cdot H_2O$ (г)
5	5,89	0,15	7,20
15	5,60	0,44	7,21
25	5,31	0,73	7,22
35	5,02	1,03	7,24
45	4,72	1,33	7,25

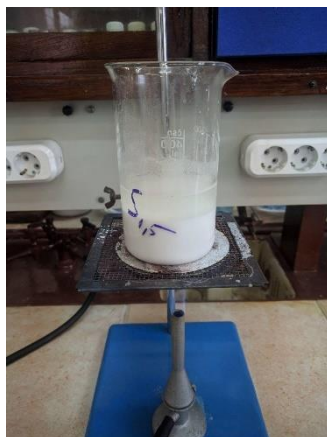


Рис 3. Осаждение SnC_2O_4



Рис 4. Фильтрация осадка



Рис 5. Прокаливание готовой смеси

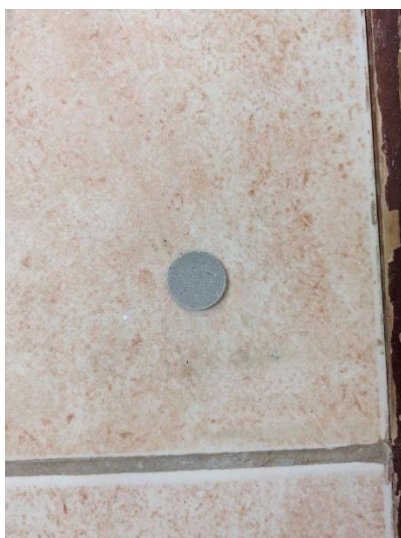


Рис 6. Таблетка



Рис 7. Готовые вещества состава $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4$

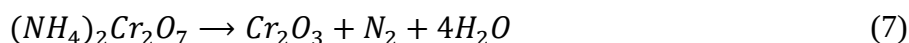
Обожжённый порошок был разделён на три части: первая обжигалась в печи при 1200 °С, вторая при 900 °С, третья — контрольная, не обжигалась в печи. Каждый состав был спрессован в таблетку при помощи гидравлического пресса и обожжён вместе с порошком.

Синтез твёрдого раствора $Zn_{2-x}Cr_xSnO_{4+0.5x}$ методом твердофазной гомогенизации оксидов

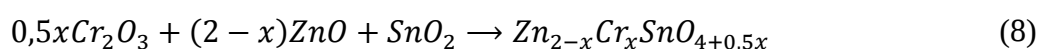
Прекурсоры:

- Оксид хрома III (Cr_2O_3)
- Оксид цинка (ZnO)
- Оксид олова IV (SnO_2)

Оксид олова и цинка были в готовом виде в лаборатории, оксид хрома получали по следующей реакции.



Навески оксидов (представлены в таблице на 10 г конечного продукта) смешивались и перетирались в ступке до состояния однородного, мелкодисперсного порошка, затем прессовались в таблетки и часть обжигалась при 900 °С, часть при 1200 °С.

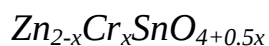


X (%)	m Cr_2O_3 (г)	m ZnO (г)	m SnO_2 (г)
10	0,24	4,94	4,82
30	0,73	4,44	4,83
50	1,22	3,93	4,85
70	1,72	3,42	4,87
90	2,22	2,90	4,88
110	2,72	2,38	4,90
130	3,22	1,86	4,92
150	3,73	1,33	4,93
170	4,25	0,80	4,95
190	4,76	0,27	4,97



Рис 8. Готовые вещества состава $Zn_{2-x}Cr_xSnO_{4+0.5x}$

Результаты и обсуждения



В ходе работы было проверено влияет ли прессовка в таблетку на свойства полученного вещества и на его выход при проведении реакции при разных температурах.

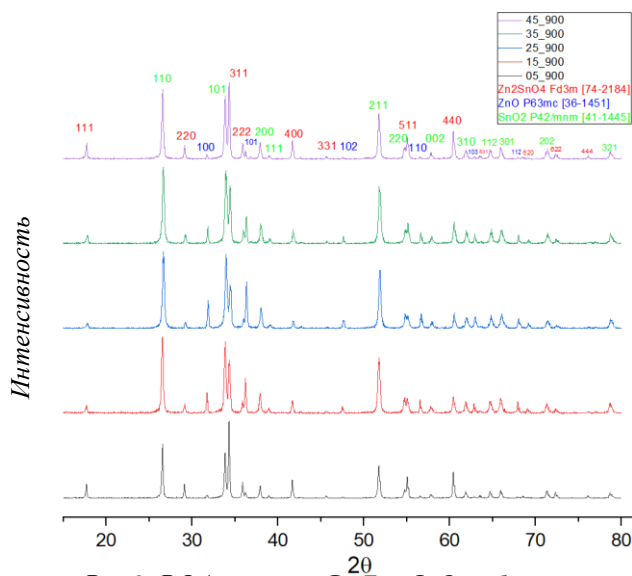


Рис 9. РФА шпинели $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4$, обожжённой при 900°C, в виде порошка

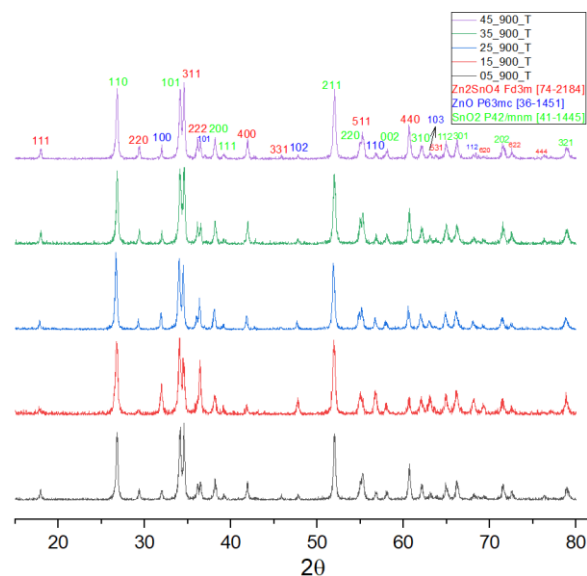


Рис 10. РФА шпинели $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4$, обожжённой при 900°C, в виде таблетки

В обоих случаях получалась шпинель $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4$, но ни в одном случае не удалось получить однофазный продукт.

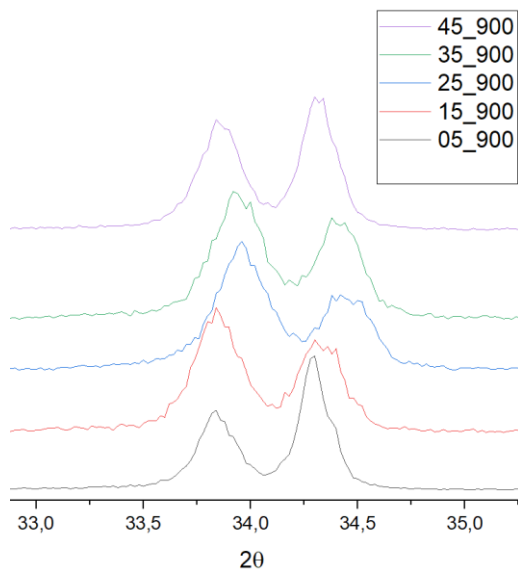


Рис 11. Фрагмент РФА шпинели $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4$, обожжённой при 900°C , в виде порошка

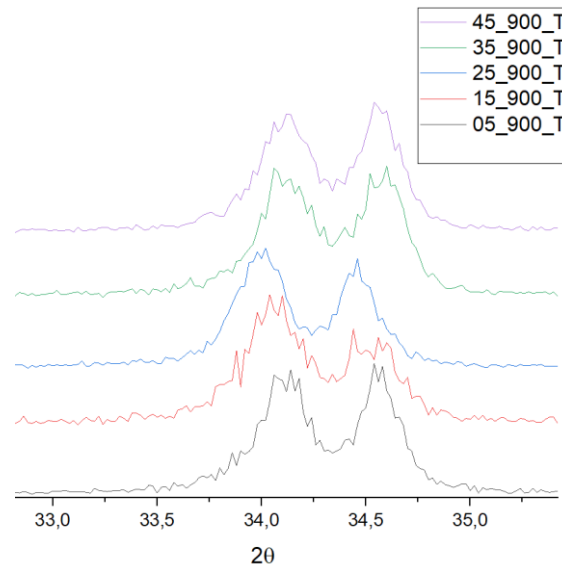


Рис 12. Фрагмент РФА шпинели $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4$, обожжённой при 900°C , в виде таблетки

Несмотря на видимое сходство образцов, можно видеть, что пики образца из таблетки сдвинуты вправо относительно пиков порошка.

Пики составов, обожжённых при 1200°C , лежат на одной вертикальной прямой, из чего можно сделать вывод, что допирование не произошло, то есть шпинель не существует при этой температуре.

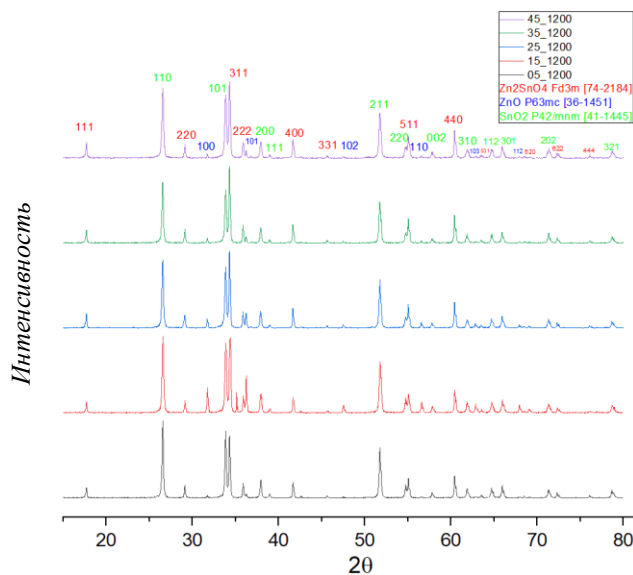


Рис 13. РФА шпинели $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4$, обожжённой при 1200°C , в виде порошка

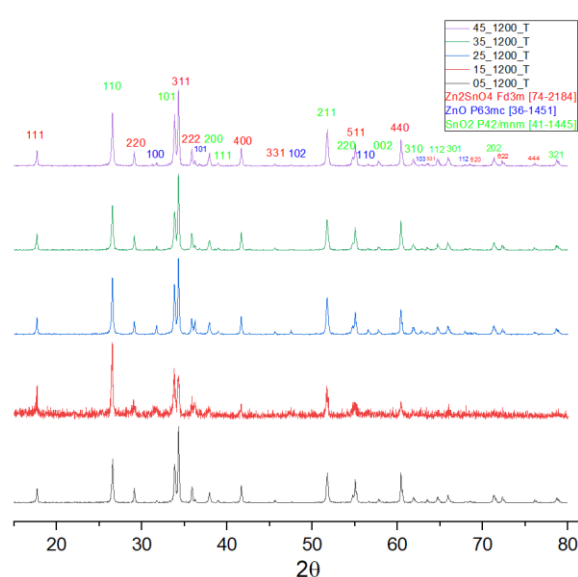


Рис 14. РФА шпинели $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4$, обожжённой при 1200°C , в виде таблетки

На рис. 11-12 видно, что сначала смещение пиков происходит в одну сторону, а при $x \approx 35\%$ в противоположную. Поэтому мы считаем, что на графике зависимости параметра кристаллической решетки от процентного содержания Co, должен быть излом. Это можно объяснить тем, что в данной шпинели Co и Zn в крайних точках находятся и в октаэдрическом и в тетраэдрическом окружениях (радиус Co^{2+} меньше радиуса Zn^{2+} в тетраэдрическом окружении и больше в октаэдрическом окружении). Можно предположить, что при допировании сначала кобальт идет в октаэдрическую позицию, что приводит к увеличению параметра решетки, а потом замещается в тетраэдрическую позицию, что приводит к уменьшению параметра решетки.

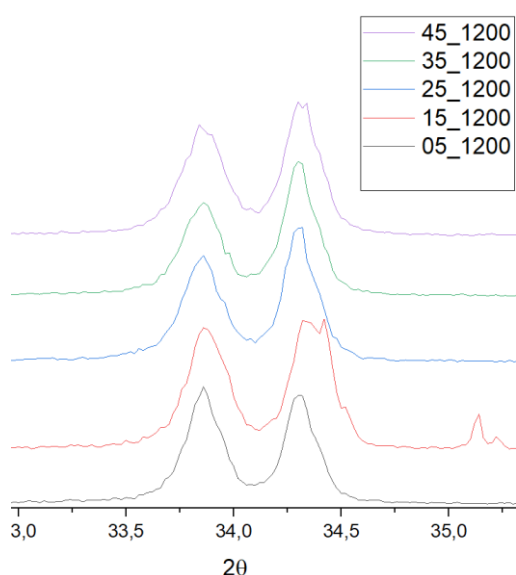


Рис 15. Фрагмент РФА шпинели $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4$, обожжённой при 1200°C , в виде порошка

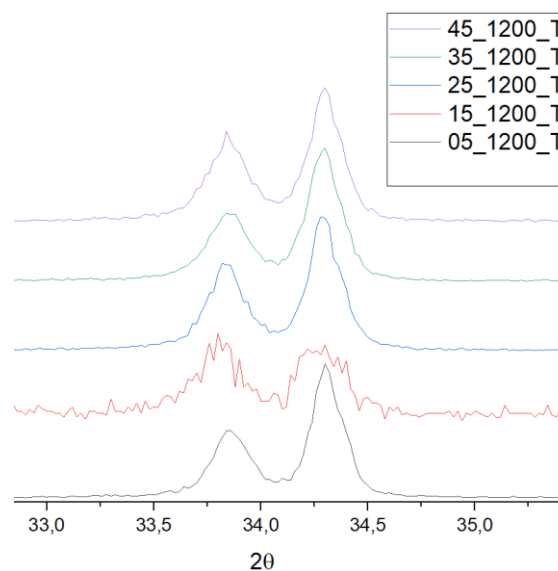


Рис 16. Фрагмент РФА шпинели $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4$, обожжённой при 1200°C , в виде таблетки

Из приведённых графиков можно судить, что прессование в таблетку если и повлияло на ход реакции, то крайне незначительно: тенденция изменения параметра кристаллической решётки от процента замещения не изменилась, как и значения самого параметра.



Твёрдый раствор $\text{Zn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{SnO}_{4+0.5x}$ обжигался только в таблетках при 900°C и

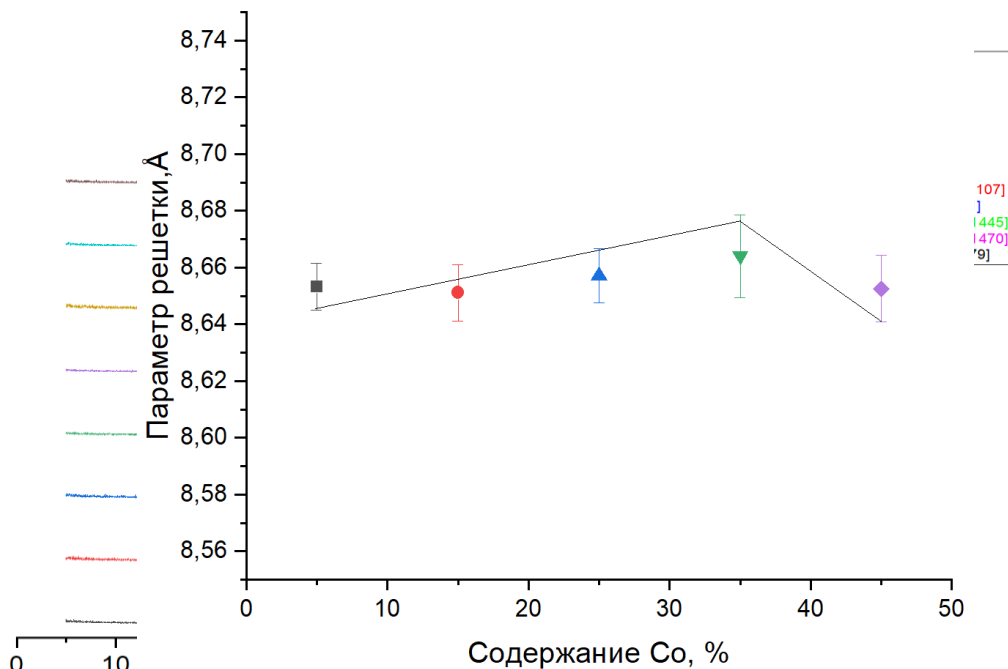


Рис 17. Закон Вегарда для шпинели $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4$, обожжённой при 900°C, в виде порошка

Рис 19. РФА твёрдого раствора $\text{Zn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{SnO}_{4+0.5x}$ обожжённого при 900°C, в виде таблетки

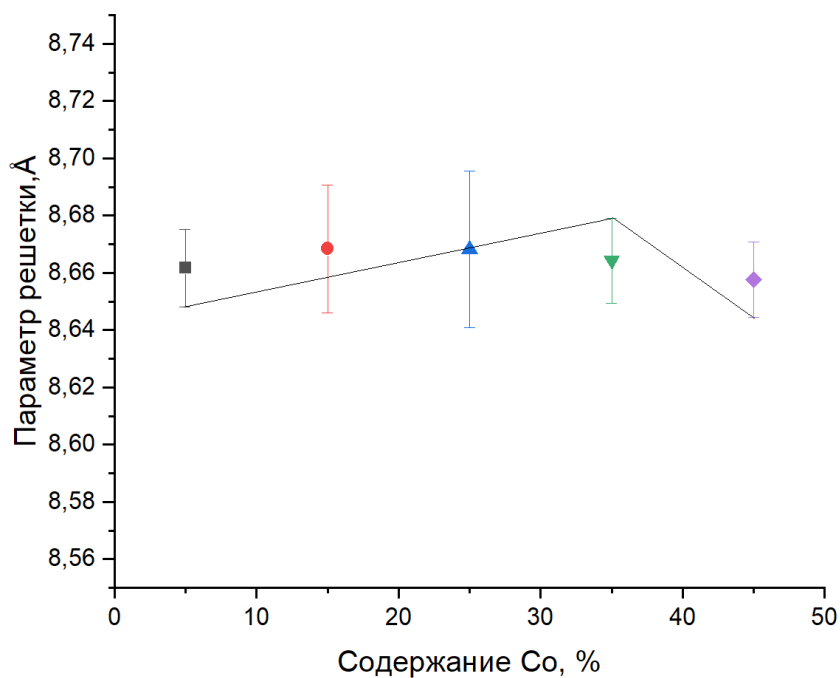


Рис 18. Закон Вегарда для шпинели $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4$, обожжённой при 900°C, в виде таблетки

1200°C. Удалось произвести исследования образцов с процентом замещения $x = 10 - 150\%$.

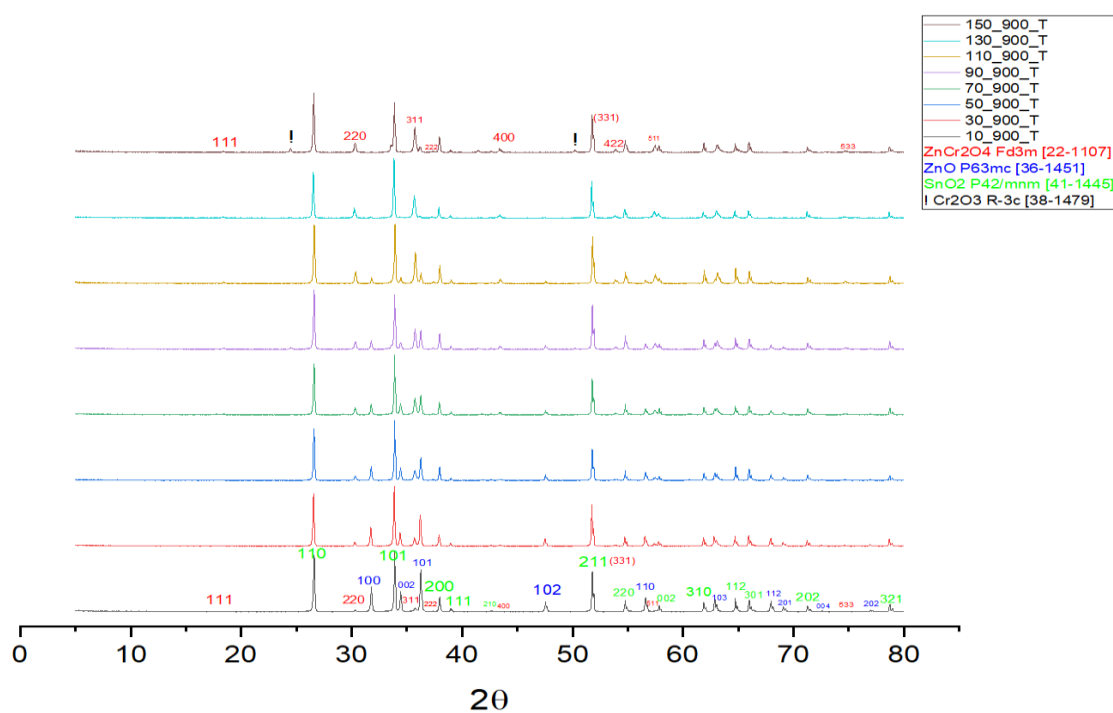


Рис 20. РФА твёрдого раствора $Zn_{2-x}Cr_xSnO_{4+0.5x}$ обожжённого при 1200°C, в виде таблетки

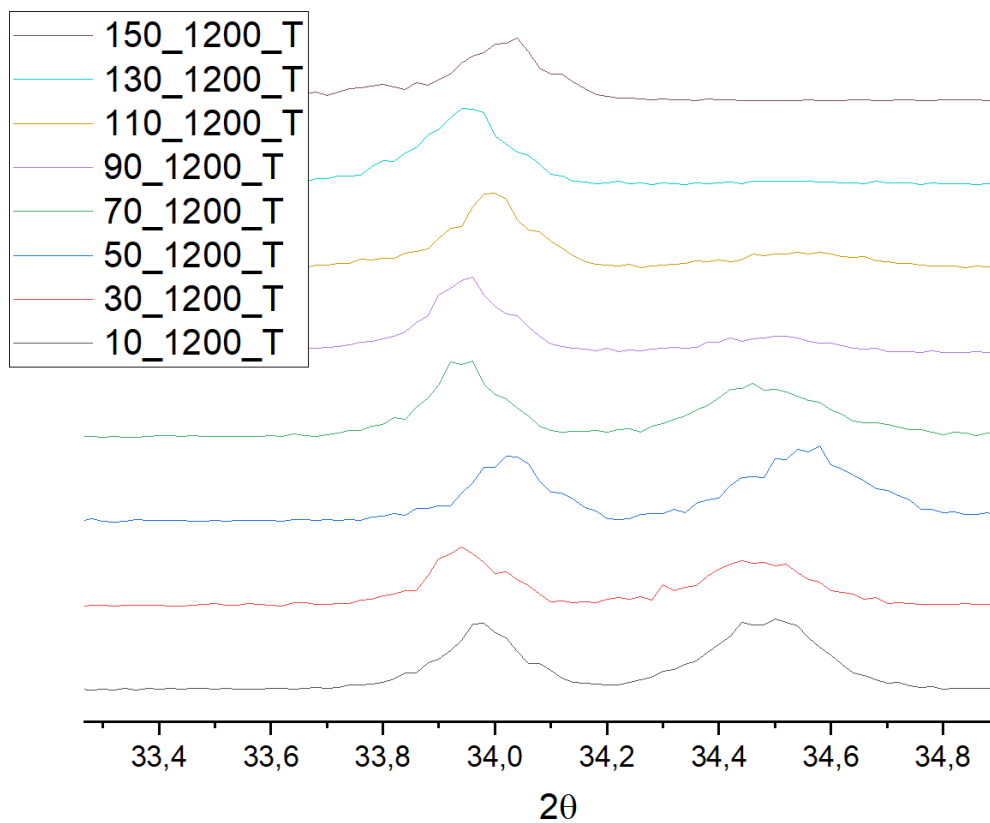


Рис 21. Фрагмент РФА твёрдого раствора $\text{Zn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{SnO}_{4+0.5x}$, обожжённого при 1200°C , в виде таблетки

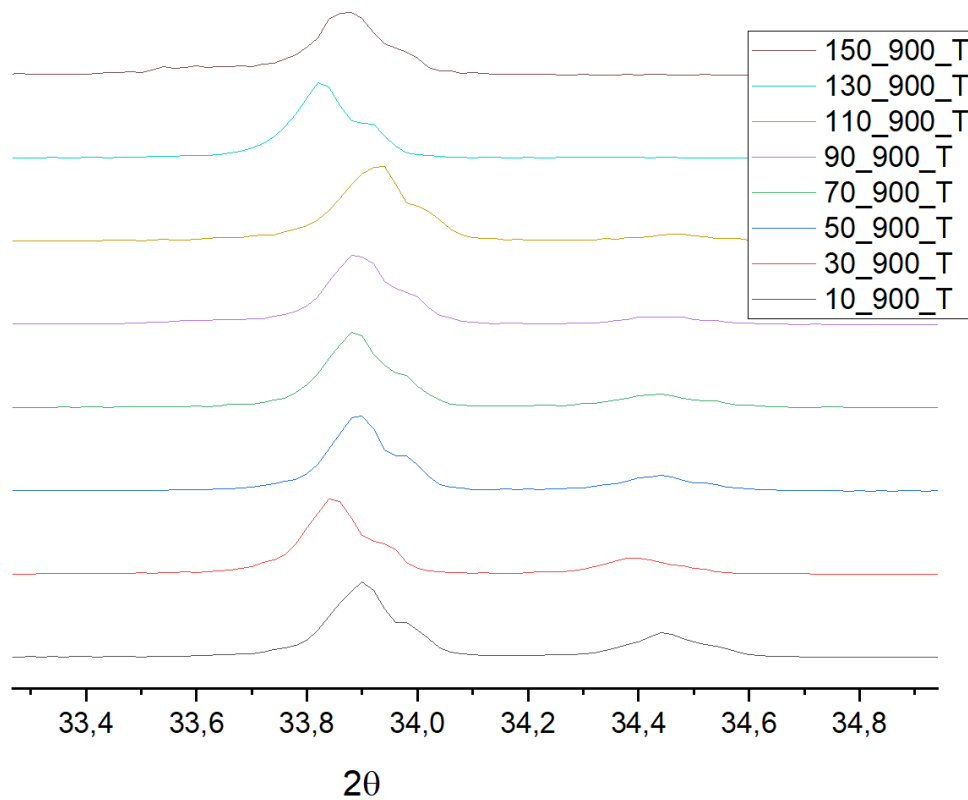


Рис 22. Фрагмент РФА твёрдого раствора $\text{Zn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{SnO}_{4+0.5x}$, обожжённого при 900°C , в виде таблетки

Из результатов РФА следует, что при увеличении x при 900°C происходит увеличение количества фазы хромовой шпинели.

При 1200°C при маленьких x присутствует фаза оловянной шпинели. При этом, при увеличении доли оксида хрома в системе, интенсивность пиков, соответствующих этой шпинели, уменьшается, появляются пики, которые соответствуют хромовой шпинели, и их интенсивность постепенно увеличивается. При $x = 150\%$ фаза хромовой шпинели полностью заменила фазу оловянной. Можно сделать вывод, что цинковая шпинель постепенно допируется хромом, переходя в шпинель состава ZnCr_2O_4 .

Таким образом, при 900°C и 1200°C наблюдается несколько фаз, причём фазы имеют разный состав при одинаковом составе исходной смеси и разной температуре, из чего можно заключить, что при разных условиях допируются разные атомы, либо при 900°C допирование не происходит.

Поскольку не нашлось однофазных образцов закон Вегарда нельзя проверить надёжно из-за большой погрешности в размерах решётки.

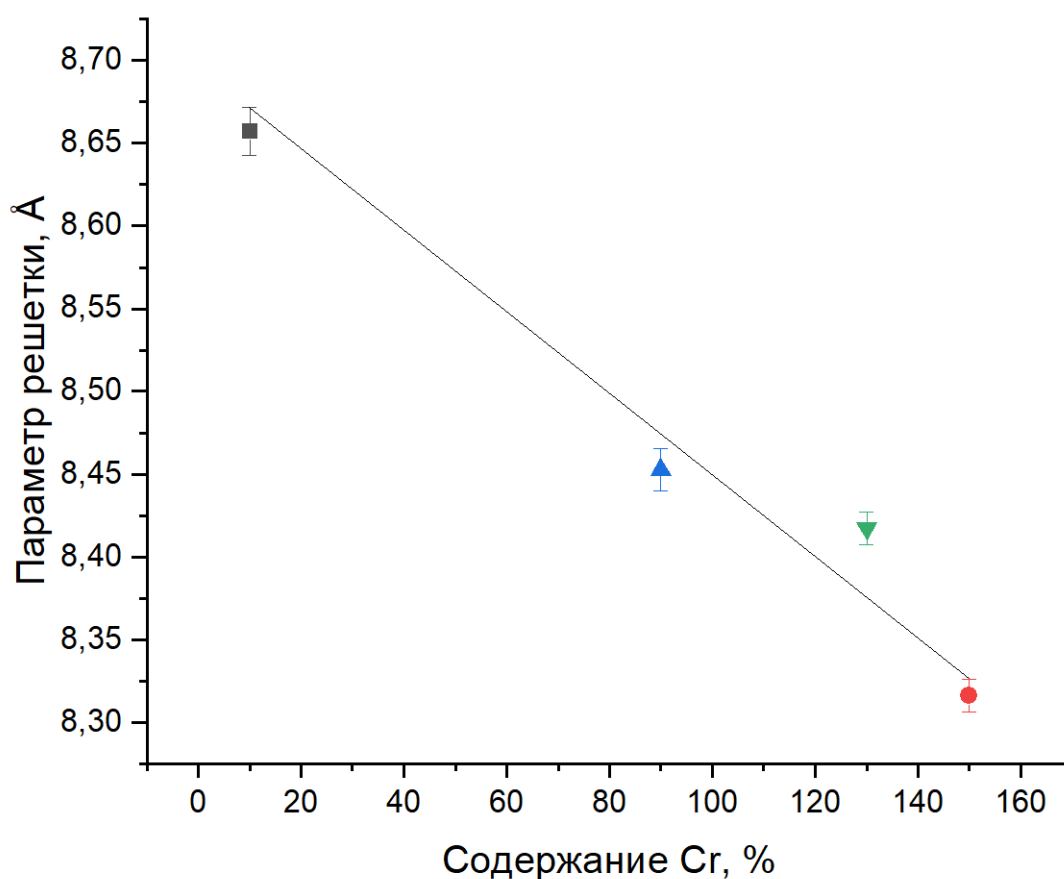


Рис 23. Закон Вегарда для твёрдого раствора $\text{Zn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{SnO}_{4+0,5x}$ обожжённого при 1200°C , в виде таблетки

Выводы

- Получили вещества $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4$ и $\text{Zn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{SnO}_{4+0,5x}$
- Исследовали области существования шпинели
- Исследовали влияние прессовки образцов на их состав
- Проверили закон Вегарда для исследуемых веществ

Благодарность

Выражаем благодарность за помощь в выполнении практикума:

- Ларионову Д. С.
- Харченко А. В.
- Козлову Д. А.
- Кнотько А. В.
- Путляеву В. И.
- Глазковой Я. С.
- Григорьевой А. В.
- Симоновой А. А.

Список литературы

- (1) Бетехтин А. Г. *Курс Минералогии*; Издательство «КДУ», 2007.
- (2) Чухров Ф. В; Бонштедт-Куплетская. Э. М. *Кристаллохимия*, 2nd ed.; Издательство «Наука», 1867; Vol. 2.
- (3) Никольский Б. П. *Справочник Химика, Том 3. Химическое Равновесие и Кинетика. Свойства Растворов. Электродные Процессы*; Москва; “Химия”; Vol. 3.
- (4) Журнал Неорганической Химии. In *Журнал неорганической химии*; 2006; Vol. 21, pp 1–7.
- (5) Хабас Т.А.; Вакалова Т.В.; Громов А.А.; Кулинич Е.А. РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ, Методические Указания. 2007.
- (6) Козлов Д. А.; Москаленко Е. А. Отчёт По Десятинедельному Практикуму Исследование Свойств Шпинели Составы $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4$ и Бинарных Систем На Основе Оксидов Цинка и Олова.