

Отчет по десятинедельному практикуму

Синтез шпинели общего вида



Работу выполнили:

Студенты 1-го курса ФНМ
Дымшакова А.,
Филиппов Я.,

Научный руководитель:

проф., д.х.н. Коренев Ю.М.

План.

I. Введение

II. Литературный обзор.

III. Экспериментальная часть:

- а) схема синтеза;
- б) синтез шенитов;
- в) метод твердофазного синтеза;
- г) синтез шпинелей методом соосаждения;
- д) рентгенофазовый анализ образцов.

IV. Выводы и пожелания.

V. Список используемой литературы.

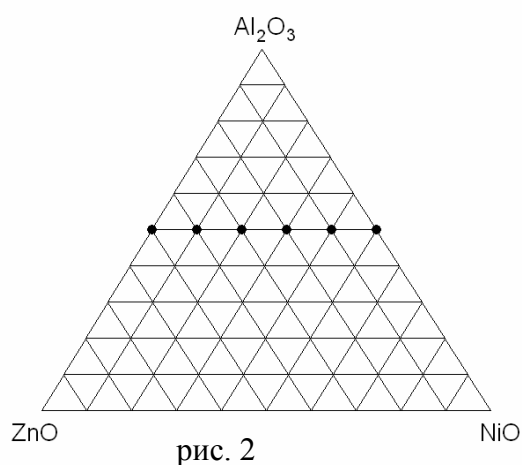
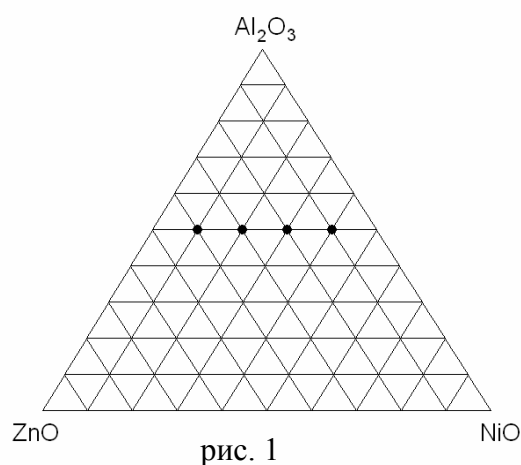
VI. Приложения.

I. Введение.

Целью нашей работы являлось получение серии сложных оксидов общего вида $x\text{ZnO} \cdot (1-x)\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, которые иначе можно представить, как двойные алюминаты цинка-никеля $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$. Данные соединения имеют структуру шпинели. Наличие в них катиона (Ni^{2+}) должно придать оксидам голубой оттенок, зависящий от мольной доли оксида никеля в твердом растворе.

Для определения наиболее эффективного метода получения данного соединения синтез проводился двумя способами: спеканием механической смеси цинк- и никель аммонийных шенитов и алюмоаммонийных квасцов; совместным осаждением нерастворимых соединений цинка, никеля и алюминия гидрокарбонатами.

Составы полученных веществ указаны на диаграммах: для метода твердофазного синтеза – рис. 1, для метода соосаждения – рис. 2.



Для всех соединений был проведен рентгенофазовый анализ.

II. Литературный обзор.

Твердый раствор, получением которого мы занимались, имеет структуру шпинельного типа. Поэтому целесообразно рассмотреть решетку минерала, называемого шпинелью.

Шпинели – группа минералов класса сложных окислов с общей формулой AB_2O_4 или $A(A,B)O_4$, где A – Mg , Zn , Mn , Fe^{2+} , Co , Ni ; B – Al , Fe^{3+} , Cr , Mn , Ti^{4+} , V^{3+} . Шпинели представляют собой систему твердых растворов с широко развитым изоморфизмом катионов A и B . В зависимости от преобладания катиона B различают: алюмошпинели (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 ванадишпинели (кульсонит FeV_2O_4). В пределах каждого изоморфного ряда смесимость минералов полная, а между членами различных рядов – ограниченная.

Шпинели кристаллизуются в кубической системе, образуя в основном октаэдрические кристаллы. 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). Внедрение ионов в идеальную кислородную решетку приводит к ее изменениям: тетраэдр увеличивается, но остается правильным, а октаэдр уменьшается с небольшими искажениями.

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+}) и промежуточные шпинели.

Для всех минералов характерны высокая твердость (5-8 по минералогической шкале), химическая и термическая устойчивость. 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 шпинели характерны высокотемпературные условия образования; к выветриванию устойчивы, сохраняются в россыпях.

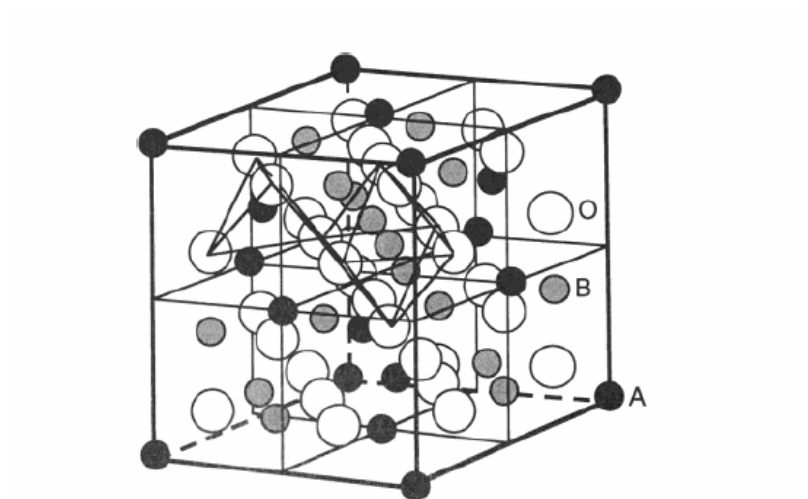
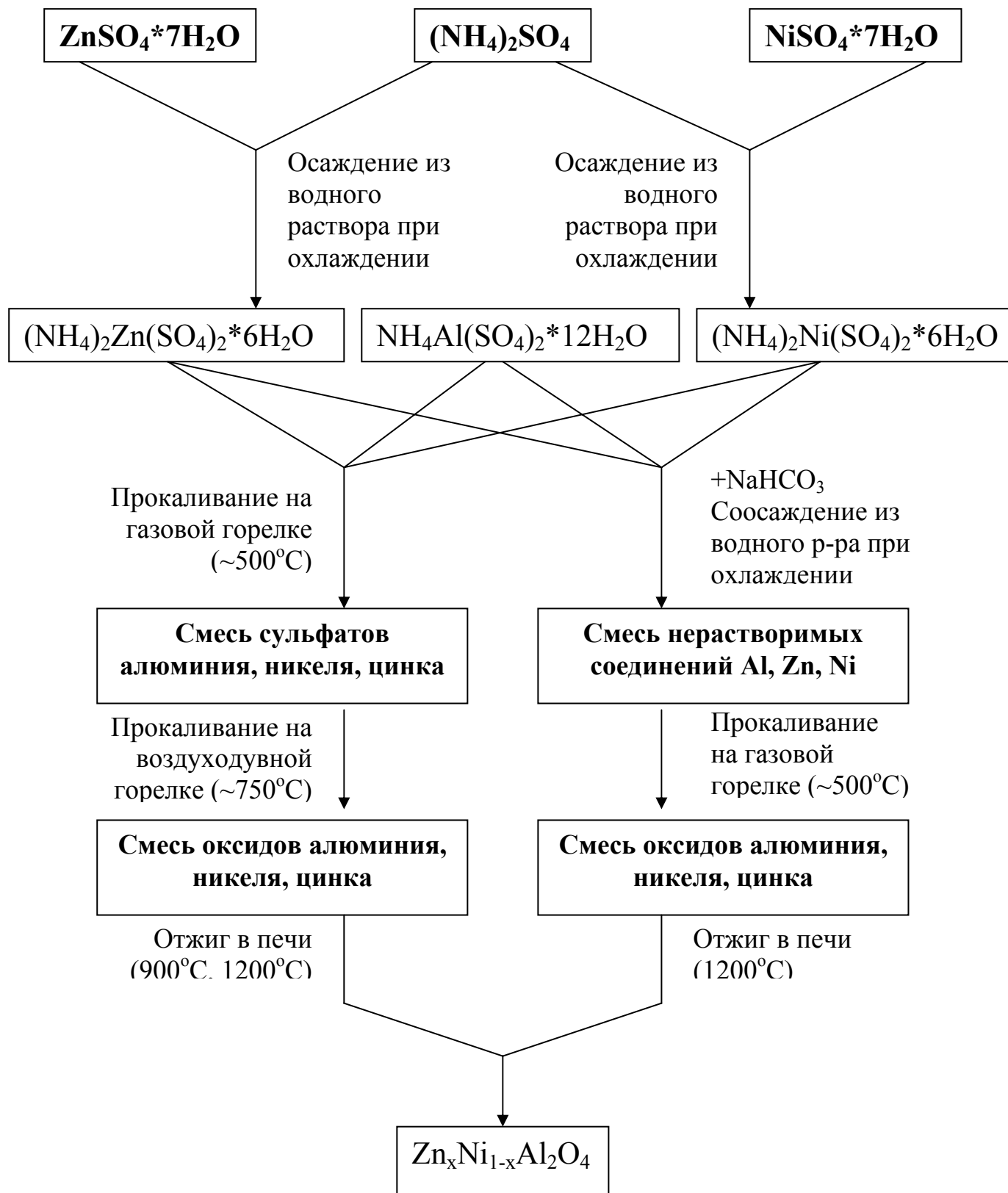


Рис. 3
Структура шпинели.

A – тетраэдрические позиции,
B – октаэдрические позиции,
O – анионы кислорода.

III. Экспериментальная часть.

Ниже приведена схема проведенного синтеза.

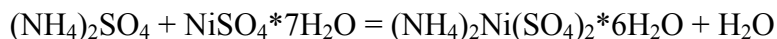


Рассмотрим каждый этап синтеза подробнее.

Исходными веществами для получения сложного оксида в обоих случаях являются цинк- и никельаммонийные шениты и алюмоаммонийные квасцы.

Получение цинк- и никельаммонийных шенитов.

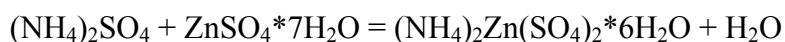
1) Получение цинкаммонийного шенита. Были приготовлены насыщенные растворы сульфатов цинка и аммония при температуре ~80°C. После смешивания в растворе протекала реакция:



Раствор был медленно охлажден до комнатной температуры. Растворимость шенита меньше р-имости сульфатов, поэтому при охлаждении до комнатной температуры выпадает белый осадок $(\text{NH}_4)_2\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Осадок был отфильтрован в стеклянном фильтре с помощью вакуумного насоса и оставлен на неделю на воздухе для высушивания.

Масса полученного шенита 18,988 г.; выход продуктов реакции – 74% от теоретического.

2) Получение никельаммонийного шенита. Он получался аналогичным методом. В насыщенном растворе протекала реакция:



Осадок, выпавший при охлаждении $(\text{NH}_4)_2\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ имел зелено-голубой цвет, обусловленный наличием в соединении никеля.

Масса полученного шенита 21,379 г.; выход продуктов реакции – 81% от теоретического.

3) Алюмоаммонийные квасцы были взяты из запасов практикума.

Получение сложных оксидов.

В таблице 1 указаны массы (в граммах) навесок цинк- и никельаммонийных шенитов и алюмоаммонийных квасцов для разных значений x для обоих методов получения.

X	Состав	$m[(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$	$m[(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$	$m[\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$
1	ZnAl_2O_4	2,26	0	5,09
0,8	$\text{Zn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$	1,808	0,444	5,09
0,6	$\text{Zn}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{Al}_2\text{O}_4$	1,356	0,888	5,09
0,4	$\text{Zn}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,904	1,33	5,09
0,2	$\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,452	1,774	5,09
0	NiAl_2O_4	0	2,22	5,09

Таблица 1

Получение шпинели методом спекания.

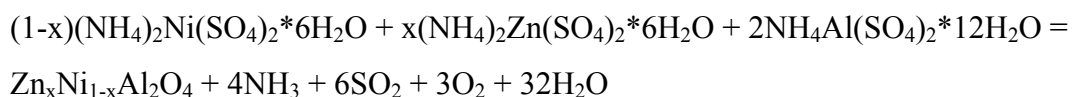
Данным методом была синтезирована серия шпинелей общего вида $Zn_xNi_{1-x}Al_2O_4$, где $x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$.

Была взята смесь цинк- и никельаммонийных шенитов и алюмоаммонийных квасцов. Смесь тщательно перетерли в ступке. Провели предварительный отжиг смеси на газовой, а затем на воздуходувной горелках для удаления некоторой части газов. При отжиге бурно выделялся газ с резким запахом аммиака, а так же вода (пары). Отжиг проводился до прекращения реакции разложения.

Полученные смеси повторно перетирали и отжигали в печи 2 часа при температуре $\sim 900^\circ C$. В результате получился порошок серого цвета. Рентгенофазовый анализ не выявил наличия одной фазы.

После этого все образцы серии были повторно помещены в печь для отжига на 2 часа при температуре $1200^\circ C$. Были получены мелкодисперсные порошки светло-голубого цвета нужного состава: $Zn_{0,8}Ni_{0,2}Al_2O_4$, $Zn_{0,6}Ni_{0,4}Al_2O_4$, $Zn_{0,4}Ni_{0,6}Al_2O_4$, $Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_2O_4$. Интенсивность голубого цвета постепенно увеличивалась с увеличением содержания никеля в шпинели.

Общая реакция, протекавшая при методе твердофазного синтеза:



Выход продуктов реакции 68-72% от теоретического.

Получение шпинели методом совместного осаждения.

Данным методом была получена серия шпинелей общего вида $Zn_xNi_{1-x}Al_2O_4$, где $x = 0, 0,2; 0,4; 0,6; 0,8, 1$. Никель- и цинкаммонийные шениты, а так же алюмоаммонийные квасцы смешали и перетерли с гидрокарбонатом натрия $NaHCO_3$ (масса $m(NaHCO_3) = 7,56$ г. для каждой реакции). Смесь постепенно маленькими порциями засыпалась в большой объем горячей воды ($t = 80-100^\circ C$, $V \sim 800$ мл). При этом растворение сопровождалось бурной реакцией с выделением газов и паров и последующим помутнением раствора – выпадением различных нерастворимых соединений металлов (гидроксидов, карбонатов, гидрокарбонатов) в осадок.

Далее раствор оставили отстаиваться и охлаждаться. После полного отстаивания осадка верхний слой раствора был слит. Для удаления остатков растворимого гидрокарбоната натрия в раствор доливалась горячая дистиллированная вода в большом количестве. Раствор перемешивался и снова оставлялся отстаиваться. Эта процедура проводилась несколько раз

для каждого раствора. Каждый раз бралась проба на наличие сульфат- и карбонат-анионов: часть раствора сливалась в пробирке с нитратом бария, который дает белый осадок с каждым из анионов. При наличии данного осадка раствор снова заливался дистиллированной водой.

После полного вымывания анионов сульфата и карбоната из раствора он фильтровался на бумажном фильтре и высушивался в печи. Осадок перетерли в ступке, затем предварительно отжигали на газовой горелке. Отжиг проводился до полного прекращения выделения газов и паров. После этого Получившиеся смеси повторно перетирались и отжигались в печи при $t = 1200^{\circ}\text{C}$ в течение 2 часов.

Цвет получившихся порошков постепенно менялся в зависимости от x от белого у алюмината цинка до насыщенного голубого у алюмината никеля.

Так как точный состав получившихся в результате соосаждения соединений не был установлен (для синтеза важно лишь то, что они молорастворимы), точные реакции написать невозможно. Полная реакция аналогична реакции метода твердофазного синтеза.

Выход продуктов реакции 51-57% от теоретически возможного.

Рентгенофазовый анализ.

Для всех полученных сложных оксидов был проведен рентгенофазовый анализ (излучение CoK_{α} ; длина волны $\lambda=1,78892 \text{ \AA}$).

Данные РФА (см. приложение) выявили наличие одной фазы во всех образцах. Рентгенограмму алюмината цинка ZnAl_2O_4 и алюмината никеля NiAl_2O_4 сравнили с литературными данными (таблица 2, 3), что доказало, что полученные вещества имеют структуру шпинели. На рентгенограммах мы наблюдаем постепенное изменение интенсивности пиков в зависимости от параметра x , что свидетельствует о том, что получены шпинели правильного состава. Результаты РФА одинаковы для обоих методов синтеза.

IV. Выводы.

1. Получена серия твердых растворов состава $Zn_xNi_{1-x}Al_2O_4$ двумя различными методами: соосаждения и методом твердофазного синтеза.
2. Проведен рентгенофазовый анализ полученных твердых растворов, который показал однофазность образцов.
3. Сравнение полученной рентгенограммы с литературными данными позволило сделать вывод о том, что образцы имеют структуру шпинели.
4. Сравнение выхода продукта реакции в двух используемых методиках показало, что выход реакции более высокий при получении сложных оксидов методом твердофазного синтеза.

В течение выполнения работы разбито:

фарфоровый тигель,
стеклянная палочка,
стеклянный стакан 150 мл.

Сдано:

$(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ – 14,723 г.

$(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ – 12,208 г.

Пожелания:

Исследовать появление однофазных образцов в зависимости от температуры отжига в печи (последовательно изменяя ее от 900°C, при которой однофазности не выявлено, до 1200°C, при которой выявлено наличие чистой фазы). Это исследование поможет найти оптимальные условия для получения сложных оксидов данного состава.

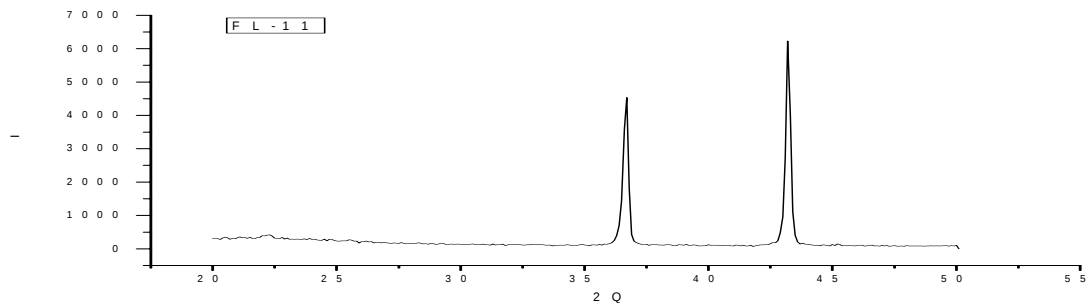
V. Список используемой литературы.

1. Минералы. Справочник. Т. 2, в. 3, М., 1967.
2. Ю.А. Брусенцов, А. М. Минаев. Основы физики и технологии оксидных полупроводников. Изд-во ТГТУ. Тамбов. 2002.
3. Практикум по неорганической химии. Под редакцией Ю.Д. Третьякова. И.Ц. «Академия», М, 2004.
4. Практикум по неорганической химии. Под редакцией В.П. Зломанова. Изд-во МГУ, М, 1994.
5. Грошева А., Веряева Л., Ефремова М. Отчёт по десятинедельному практикуму. Синтез и исследование шпинелей $Zn_xCo_{1-x}Al_2O_4$, ринмановой зелени $Zn_{1-y}Co_yO$. рН-метрия. ФНМ МГУ. 2003.

VI. Приложение – данные РФА.

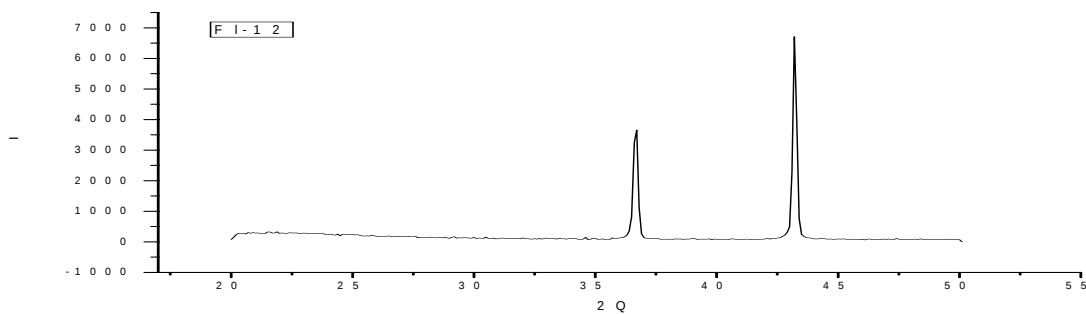
I. Данные рентгенофазового анализа серии шпинелей $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, полученных методом соосаждения.

I.1 ZnAl_2O_4

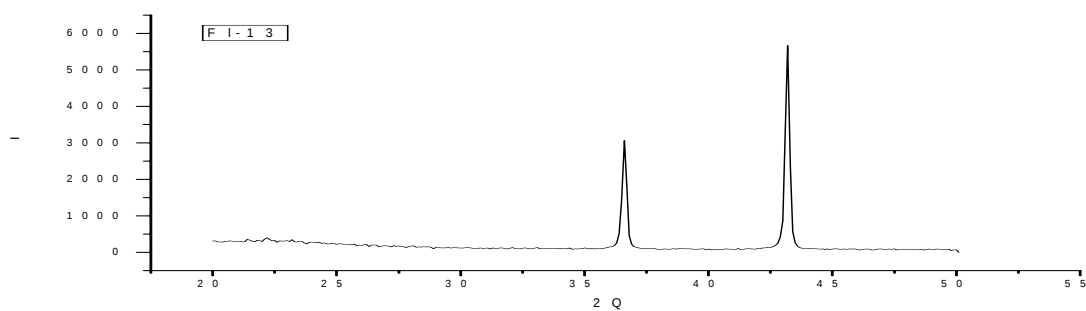


I.2

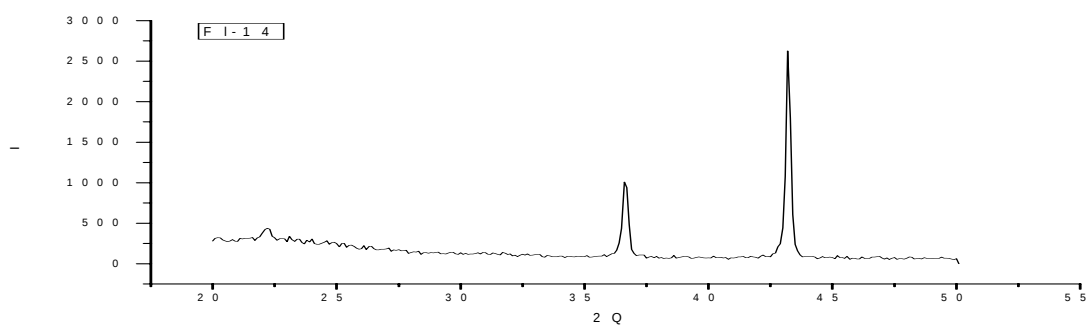
$\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Al}_2\text{O}_4$



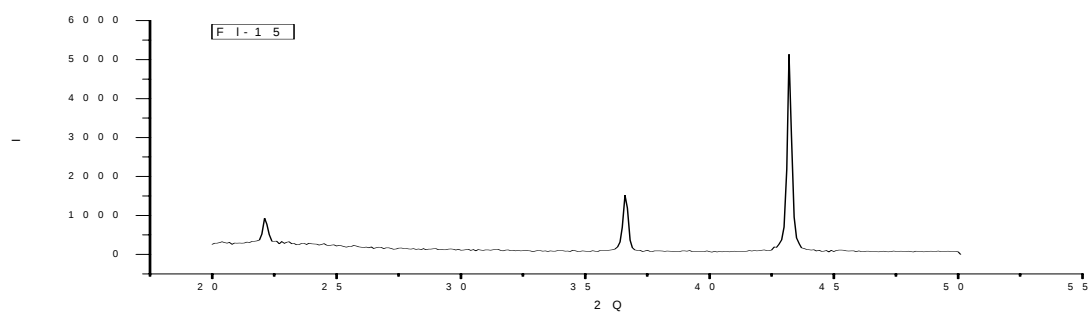
I.3 $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Al}_2\text{O}_4$



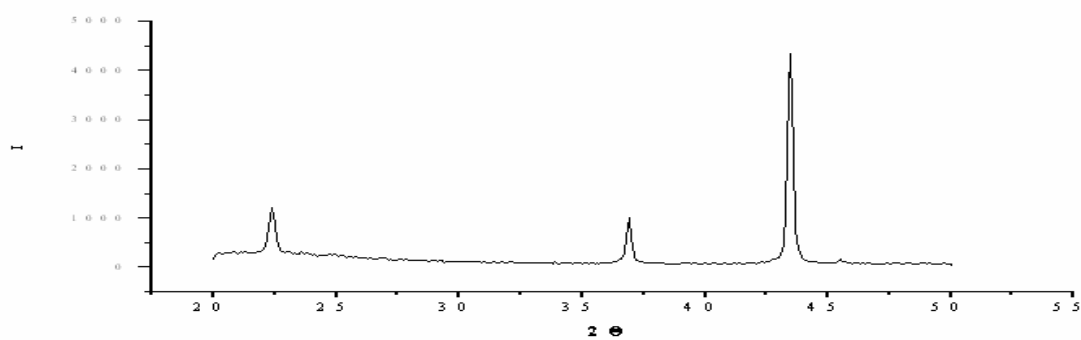
I.4 $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4$



I.5 $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$

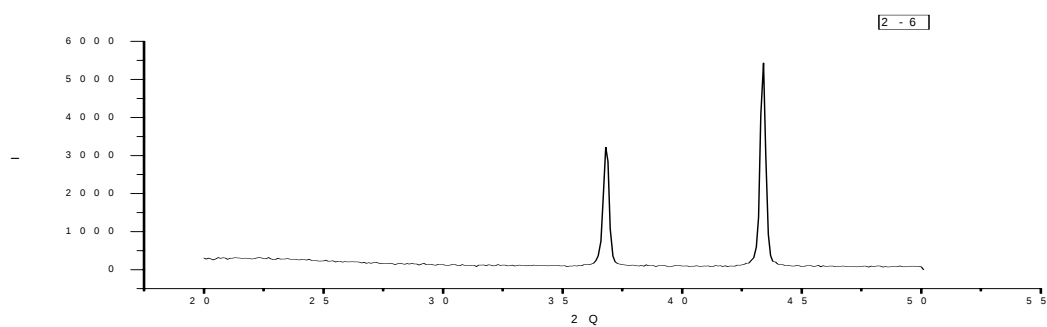


I.6 NiAl_2O_4

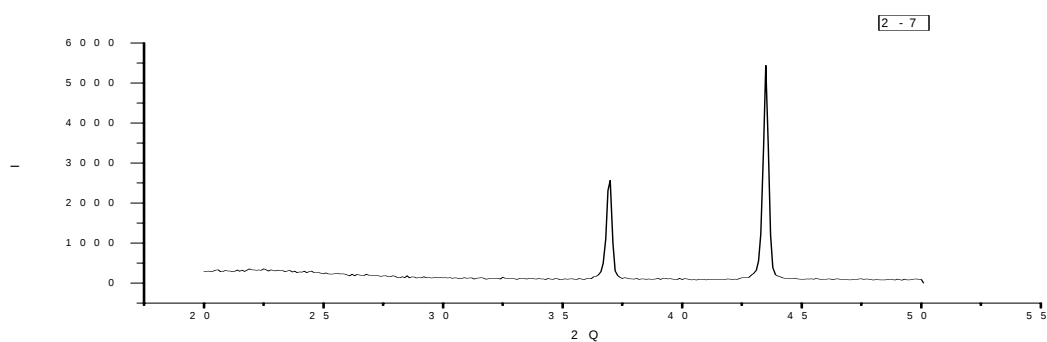


II. Данные рентгенофазового анализа серии шпинелей $Zn_xNi_{1-x}Al_2O_4$, полученных методом спекания.

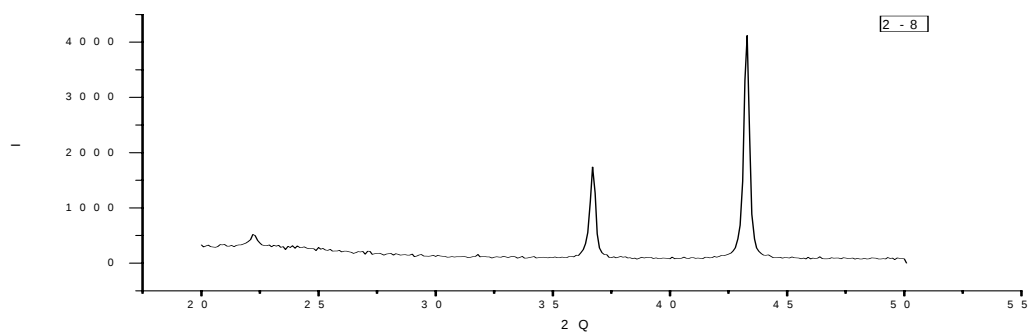
II.1 $Zn_{0,8}Ni_{0,2}Al_2O_4$



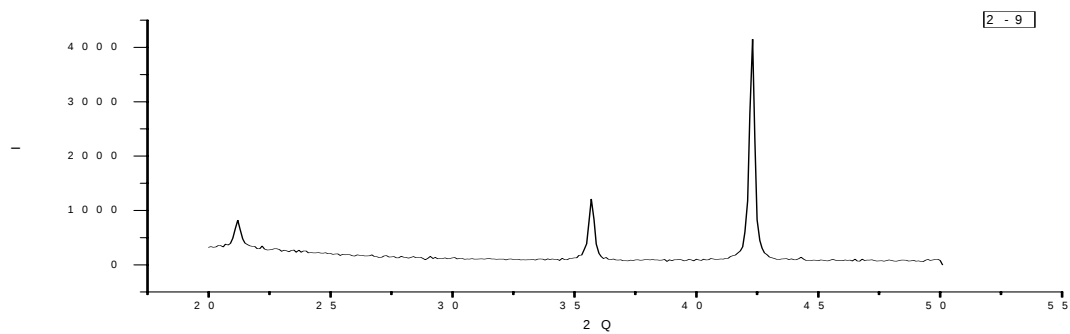
II.2 $Zn_{0,6}Ni_{0,4}Al_2O_4$



I.3 $Zn_{0,4}Ni_{0,6}Al_2O_4$



I.4 $Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_2O_4$



Таблицы 2, 3.

Литературные данные - РФА алюмината цинка и алюмината никеля (излучение CoK_α , длина волны $\lambda=1,78892 \text{ \AA}$).

ZnAl_2O_4

2θ	22,084	36,436	43,047
Интенсивность (%)	3	84	100

NiAl_2O_4

2θ	22,181	36,635	43,252
Интенсивность (%)	20	20	100