



# Отчет по десятидневному практикуму (Синтез шпинели $\text{Mg}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ )



Студенты 1 курса ФНМ МГУ  
Меледин Александр  
Челпанов Виталий

Научный руководитель  
Баранов А.И.  
Вересов А.Г.



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

2004

# Содержание

<b>Содержание .....</b>	<b>1</b>
<b>Содержание .....</b>	<b>2</b>
<b>Введение или цели и задачи.....</b>	<b>3</b>
<b>Литературный обзор.....</b>	<b>4</b>
I Синтез (прекурсоров) магний- и никель-аммонийных шенитов .....	6
II .....	6
(a) Предварительный отжиг на газовой и воздуходувной горелках .....	6
(b) Соосаждение, декантация, высушивание, разложение до оксидов на газовой горелке.....	7
III Отжиг в печи .....	7
Методы анализа .....	7
<b>Обсуждение.....</b>	<b>8</b>
(Рис.1) РФД для образцов, полученных сульфатным способом .....	8
(Рис.2) РФД для образцов, полученных методом соосаждения .....	8
(Рис.3) Сравнение РФД для образцов с 60% Ni, полученных соосаждением и сульфатным способом.....	9
(Рис.4) Диаграмма, показывающая наличие примесей корунда ( $Al_2O_3$ ) в образцах, полученных соосаждением .....	9
<b>Выводы .....</b>	<b>10</b>
<b>Приложение.....</b>	<b>12</b>
Расчёты .....	12
Таблицы .....	12
1. Определение массовой доли Mg, Ni и Al в соответствующих квасцах .....	12
2. Расчет требуемого количества квасцов и шенитов для получения(сульфатным способом) определенных составов .....	13
3. Расчет требуемого количества квасцов и шенитов для получения(способом соосаждения) определенных составов.....	13
<b>Литература .....</b>	<b>14</b>

## **Введение или цели и задачи.**

Целью данной работы является получение сложных оксидов  $(\text{MgO})_{(1-x)}(\text{NiO})_x\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $X=0; 0.05; 0.2; 0.35; 0.5; 0.6$  (двумя способами);  $0.7$ (соосаждением);  $0.8; 1$ )

Получение из сульфатов никеля, магния и аммония магний- и никель-аммонийных шенитов

Дальнейшая часть синтеза производится двумя способами:

1) Спекание магний- и никель-аммонийных шенитов с алюмоаммонийными квасцами с предварительным отжигом последовательно на газовой и воздуходувной горелках;

2)

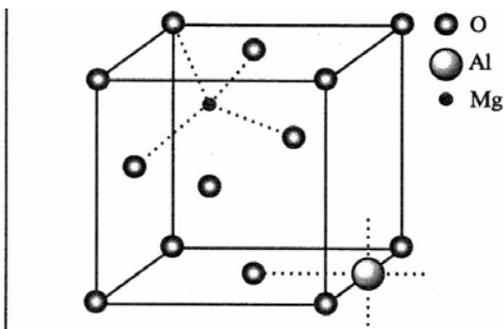
- Соосаждение магния, никеля и алюминия гидрокарбонатом натрия из магний-, никель-аммонийных шенитов и алюмоаммонийных квасцов
- Декантация
- Высушивание
- Разложение до оксидов
- Спекание

Полученные образцы исследуются с помощью рентгенофазового анализа.

## Литературный обзор.

Шпинели (*от немецкого Spinell, уменьшит. от лат. spina – шип, терновник: по форме кристаллов*), минералы класса сложных оксидов общей формулы  $AM_2O_4$ , где  $A = Mg^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$ ;  $M = Al^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{4+}$ . Шпинели – системы твердых растворов с широким изоморфизмом катионов  $A$  и  $M$ ; в пределах каждого изоморфного ряда смешимость минералов полная, между членов различных рядов ограниченная. Шпинели кристаллизуются в кубической сингонии, образуя главным образом октаэдрические кристаллы. Элементарная ячейка шпинели содержит 32 атома  $O$  и, соответственно, 8 атомов  $Mg$  и 16 атомов  $Al$ . На рисунке приведен фрагмент элементарной ячейки с указанием мест, где расположены  $Mg$  и  $Al$ .

Шпинель  
( $MgAl_2O_4$ )  
Кубическая  
ячейка

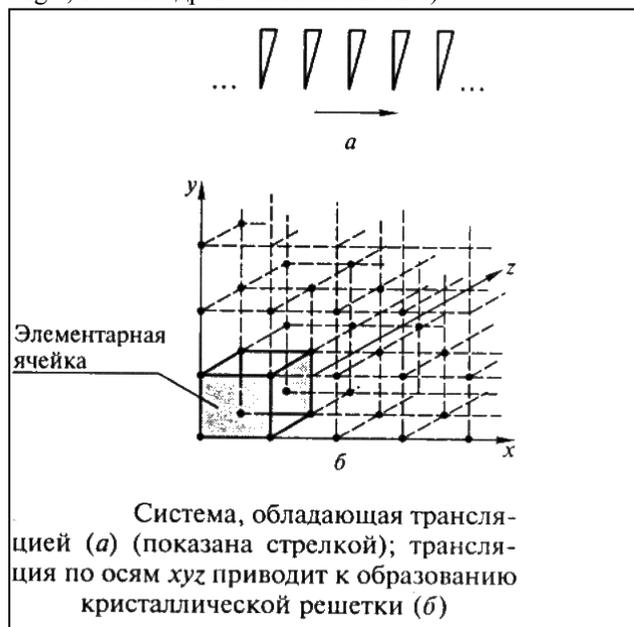


Mg 4	Тетраэдр	$FeCr_2O_4,$ $CuCr_2Te_4,$
Al 6	Октаэдр	$NiFe_2O_4,$ $LiZnSbO_4,$
O 4	Тетраэдр	$Mn_3O_4$

Цвет шпинели определяется степенью окисления основных катионов и наличием примесей.

Для  $MgAl_2O_4$  –  $a = 0.8084$  нм. Плотность  $3,55$  г/см<sup>3</sup>

Расположение катионов нормальное (в элементарной ячейке 8 тетраэдров занято катионами  $Mg^{2+}$ , 16 октаэдров – катионами  $Al^{3+}$ )



Трансляция – операция симметричного преобразования путем параллельного переноса. В примитивных решетках все трансляции являются суммой целых трансляций по ребрам элементарной ячейки; в центрированных есть также трансляции на половину объемной, граневой или всех трех граневых диагоналей, соответственно этому они называются объемно-, базо- и гранецентрированными. (Шпинель обладает гранецентрированной кубической решеткой (ГЦК))

Первый пик для ГЦК (на РФД) соответствует индексу  $hkl = 1, 1, 1$ ; т.е.  $d$  соответствующему трети диагонали элементарной ячейки

$h, k, l$  – миллеровские индексы отражающей плоскости

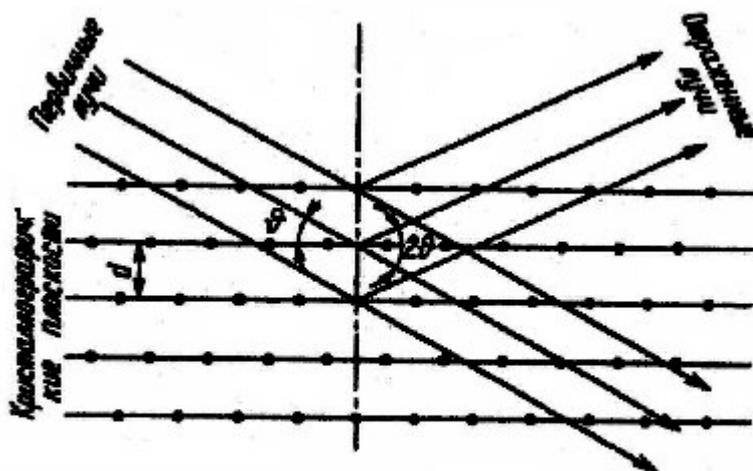
$n\lambda = 2d\sin\theta$ ; для первого пика ( $h, k, l = 1, 1, 1$ )  $d = (a\sqrt{3})/3$

Отсюда  $(\lambda\sqrt{3})/(2\sin\theta) = a$

Все шпинели отличаются высокой твердостью (5-8 по минералогической шкале), термической и химической стойкостью. Большинство шпинелей растворимо в концентрированных кислотах и все растворимы в растворах  $\text{KHSO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Шпинели – главные носители магнитных свойств горных пород. Магниева шпинель, относящаяся к нормальным шпинелям и имеет низкую электропроводность.

Для шпинелей характерны высокотемпературные условия образования; они устойчивы к выветриванию, образуют россыпи. В природе шпинели часто встречаются в виде акцессорных минералов (входят в состав горных пород в количествах менее 1% по массе). Крупные промышленные скопления образуют только ферришпинели и хромошпинели – важные руды для получения Cr, выплавки Fe и попутного извлечения V; многие минералы применяют в качестве катализаторов химико-технологических процессов (например в синтезе этиленоксида), в производстве керамики, огнеупоров, термостойких красок.

Известно большое число синтетических шпинелей (получают сплавлением или спеканием соответствующих оксидов при 1400-1920 °С, а также нагреванием Al- Mg-содержащих минералов, например мусковита), в которых кроме катионов, характерных для природных минералов, могут содержаться ионы Ca, Li, Cd, Cu, W, Ga, Ge, Ag, Sb, Nb, In. Как разновидность ферритов эти шпинели лежат в основе разнообразных магнитных материалов и диэлектриков, используемых для изготовления элементов запоминающих устройств ЭВМ



**Дифракция рентгеновских лучей на последовательных атомных слоях поверхности кристалла**

Экспериментальная часть

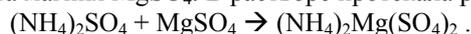
Синтез  $Mg_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$  был произведён в несколько стадий:

- 1) синтез (прекурсоров) магний- и никель-аммонийных шенитов;
- 2а) предварительный отжиг на газовой и воздуходувной горелках;
- 2б) соосаждение, декантация, высушивание, разложение до оксидов на газовой горелке;
- 3) отжиг в печи.

## I Синтез (прекурсоров) магний- и никель-аммонийных шенитов.

### ➤ 1. Синтез магний-аммонийных шенитов

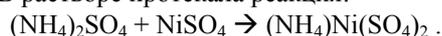
Магний-аммонийный шенит  $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  получен смешением насыщенных растворов, содержащих стехиометрические количества сульфата аммония и  $(NH_4)_2SO_4$  и сульфата магния  $MgSO_4$ . В растворе протекала реакция:



Растворимость шенита меньше, чем растворимость сульфатов магния и аммония, поэтому при охлаждении раствора выпадает белый осадок - магний-аммонийный шенит  $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ . (Часть шенита оставалась в растворе, а выпадающий в осадок шенит получается достаточно чистым, так как сульфаты были растворены в достаточном количестве воды.) Полученный осадок отфильтрован на вакуумном фильтре, переносился в чашечку и сушился на воздухе.

### ➤ 2. Синтез никель-аммонийных шенитов

Никель-аммонийный шенит  $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  получен смешением насыщенных растворов, содержащих стехиометрические количества сульфата аммония и  $(NH_4)_2SO_4$  и сульфата никеля  $NiSO_4$ . В растворе протекала реакция:



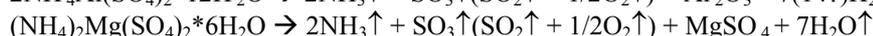
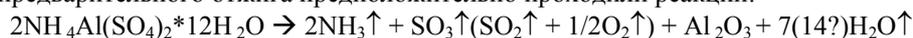
Растворимость шенита меньше, чем растворимость сульфатов никеля и аммония, поэтому при охлаждении раствора выпадает белый осадок - никель-аммонийный шенит  $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ . (Часть шенита оставалась в растворе (но меньше чем с магнием). А выпадающий в осадок шенит получается достаточно чистым, так как сульфаты были растворены в достаточном количестве воды.) Полученный осадок отфильтрован на вакуумном фильтре, переносился в чашечку и сушился на воздухе.

## II

### (а) Предварительный отжиг на газовой и воздуходувной горелках

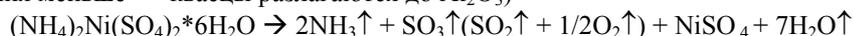
Восемь смесей (см. таблицу) магний-, никель-аммонийных шенитов и алюмоаммонийных квасцов (сначала) обжигались на обычной газовой горелке до удаления из них кристаллогидратной воды (В смесях, где присутствовал никель-аммонийный шенит сменялся цвет с зелёного на желтый). Далее смесь перетиралась и на воздуходувной горелке обжигалась до прекращения газовой выделения.

В ходе предварительного отжига предположительно проходили реакции:



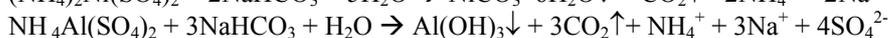
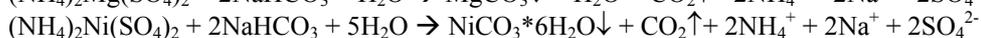
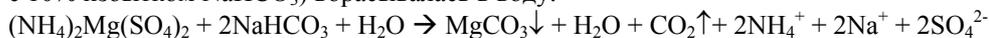
(Температура разложения сульфатов магния и никеля - 1185°C и 640°C

соответственно => шениты разлагаются до сульфатов, а температура разложения сульфата алюминия меньше => квасцы разлагаются до  $Al_2O_3$ )



## **(6) Соосаждение, декантация, высушивание, разложение до оксидов на газовой горелке.**

Смесь (см. таблицу (2 состава)) магний-, никель-аммонийных шенитов, алюмоаммонийных квасцов и гидрокарбоната натрия (взятых в соответствующем соотношении с 10% избытком  $\text{NaHCO}_3$ ) вбрасывалась в воду.



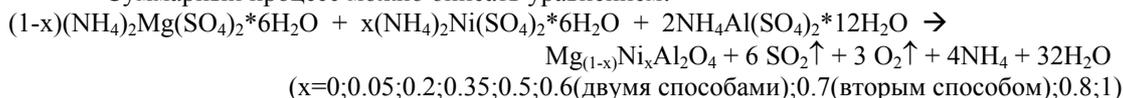
(Как правило соли оксокислот(никеля) встречаются в виде гидратов, например:  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и т.д. Большинство из них растворимо в воде. Исключениями являются карбонат  $\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , который выпадает в осадок при добавлении карбонатов щелочных металлов...)

Полученный осадок промывался и декантировался. После чего высушивался и разлагалась до оксидов на газовой горелке.

## **III Отжиг в печи.**

Часть образцов была поставлена в печь на  $900^\circ\text{C}$ , 2 часа, как после показал анализ на рентгеновском дифрактометре, этого оказалось недостаточно для образования шенитов. Поэтому все образцы прошли отжиг на  $1200^\circ\text{C}$ , 2 часа.

Суммарный процесс можно описать уравнением:



В итоге получено 10 порошков с составами:  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mg}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Al}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mg}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mg}_{0.65}\text{Ni}_{0.35}\text{Al}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mg}_{(0.5)}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mg}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Al}_2\text{O}_4$ (двумя сп.),  $\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{Al}_2\text{O}_4$ (второй сп.),  $\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . Цвета веществ изменяются от белого до голубого(лазурного)

Выход от теоретически возможного  $\approx 60\text{-}70\%$  для сульфатного метода.

## **Методы анализа**

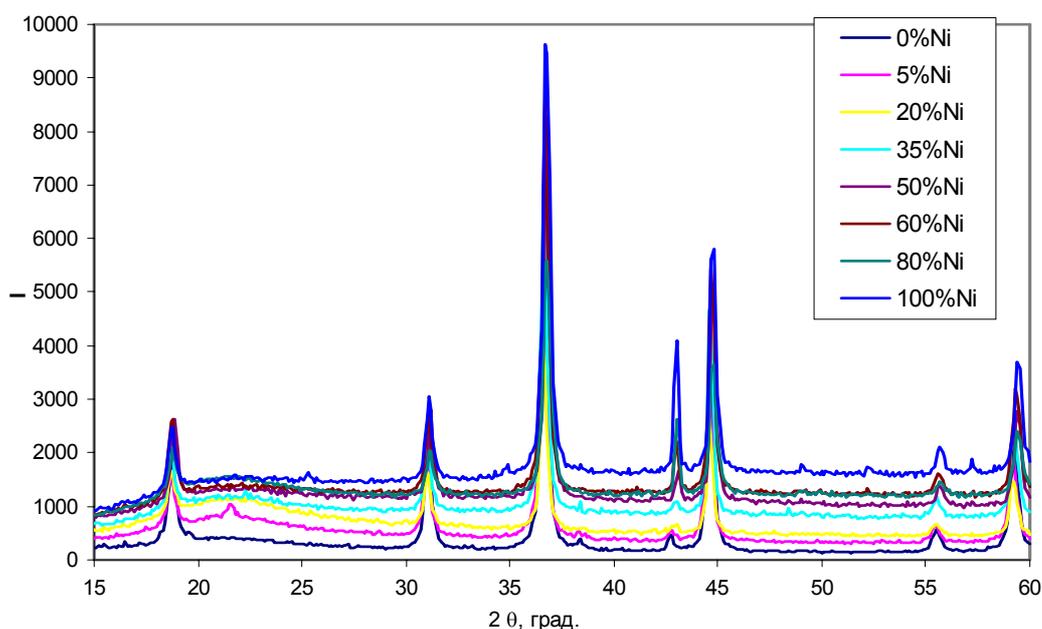
Над всеми полученными образцами был произведен рентгенофазовый анализ (РФА) на приборе ДРОН-3М с использованием  $\text{CuK}_{\alpha\text{cp}}$  излучения. После чего были рассчитаны параметры элементарных ячеек.

## Обсуждение

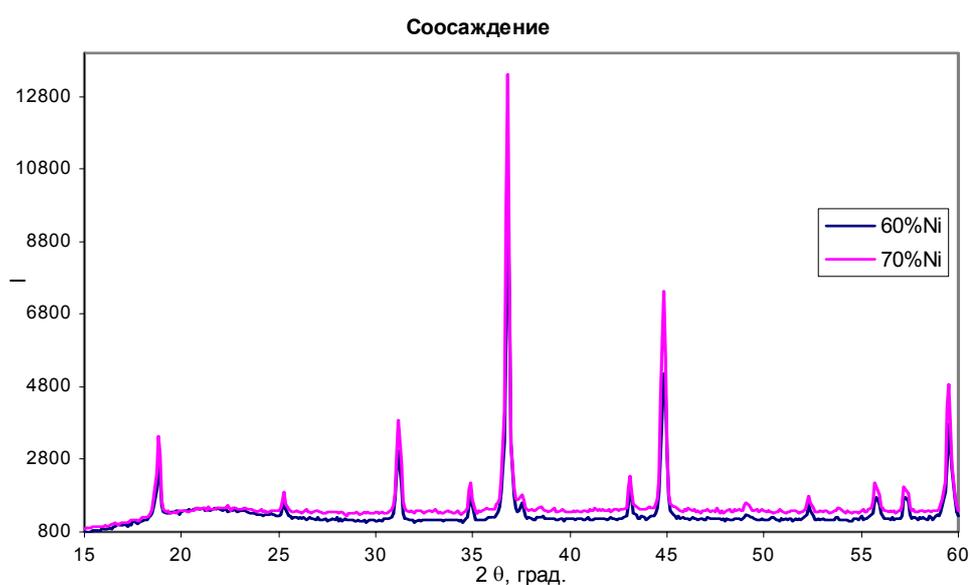
Часть образцов, отожженных на газовой и воздуходувной горелках, вначале была поставлена в печь на 900°C, 2 часа. После чего был проведен РФА, который показал что в образцах присутствовала аморфная составляющая, недоразложившиеся сульфаты, смесь оксидов и плохо закристаллизованная шпинель. Поэтому эти образцы прошли повторный отжиг на 1200°C, 2 часа. А остальные образцы уже отжигались только в этом режиме (1200°C, 2 часа).

Образцы изменяют цвет достаточно плавно при увеличении содержания в них никеля. Они имеют синий цвет, что свидетельствует об октаэдрическом окружении никеля. Зеленоватые оттенки (тетраэдрическое окружение никеля) слегка заметны лишь на образце 35%.

Для всех образцов были получены дифрактограммы (на приборе ДРОН-3М с использованием  $\text{CuK}_{\alpha\text{ср}}$  излучения) :



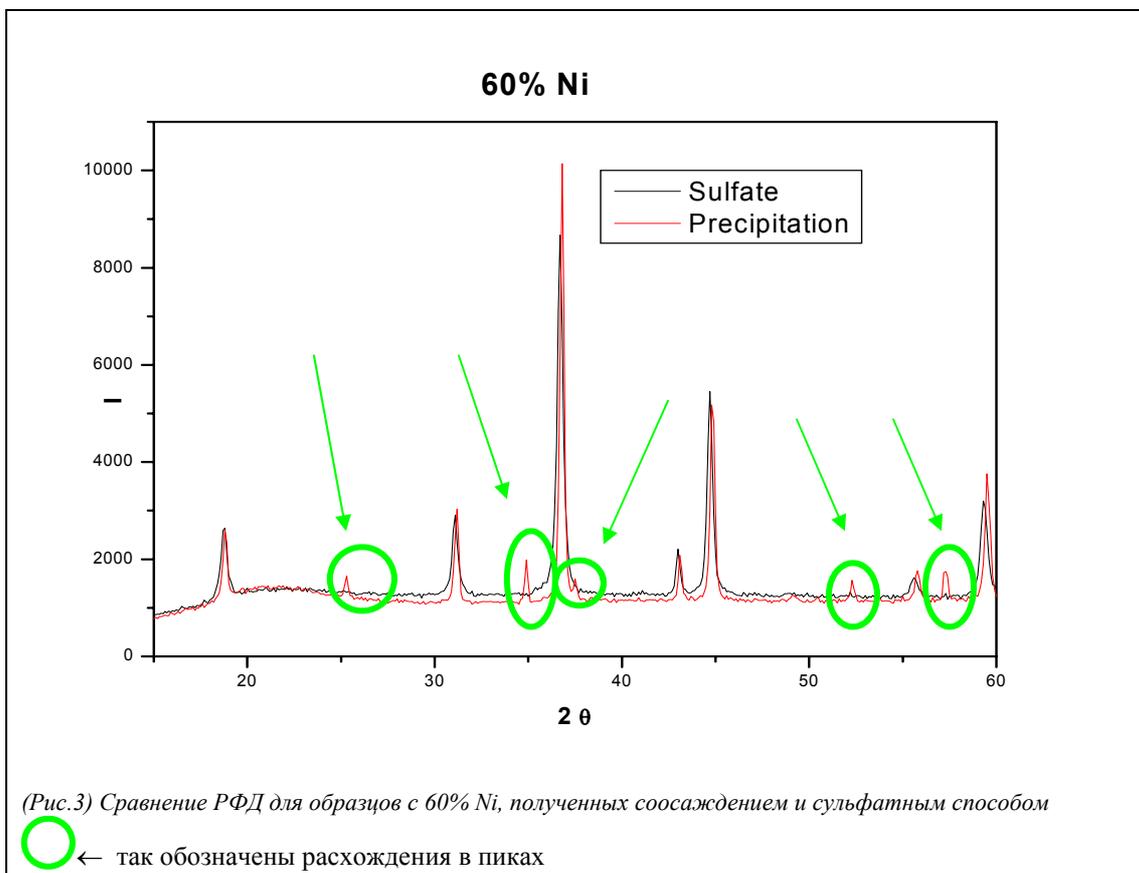
(Рис.1) РФД для образцов, полученных сульфатным способом



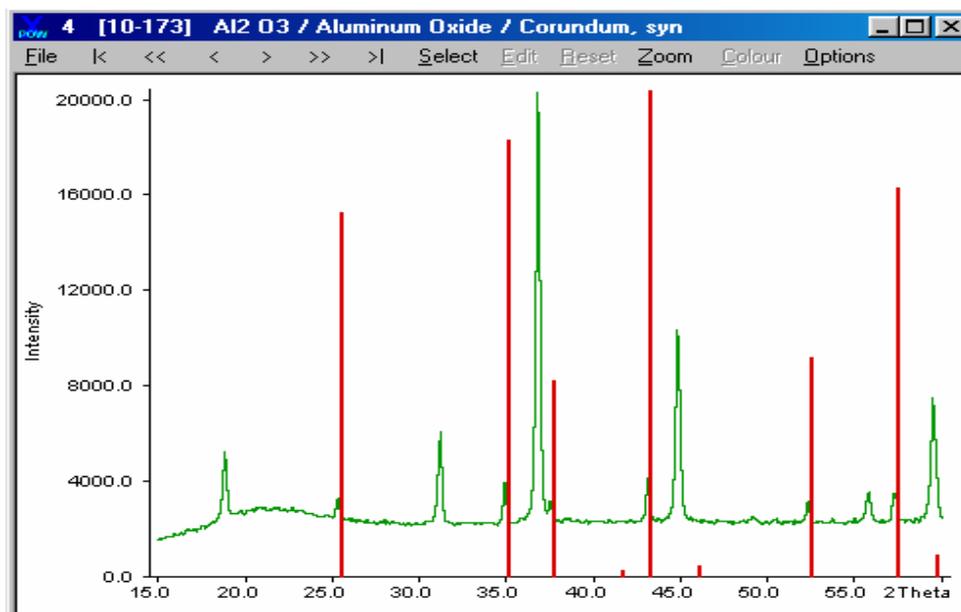
(Рис.2) РФД для образцов, полученных методом соосаждения

На обеих диаграммах пики четко выражены, что говорит об отсутствии аморфной фазы.

В соответствии с базой данных подтверждено присутствие в образцах соответствующей шпинели и отсутствие примесей в образцах, полученных сульфатным способом. Однако в образцах, полученных другим способом (соосаждением), замечены дополнительные пики по сравнению с тем же составом, полученном 1 способом:



Эти пики совпадают с пиками, даваемыми корундом (оксидом алюминия):



(Рис.4) Диаграмма, показывающая наличие примесей корунда ( $Al_2O_3$ ) в образцах, полученных соосаждением

То есть, таким образом, в образцах, полученных 2 способом, присутствует примесь корунда

(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

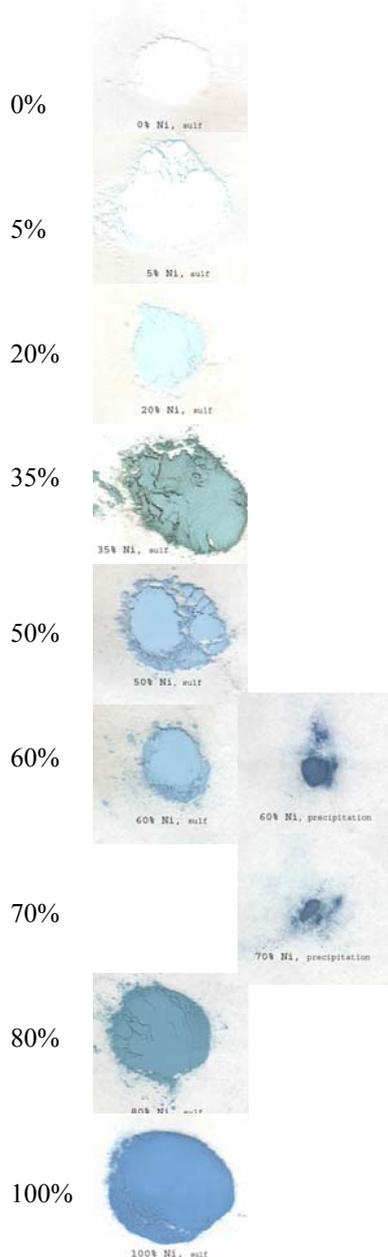
Данная примесь возникает, скорее всего, ввиду различной растворимости малорастворимых соединений (полученных при добавлении гидрокарбоната натрия) магния, никеля и алюминия (никеля и магния в растворе остается больше, чем алюминия), что приводит к нарушению стехиометрии состава смеси.

Данная примесь (также - только в образцах полученными через соосаждение) была обнаружена и у других групп студентов осуществлявших данный синтез.

## Выводы

Получены сложные оксиды (MgO)<sub>(1-x)</sub>(NiO)<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X=0; 0.05; 0.2; 0.35; 0.5; 0.8; 1-сульфатным способом

0.6 (двумя способами);  
0.7(соосаждением))



Были получены дифрактограммы (на дифрактометре ДРОН-3М) для каждого состава. С их помощью подтверждено наличие требуемых фаз, а также отсутствие существенных примесей в образцах, полученных сульфатным способом, и присутствие примеси корунда ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в образцах, полученных методом соосаждения. Таким образом, предпочтительнее получение шпинели  $\text{Mg}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  путем прямого отжига смеси алюмоаммонийных квасцов и магний-, никель-аммонийных шенитов. Кроме того сульфатный способ занимает меньше времени и несет меньшие потери вещества.

Размер кристаллической решетки шпинели  $a = (\lambda\sqrt{3})/(2\sin\theta) = 1,54178*\sqrt{3}/2\sin(18,8') \approx 8,29$  нм (что сошлось со значениями, ук. в базе данных)

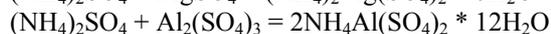
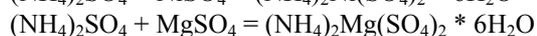
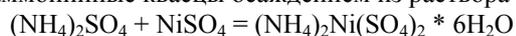
Последующим студентам, которые будут выполнять данную работу, хотелось бы пожелать выяснить точные причины образования примеси корунда при получении шпинели через стадию соосаждения (химической гомогенизации) и разработать методику химической гомогенизации позволяющую избежать примесей.

Выражаем благодарность: Баранову А. И., Вересову А. Г., Жирову А. И., Кореневу Ю. М., Кнотько А. В., Гаршеву А. В., Путляеву В. И., всем сотрудникам практикума на пятом этаже и всем остальным, кто помог нам в выполнении данной работы.

# Приложение

## Расчёты.

Были синтезированы магнийаммонийные/никельаммонийные шениты и алюмоаммонийные квасцы осаждением из раствора по следующим реакциям:



Из выше написанных реакций ясно что брать сульфаты надо в мольном отношении 1:1 и проводить реакцию осаждения в количестве горячей воды чуть превышающем необходимое для полного растворения сульфатов (см. табл. растворимости) Часть шенитов/квасцов останется в растворе: При расчёте на 1 моль продукта:

### 1) $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$

Необходимо 154,7 г  $\text{NiSO}_4$  и 132 г  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  т. е.  $154,7 \cdot (100/61) + 132 \cdot (100/90,6) = 399,3$  (г) воды (при 70С). После остужения раствора до 25С в растворе останется

$$x/(x + 399,3) = 0,0704$$

$$x = 30,23 \text{ (г)}$$

Потеря составит порядка  $30,23/286,7 = 10,55\%$

### 2) $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$

Необходимо 120,3 г  $\text{MgSO}_4$  и 114 г  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  т. е.  $120,3 \cdot (100/59,2) + 132 \cdot (100/90,6) = 348,9$  (г) воды (при 70С). После остужения раствора до 25С в растворе останется

$$x/(x + 348,9) = 0,1645$$

$$x = 68,69 \text{ (г)}$$

Потеря составит порядка  $68,69/252,3 = 27,23\%$

### 3) $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$

Необходимо 171 г  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и 132 г  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , т. е.  $171 \cdot (100/48,8) + 66 \cdot (100/90,6) = 423,26$

$$x/(x + 423,26) = 0,0841$$

$$x = 35,6$$

Потеря составит порядка  $35,6/237 = 15,02\%$

Однако синтез Алюмоаммонийных квасцов мы не проводили.

---

---

## Таблицы.

1. Определение массовой доли Mg, Ni и Al в соответствующих квасцах

		$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
H	1,0079	20,158	20,158	28,2212
O	15,994	223,916	223,916	319,88
N	14,0067	28,0134	28,0134	14,0067
S	32,06	64,12	64,12	64,12
Mg	24,305	0	24,305	0
Ni	58,7	58,7	0	0
Al	26,98154	0	0	26,98154
	$\Sigma$	394,9074	360,5124	453,20944
		Ni / $\Sigma$	Mg / $\Sigma$	Al / $\Sigma$
		0,148642441	0,067417931	0,059534373

---

2. Расчет требуемого количества квасцов и шенитов для получения(сульфатным способом) определенных составов

Mg <sub>(1-x)</sub> Ni <sub>x</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		x	0	0,05	0,2	0,35	0,5	0,6	0,8	1
		μ								
Mg	1-x	24,305	24,305	23,0898	19,444	15,7983	12,1525	9,722	4,861	0
Ni	x	58,7	0	2,935	11,74	20,545	29,35	35,22	46,96	58,7
Al	2	26,9815	53,9631	53,9631	53,9631	53,9631	53,9631	53,9631	53,9631	53,9631
O	4	15,9994	63,9976	63,9976	63,9976	63,9976	63,9976	63,9976	63,9976	63,9976
		Σ	142,266	143,985	149,145	154,304	159,463	162,903	169,782	176,661
			0,17084	0,16036	0,13037	0,10238	0,07621	0,05968	0,02863	0
			0	0,02038	0,07872	0,13315	0,18406	0,2162	0,27659	0,33228
			0,37931	0,37478	0,36182	0,34972	0,3384	0,33126	0,31784	0,30546
			0,08542	0,08018	0,06519	0,05119	0,0381	0,02984	0,01432	0
			0	0,01019	0,03936	0,06657	0,09203	0,1081	0,1383	0,16614
			0,18966	0,18739	0,18091	0,17486	0,1692	0,16563	0,15892	0,15273
Шениты Mg			1,26704	1,18931	0,96688	0,75932	0,5652	0,44261	0,21234	0
Шениты Ni			0	0,06857	0,26478	0,44787	0,61912	0,72726	0,93039	1,1177
Квасцы Al			3,18566	3,14761	3,03872	2,93712	2,84209	2,78209	2,66937	2,56542

3. Расчет требуемого количества квасцов и шенитов для получения(способом соосаждения) определенных составов

Mg <sub>(1-x)</sub> Ni <sub>x</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		x	0,6	0,7		
		μ			M <sub>NaHCO<sub>3</sub></sub>	84
Mg	1-x	24,305	9,722	7,2915	x	0,6 0,7
Ni	x	58,7	35,22	41,09	M <sub>NaHCO<sub>3</sub></sub>	1,3613 1,33316
Al	2	26,9815	53,9631	53,96308		
O	4	15,9994	63,9976	63,9976		
		Σ	162,903	166,3422		
			0,05968	0,043834		
			0,2162	0,247021		
			0,33126	0,32441		
			0,0179	0,01315		
			0,06486	0,074106		
			0,09938	0,097323		
Шениты Mg			0,26557	0,195056		
Шениты Ni			0,43635	0,498554		
Квасцы Al			1,66925	1,634737		
			0,00074	0,000541		
			0,0011	0,001262		
			0,00368	0,003607		
n <sub>NaHCO<sub>3</sub></sub>	Mg		0,00147	0,001082		
	Ni		0,00221	0,002525		
	Al		0,01105	0,010821		
10%	Mg		0,00162	0,00119	0,13613	0,09999
	Ni		0,00243	0,002777	0,2042	0,2333
	Al		0,01215	0,011903	1,02098	0,99987

## Литература

1. Н.Я. Турова «Неорганическая химия в таблицах» Москва 1997г.
2. Ф. Коттон ,Дж. Уилкинсон «Современная неорганическая химия» издательство “МИР”, Москва, 1969.
3. Химическая энциклопедия, том 2,5
4. М.Е. Тамм, Ю.Д. Третьяков «Неорганическая химия» 1 том издательский центр «Академия», 2004
5. Ковба «Рентгенография в неорганической химии»