

Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова  
Факультет Наук о Материалах

**Отчет по десятинедельному практикуму  
Синтез шпинели общего вида  
 $Zn_xNi_{1-x}Al_2O_4$  и  $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$**

*Работу выполнили:*

Студенты 1-го курса ФНМ  
Евдокимов П.,  
Кочергинская П.,  
Ящук Т.,

*Научные руководители:*

Жиров А.И.  
Вересов А.Г.  
Зайцев Д.Д.



Москва  
2005 г.

## Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	<a href="#">3</a>
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	<a href="#">4</a>
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	<a href="#">6</a>
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	<a href="#">9</a>
ВЫВОДЫ.....	<a href="#">10</a>
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	<a href="#">11</a>
ПРИЛОЖЕНИЕ .....	<a href="#">12</a>

## I. Введение

Целью нашей работы являлось получение серии сложных оксидов общего вида  $Zn_xNi_{1-x}Al_2O_4$ , а так же  $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$ . 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, а наличия катиона ( $Cr^{3+}$ ) – розовый оттенок.

Однако, синтез оксидных материалов является не такой простой задачей, как может показаться на первый взгляд. Одна из причин этого состоит в низкой реакционной способности оксидных веществ, поэтому для синтеза необходимо использовать высокие температуры, что значительно усложняет процесс получения. Следовательно, одной из задач при синтезе оксидных материалов является понижение температуры процессов их получения. Для ее решения в качестве исходных веществ следует использовать так называемые весовые формы – вещества, сохраняющие постоянный состав при длительном хранении. Поэтому удобные для работы реагенты пришлось синтезировать.

В качестве таких веществ удобно использовать двойные сульфаты, которые сравнительно мало растворимы в воде, легко кристаллизуются из охлажденных растворов и приблизительно в течение месяца хранятся в закрытой таре, практически не изменяя состава. В данной работе использовались двойные сульфаты  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  – шениты и  $Cr^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  – квасцы.

## 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 А – Mg, Zn, Mn,  $Fe^{2+}$ , Co, Ni; В – Al,  $Fe^{3+}$ , Cr, Mn,  $Ti^{4+}$ ,  $V^{3+}$ . Шпинель представляют собой систему твёрдых растворов.

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.

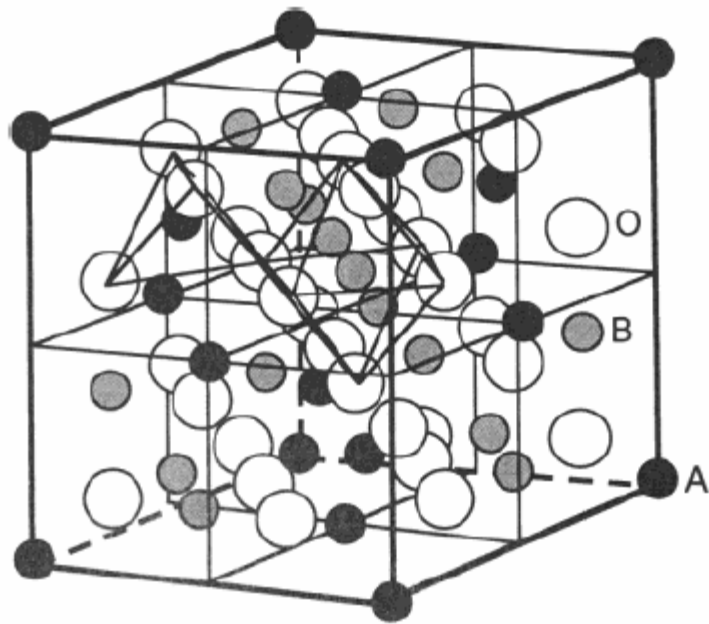


Рис. 1  
 Структура шпинели.  
 А – тетраэдрические позиции,  
 В – октаэдрические позиции,  
 О – анионы кислорода.

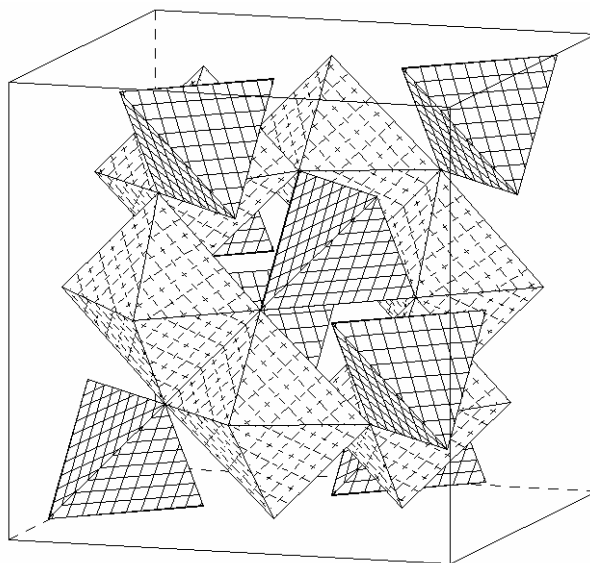


Рис. 2

### III. Экспериментальная часть.

Ниже приведена схема проведенного синтеза.

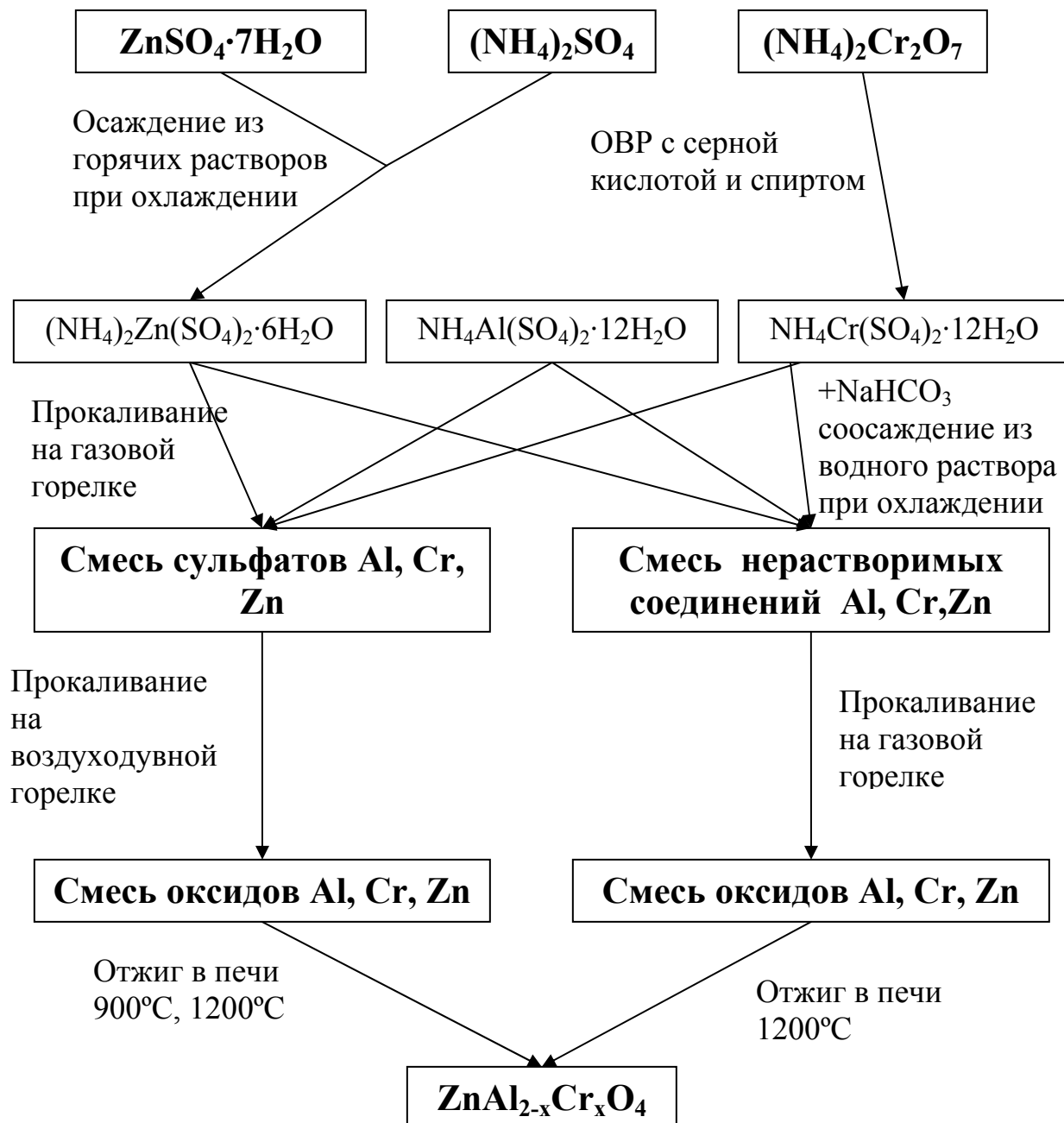
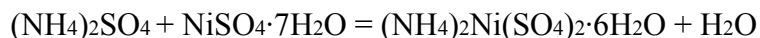


Рис. 3

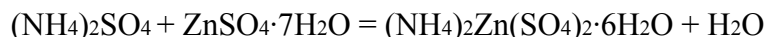
### **Получение цинк- и никельаммонийных шенитов, хромаммонийных квасцов.**

1) Получение цинкаммонийного шенита. Были приготовлены насыщенные растворы сульфатов цинка и аммония при температуре  $\sim 80^\circ\text{C}$ . 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.

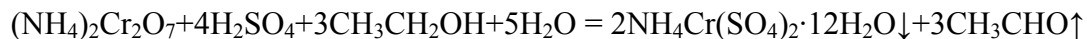
2) Получение никельаммонийного шенита. Он получался аналогичным методом. В насыщенном растворе протекала реакция:



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.

3) Алюмоаммонийные квасцы были взяты из запасов практикума.

4) Получение хромаммонийных квасцов. Получали по реакции:



Проводили в водяной бане для постоянного охлаждения раствора. Выпавший осадок темно-фиолетового цвета был отфильтрован в стеклянном фильтре с помощью вакуумного насоса и оставлен на неделю на воздухе для высушивания.

### **Получение шпинели методом спекания.**

Данным методом была синтезирована серия шпинелей общего вида  $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  и  $\text{ZnAl}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$  где  $x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ .

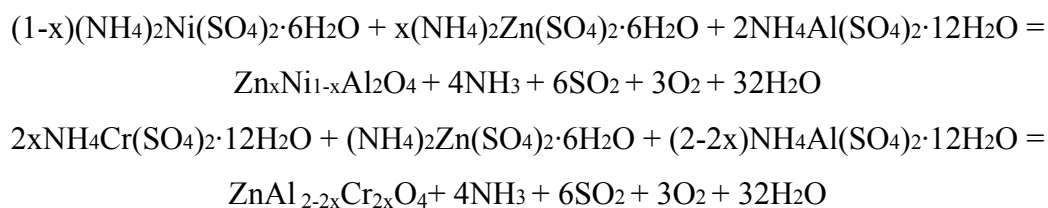
Была взята смесь цинк- и никельаммонийных шенитов и алюмоаммонийных и смесь цинкаммонийных шенитов и алюмо- и хромаммонийных квасцов.

Каждую смесь тщательно перетерли в ступке. Провели предварительный отжиг смесей 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 перетерли и отжигали в печи 2 часа при температуре  $900^\circ\text{C}$ . В результате получился порошок серого цвета. Результаты рентгенофазового анализа не показали наличия одной фазы.

После этого все образцы серии были повторно помещены в печь для отжига на 2 часа температуре 1200°C. Были получены мелкодисперсные порошки светло-голубого цвета, состава:  $Zn_{0,8}Ni_{0,2}Al_2O_4$ ,  $Zn_{0,6}Ni_{0,4}Al_2O_4$ ,  $Zn_{0,4}Ni_{0,6}Al_2O_4$ ,  $Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_2O_4$  и  $ZnAl_{1,4}Cr_{0,6}O_4$  – розового цвета,  $ZnAl_{0,67}Cr_{1,33}O_4$  – серого цвета и  $ZnAl_{0,6}Cr_{1,4}O_4$  - зеленого. То есть ионы  $Ni^{2+}$  придают материалам светло-голубой оттенок, насыщенность цвета которого изменяется от концентрации ионов, а  $Cr^{3+}$  по мере возрастания концентрации, меняет окраску от красной через серую к зеленой.

Общая реакция, протекавшая при методе твердофазного синтеза:



#### **Получение шпинели методом совместного соосаждения.**

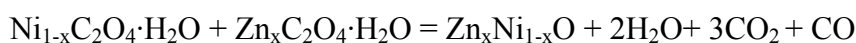
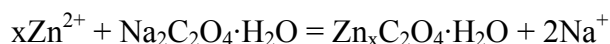
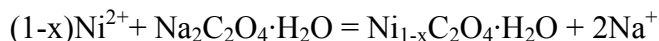
Данным методом была получена серия шпинелей общего вида  $ZnAl_{2-2x}Cr_{2x}O_4$ , где  $x=0,3$ . Цинкаммонийные шениты, а так же хром- и алюмоаммонийные квасцы смешали и перетерли с гидрокарбонатом натрия  $NaHCO_3$ . Смесь постепенно маленькими порциями засыпалась в большой объем горячей воды. При 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. 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, после этого получившиеся смеси повторно перетирались и отжигались в печи при  $t=1200^\circ C$  в течение 2 часов. Получился порошок ярко-розового цвета. Так как точный состав получившихся в результате соосаждения соединений не был установлен (для синтеза важно лишь то, что они малорастворимы), точные реакции написать невозможно. Полная реакция аналогична реакции метода твердофазного синтеза.



Аналогично была получена шпинель  $Zn_{0,4}Ni_{0,6}Al_2O_4$  где  $x=0,8$  зеленого цвета.

### **Получение шпинелей методом оксалатного соосаждения.**

Этим методом были получены серия шпинелей общей формулы  $Zn_xNi_{1-x}O$ , где  $x=0,2$  и  $0,8$ . Горячие растворы солей металлов влили в избыток горячего раствора оксалата аммония, в результате выпали оксалаты цинка и никеля. Растворы охладили и выпавшие осадки отделили на вакуумном фильтре с добавлением 5мл спирта. Полученные смеси нагрели на газовой горелке, осадок поменял цвет со светло-голубого на черный. После этого смеси отжигали в печи при  $1200^{\circ}C$  2 часа. Получились шпинели желто-зеленого и темно-зеленого цветов. Описываемый процесс соответствует реакциям:



### **Выход за состав шпинели**

Методом гидрокарбонатного соосаждения были получены составы, в которых алюминий замещали никелем. Таким образом были получены растворы состава  $ZnAl_{2-2x}Ni_{2x}O_4$ , где  $x=0,05$  и  $0,2$ . Получились шпинели желто-розового цвета.

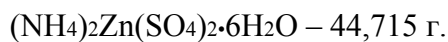
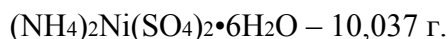
## **V. Обсуждение результатов**

На рис.4 изображены образцы  $Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_2O_4$ ,  $Zn_{0,4}Ni_{0,6}Al_2O_4$ ,  $Zn_{0,8}Ni_{0,2}Al_2O_4$ , полученные методом механической гомогенизации. РФА показал, что полученные образцы имеют примесь NiO, вероятнее всего из-за ошибки в расчетах стехиометрии. Самый чистый образец -  $Zn_{0,8}Ni_{0,2}Al_2O_4$ , который был синтезирован последним.

Окраска шпинелей зависит только от содержащихся в них ионов  $Ni^{2+}$  и  $Cr^{3+}$ , причем насыщенность цвета зависит от концентрации входящих в ее состав красящих ионов.

Полученные гидрокарбонатным соосаждением составы  $ZnAl_{1,9}Ni_{0,1}O_4$  и  $ZnAl_{1,6}Ni_{0,4}O_4$  окрашены в нестандартный для Ni желто-розовый цвет. Спектральный анализ (рис. 6) показал, что пики в видимой области сдвинуты влево относительно имеющих данных NiO/MgO. А значит в состав шпинели входит не  $Ni^{2+}$ .

Сдано:



В течение выполнения работы разбита:

стеклянная палочка, для получения еще одной на общественные нужды.

## **VI. Выводы**

1) Методом оксидного спекания была получена серия твердых растворов в системах:  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZnO-NiO-Al}_2\text{O}_3$

2) Показано, что использование химической гомогенизации повышает эффективность синтеза твердых растворов.

3) Для твердых растворов  $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  со структурой шпинели установлено, что окраска переходит от светло-голубой к сине-зеленой при уменьшении  $x$ .

4) Для твердых растворов  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  со структурой шпинели установлено, что окраска переходит от розовой к зеленой при увеличении  $x$ .

## **VII. Пожелания.**

- Внимательно просматривайте используемую литературу, особенно табличные данные и рисунки.
- Постарайтесь изучить свойства веществ, в которых никель находится в тетраэдрических позициях на месте трехзарядного иона ( $\text{ZnAl}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_4$ ).
- Начинайте писать отчет заранее.
- Используйте время практикума с умом.

## **VIII. Список используемой литературы.**

1. Вест А. Химия твердого тела. т.1, М.: Изд-во «Мир», 1988.
2. Практикум по неорганической химии (под редакцией Ю.Д. Третьякова), М:Изд-во МГУ, 2005.
3. Справочник химика. (2-ое изд.) т.3, М.: «Химия», 1965.
4. Справочник по растворимости. т. 1, М.: Изд-во АН СССР, 1962.
5. Ливер Б. Электронная спектроскопия неорганических соединений ч.2 М: «Мир», 1987

# XI. Приложение.

РФА

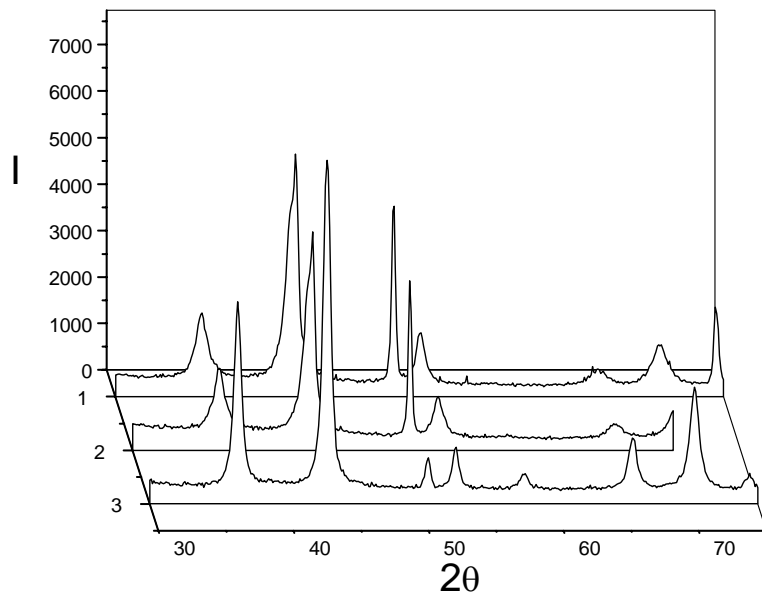


Рис.4

- 1-  $Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_2O_4$
- 2-  $Zn_{0,4}Ni_{0,6}Al_2O_4$
- 3-  $Zn_{0,8}Ni_{0,2}Al_2O_4$

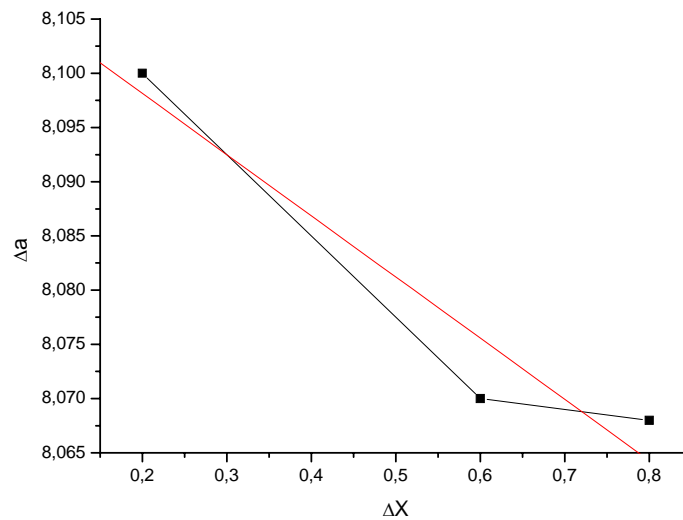


Рис.5

(Изменение параметра кристаллической решетки от изменения состава шпинели).

Спектральный анализ  $ZnAl_{1,9}Ni_{0,1}O_4$ .

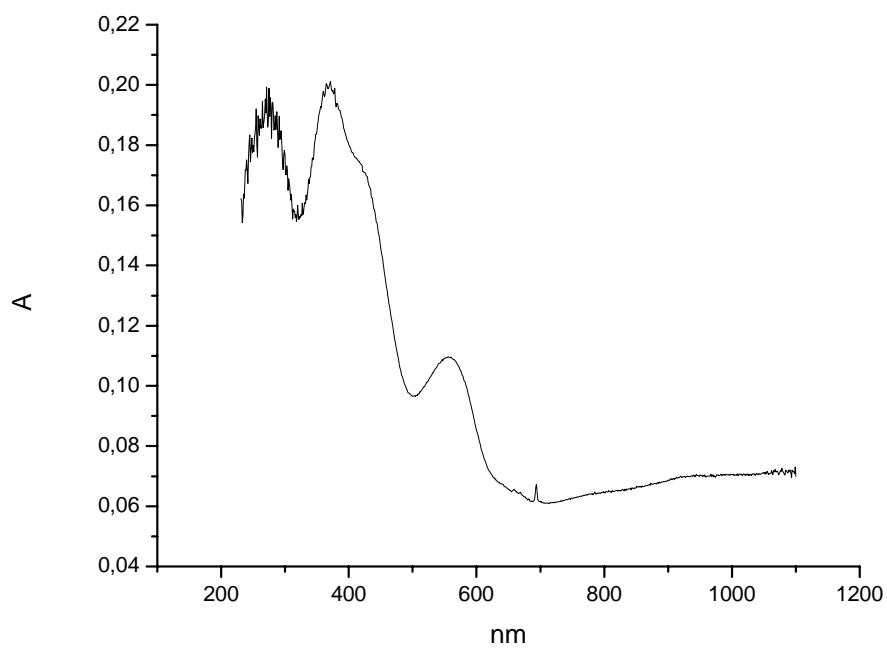


Рис. 6