

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

ОТЧЕТ
по десятинедельному практикуму
«Синтез и исследование шпинелей состава
 $\text{Mg}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ »

Г. Сарлова, А. Акбашев

Научные руководители:
Ю.М. Коренев, Зайцев Д.Д.

Москва, 2005

Содержание

Содержание	2
Введение.....	3
Литературный обзор.....	4
Экспериментальная часть работы	
Синтез исходных реагентов	6
Синтез шпинелей	6
Анализ результатов	9
Выводы	10
Приложение	11
Список литературы	13

Введение

В настоящее время остро стоит проблема синтеза материалов с заданными химическими и физическими свойствами. Синтез соответствующих веществ, называемых шпинелями, описывается в данной работе. Шпинели используются в качестве катализаторов (например, при разложении перекиси водорода), в качестве цветовой основы для красителей. Так как получение $Mg_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$ путем прямого отжига оксидов магния, никеля и алюминия затруднительно (из-за необходимости использования высоких температур порядка $1300^\circ C$), то для получения веществ использовались 2 метода синтеза шпинели:

- сплавление предварительно полученных квасцов и шенитов;
- метом карбонатного соосаждения.

Цель и задачи работы

Целью данной работы является получение сложных оксидов состава $Mg_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$ двумя способами: из сульфатов магния и никеля и аммония алюминия при карбонатном соосаждении и из гидроксидов магния, никеля и алюминия при использовании предварительного отжига на газовой и воздуходувной горелках.

Последовательность синтеза:

1. Спекание магний- и никель-аммонийных шенитов с алюмоаммонийными квасцами с предварительным отжигом на газовой и воздуходувной горелках.
2. Соосаждение гидроксидов магния, никеля и алюминия из магний- и никель-аммонийных шенитов и алюмоаммонийными квасцов с помощью гидрокарбоната натрия.
(декантация, высушивание, разложение до оксидов)
3. Спекание полученных веществ в пункте 1 и 2.

Литературный обзор

Шпинели (*от немец. Spinnel, умен. 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 смесимость минералов полная, между членами различных рядов ограниченная. Шпинели кристаллизуются в кубической сингонии, образуя главным образом октаэдрические кристаллы. Элементарная ячейка шпинели содержит 32 атома O , 8 атомов Mg и 16 атомов Al .

Цвет шпинели определяется степенью окисления основных катионов и наличием примесей. Для $MgAl_2O_4$ $a = 0.8084$ нм. Плотность 3.55 г/см³. Разложение катионов нормальное (в элементарной ячейке тетраэдров занято катионами Mg^{2+} , 16 октаэдров – катионами Al^{2+}).

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 называют объемно-, базо- и гранецентрированными. Шпинель обладает гранецентрированной кубической решеткой (ГЦК)

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 $KHSO_4$ и Na_2CO_3 . Шпинели – главные носители магнитных свойств горных пород. Магниева шпинель, относящаяся к нормальным шпинелям, имеет низкую электропроводимость.

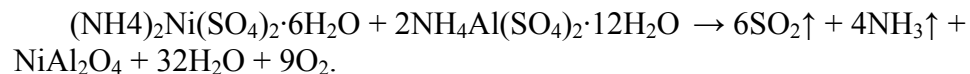
Для шпинелей характерны высокотемпературные условия образования; они устойчивы к выветриванию, образуют россыпи. В природе шпинели часто встречаются в виде акцессорных минералов (входят в состав горных пород в количествах менее 1% по массе).

Литература

1. Н. Я. Турова «Неорганическая химия в таблицах», Москва, 1997 г.
2. Ф. Котон, Дж. Уилкинсон «Современная неорганическая химия», издательство «МИР», Москва, 1969.
3. М.Е. Тамм, Ю.Д. Третьяков «Неорганическая химия», 1 том, издательство «Академия», 2004 г.

Синтез $NiAl_2O_4$.

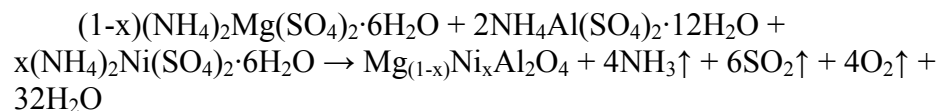
Реакция:



Для получения 1 г шпинели требуется 2,235 г никелевого шенита, 5,128 г алюмоаммонийных квасцов.

Синтез $Mg_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$.

Реакция:



Для получения 2 г шпинели надо:

$$m(\text{Mg-шенит}) = 721 \cdot (1-x) / (174.9 - 34.4 \cdot x) \text{ г};$$

$$m(\text{Ni-шенит}) = 789.9 \cdot x / (174.9 - 34.4 \cdot x) \text{ г};$$

$$m(\text{Al-квасцов}) = 1811.92 / (174.9 - 34.4 \cdot x) \text{ г}.$$

$$\text{При } x = 0,7: m(\text{Mg-шенит}) = 1.314 \text{ г},$$

$$m(\text{Ni-шенит}) = 3.3592 \text{ г};$$

$$m(\text{Al-квасцов}) = 11.0094 \text{ г}.$$

$$\text{При } x = 0,2: m(\text{Mg-шенит}) = 3.9137 \text{ г},$$

$$m(\text{Ni-шенит}) = 1.0718 \text{ г};$$

$$m(\text{Al-квасцов}) = 12.2942 \text{ г}.$$

Благодарности

Выражаем благодарность Кореневу Ю.М., Жирову А.И., Вересову А.Г., Зайцеву Д.Д. и всем, кто помог нам при выполнении данной работы.

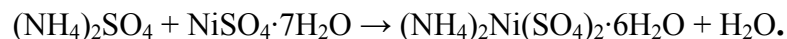
Крупные промышленные скопления образуют только ферришпинели и хромошпинели – важные руды для получения Cr, выплавки Fe и попутного извлечения V; многие минералы применяют в качестве катализаторов химико-технологических процессов (например, в синтезе этилен оксида), в производстве керамики, огнеупоров, термостойких красок.

Известно большое число синтетических шпинелей (получают сплавлением или спеканием соответствующих оксидов при 1400-1920°C, а так же нагреванием Al- Mg- содержащих минералов, например мусковита), в которых кроме катионов, характерных для природных минералов, могут содержаться ионы Ca, Li, Cd, W, Cu, 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.

Синтез прекурсоров.

Получение никель-аммонийных шенитов:

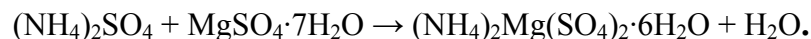
Было смешано 14,22 г сульфата никеля и 6,69 г сульфата никеля при 80°C в соответствии с стехиометрическими коэффициентами этой реакции:



После охлаждения полученного раствора выпадает голубой осадок (никель-аммонийный шенит), т.к. растворимость шенита меньше, чем растворимость исходных реагентов.

Получение магний-аммонийных шенитов:

Было смешано 13,65 г сульфата магния и 7,33 г сульфата аммония при 80°C в соответствии с стехиометрическими коэффициентами этой реакции:



После охлаждения полученного раствора выпадает голубой осадок (магний-аммонийный шенит), т.к. растворимость шенита меньше, чем растворимость исходных реагентов.

Полученные шениты отфильтровали на воронке Вюхнера и высушили на чаше Петри на воздухе.

Синтез шпинелей.

Отжиг на газовой и воздушной горелках.

Тщательно перетертые в ступке смеси никель- и магний-аммонийных шенитов сначала нагрели на газовой горелке под вытяжкой до удаления кристаллогидратной воды. После этого полученные и заново перетертые смеси шенитов под вытяжкой нагревались на воздушной горелке до прекращения газовой выделений.

Расчеты.

$$M[(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O] = 394.9 \text{ г/моль};$$

$$M[(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O] = 360.5 \text{ г/моль};$$

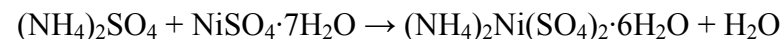
$$M[NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O] = 452.98 \text{ г/моль};$$

$$M[(NH_4)_2SO_4] = 132.1 \text{ г/моль};$$

Синтез $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

$$M[NiSO_4 \cdot 7H_2O] = 280.8 \text{ г/моль};$$

Реакция:

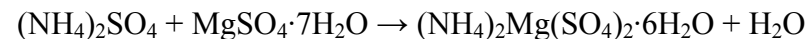


Для получения 20 г шенита требуется 14,221 г семиводного сульфата никеля, 6,690 г сульфата аммония и 12,527 г воды.

Синтез $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

$$M[MgSO_4 \cdot 7H_2O] = 246.1 \text{ г/моль};$$

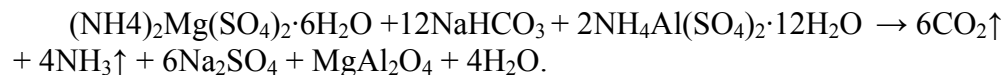
Реакция:



Для получения 20 г шенита требуется 13,653 г семиводного сульфата магния, 7,329 г сульфата аммония и 13,053 г воды.

Синтез $MgAl_2O_4$.

Реакция:

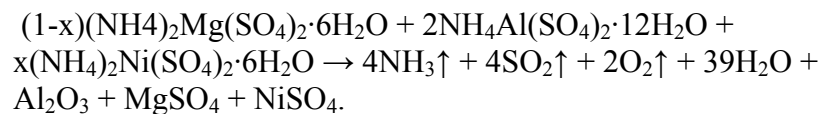


Для получения 1 г шпинели требуется 2,5346 г магниевых шенитов, 6,3699 г алюмоаммонийных квасцов и 6,6811 г $NaHCO_3$ (с 10% избытком).

Выводы

- Была синтезирована система оксидов MgO-NiO-Al₂O₃.
- Были освоены методы предварительного обжига и соосаждения для синтеза соединения.
- При помощи рентгенофазного анализа были исследованы вещества.
- Химические и физические свойства соединений оказались схожи с предсказуемыми.
- При изменении X от 0 до 1 вещество меняет свой цвет от белого до светло-синего.
- Лучше спекаются вещества, полученные соосаждением.

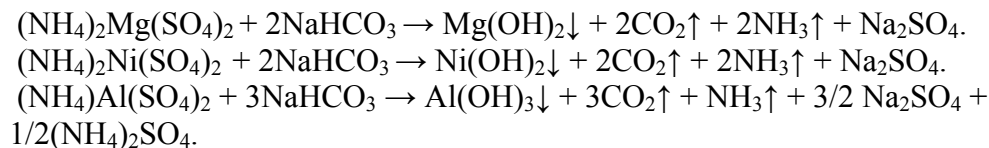
При обжиге проходила следующая реакция:



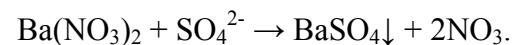
Метод соосаждения.

В 1 литр воды при 80°C были всыпаны смешанные между собой в стехиометрических соотношениях и перетертые в ступке никель-, магний-аммонийные шениты, алюмоаммонийные квасцы и гидрокарбонат натрия (с 10% избытком). стакан с водой был поставлен на магнитную мешалку.

В результате происходили следующие реакции:



После выпадения осадка слой жидкости был декантирован, а полученный осадок промывался дистиллированной водой. Сливаемую воду проверяли на наличие ионов SO_4^{2-} , прибавляя к ней раствор нитрата бария:

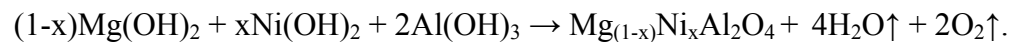


При этом если полученная смесь была белого цвета, то осадок продолжали промывать. Полученный осадок отфильтровали на бумажном фильтре, высушили в сушильном шкафу.

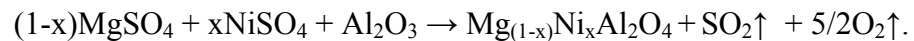
Отжиг в печи.

Образцы сначала поставили в печь при температуре 900°C на 2 часа. Так как анализ показал, что этого недостаточно, образцы затем прошли отжиг при температуре 1200°C (в течение 2 часов). Были получены порошки состава NiAl₂O₄, Mg_{0.3}Ni_{0.7}Al₂O₄, Mg_{0.8}Ni_{0.2}Al₂O₄ и MgAl₂O₄.

При соосаждении:



При сплавлении:



Анализ результатов

Результаты экспериментов по синтезу могут быть представлены в виде следующей таблицы:

	MgAl_2O_4	$\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{Al}_2\text{O}_4$		$\text{Mg}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$		NiAl_2O_4
		900°C	1200°C	900°C	1200°C	
Цвет	Белый	Синеватый	Светло-синеватый	Светло-голубой	Более светло-голубой	Светло-Синий
РФА	-	-	Кубическая структура	-	-	-
Метод	Соосаждение	Обжиг/ соосаждение	Обжиг/ соосаждение	Обжиг	Обжиг	Обжиг