

**Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова**

**Факультет наук о материалах**

**Отчёт по десятинедельному  
практикуму  
«Синтез и свойства систем  
 $\text{ZnO-NiO}$  ,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}$   
 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ »**

**Работу выполнили студенты 1 курса ФНМ МГУ  
Дё Виктор  
Саматов Иван**

**Научный руководитель Жиров А.И.**

**Москва 2006**

## Оглавление

|                                                                                                                                                                                                 |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Введение</b>                                                                                                                                                                                 | <b>3</b>  |
| <b>Литературный обзор</b>                                                                                                                                                                       | <b>4</b>  |
| ZnO-NiO                                                                                                                                                                                         | 4         |
| Структура шпинели                                                                                                                                                                               | 4         |
| Соединения $Al_{2-2x}Cr_{2x}O_3$ со структурой рубина                                                                                                                                           | 4         |
| <b>1. Получение исходных веществ</b>                                                                                                                                                            | <b>5</b>  |
| Синтез хромоаммонийных квасцов                                                                                                                                                                  | 5         |
| Синтез никельаммонийного шенита                                                                                                                                                                 | 6         |
| Синтез цинкаммонийного шенита                                                                                                                                                                   | 7         |
| <b>2. Синтез твёрдых растворов <math>Zn_{1-x}Ni_xO</math> (<math>x=0.2, 0.5, 0.8</math>) методом оксалатного соосаждения</b>                                                                    | <b>7</b>  |
| Проведение опыта:                                                                                                                                                                               | 8         |
| Фазовая диаграмма системы ZnO-NiO                                                                                                                                                               | 9         |
| Расшифровка рентгенограмм порошков $Zn_{1-x}Ni_xO$ ( $x=0.2, 0.5, 0.8$ )                                                                                                                        | 9         |
| <b>3. Синтез рубинов состава <math>Al_{2-2x}Cr_{2x}O_3</math> (<math>x=0.01, 0.1</math>) методом сплавления алюмо- и хромоаммонийных квасцов</b>                                                | <b>11</b> |
| Проведение опыта:                                                                                                                                                                               | 11        |
| Анализ рентгенограммы порошка $Al_{1.98}Cr_{0.02}O_3$                                                                                                                                           | 12        |
| <b>4. Синтез шпинели <math>Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4</math> (<math>x=0.2, 0.4, 0.6, 1.0</math>) методом сплавления механической смеси цинк- и никель аммонийных шенитов и алюмоаммонийных квасцов</b> | <b>13</b> |
| Проведение опыта:                                                                                                                                                                               | 13        |
| <b>5. Синтез шпинелей <math>Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4</math> (<math>x=0.4, 1.0</math>) методом совместного осаждения</b>                                                                              | <b>14</b> |
| Проведение опыта:                                                                                                                                                                               | 15        |
| Сравнение рентгенограмм порошков $NiAl_2O_4$ полученных методом спекания кристаллогидратов и соосаждением                                                                                       | 15        |
| <b>6. Получение шпинелей состава <math>ZnAl_{1-2x}Cr_{2x}O_4</math> (кубический рубин, <math>x=0.01, 0.1, 0.5</math>)</b>                                                                       | <b>17</b> |
| <b>7. Синтез тенаровой сини <math>CoAl_2O_4</math></b>                                                                                                                                          | <b>17</b> |
| <b>Обсуждение результатов</b>                                                                                                                                                                   | <b>18</b> |
| Выводы                                                                                                                                                                                          | 18        |
| Пожелания                                                                                                                                                                                       | 19        |
| Разбито                                                                                                                                                                                         | 19        |
| Из запасов практикума было израсходовано                                                                                                                                                        | 19        |
| <b>Использованная литература</b>                                                                                                                                                                | <b>19</b> |

## Введение

Целью нашей работы было получение и исследование свойств систем твёрдых растворов  $\text{ZnO-NiO}$ ,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , а также получение основных навыков лабораторной работы. Стоит отметить что первая и последняя системы образуют твёрдые растворы в весьма ограниченных соотношениях компонентов, в то время как компоненты системы  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  со структурой шпинели образуют непрерывную серию твёрдых растворов. Больше внимание было уделено бинарной системе  $\text{ZnO-NiO}$ , так как оставшиеся две системы многократно изучались в рамках десятидневного практикума ранее.

Поскольку лимитирующей стадией твердофазных реакций чаще всего является диффузия реагентов в слое продукта, разделяющем реагенты, большое внимание было уделено методам гомогенизации. В наших синтезах были применены химические методы гомогенизации: сплавление кристаллогидратов, соосаждение оксалатов и гидрокарбонатов. Сплавление кристаллогидратов двойных солей можно отнести к химическим методам гомогенизации, так как при этом происходит растворение безводных солей в кристаллизационной воде и гомогенизация веществ на ионном уровне.

Стоит отметить, что объектами наших синтезов были только окрашенные соединения. Возможность визуального контроля позволяет определять полноту протекания реакции.

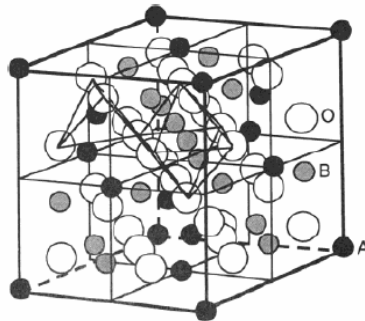
## Литературный обзор

### ZnO-NiO

- Система имеет существенное значение для технологии катализаторов и люминофоров
- Компоненты системы имеют различную кристаллическую структуру:
  - NiO - кубическая структура (тип NaCl);
  - ZnO - гексагональная структура (тип ZnS, вюрцит)

### Структура шпинели

Шпинели кристаллизуются в кубической системе, образуя в основном октаэдрические кристаллы. В элементарной ячейке структуры шпинели содержится 8 формульных единиц ( $A^{2+}B_2^{3+}O_4$ ): 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.



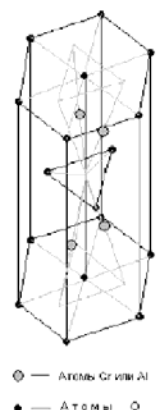
Структура шпинели.

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

### Соединения $Al_{2-2x}Cr_{2x}O_3$ со структурой рубина

- Используемый в лазерной технике и в качестве драгоценного камня окрашенный в розовый цвет материал содержит менее 1% Cr

Общую формулу рубина можно записать в виде  $Al_{2-2x}Cr_{2x}O_3$ , где  $x = [0; 2]$ .  $\beta-Al_2O_3$  и  $\beta-Cr_2O_3$  кристаллизуются в структуре корунда, в



которой атомы кислорода образуют почти неискаженную гексагональную плотнейшую упаковку. Ионы алюминия или хрома занимают 2/3 октаэдрических пустот. При промежуточных значениях  $x$  ионы  $Al^{3+}$  и  $Cr^{3+}$  распределены по тем октаэдрическим позициям, что заняты в структуре чистых компонентов так, что в каждом конкретном узле решетки может существовать  $Al^{3+}$  или  $Cr^{3+}$ , причем вероятность их нахождения зависит от  $x$ . Если рассматривать структуру в целом, то можно усреднить занятость этих позиций и полагать, что каждая из них занята «усредненным» ионом, который имеет какие-то промежуточные свойства между  $Al^{3+}$  и  $Cr^{3+}$ . Есть также и другие модификации оксида алюминия, включая и метастабильные.

## 1.Получение исходных веществ

Исходными веществами для получения систем оксидов были выбраны кристаллогидраты двойных сульфатов (квасцы, шениты), одним из катионов является ион аммония. Их преимущества:

1. Квасцы и шениты являются весовыми формами, что гарантирует постоянство их состава с течением времени
2. Квасцы и шениты малорастворимы в холодной воде, что позволяет производить выделение и попутно очистку вещества методом перекристаллизации
3. Соли аммония разлагаются при нагревании с образованием газообразных продуктов, следовательно, возможно получение оксидов из исходных веществ напрямую прокаливанием. Кроме того, отсутствие посторонних ионов ( $Na^+$ ,  $K^+$ ) обеспечивает большую чистоту целевого продукта при использовании метода соосаждения.

### Синтез хромоаммонийных квасцов



$$\eta((NH_4)_2Cr_2O_7) = 0.02 \text{ моль}$$

$$m((NH_4)_2Cr_2O_7) = 252 \cdot 0.02 = 5.04 \text{ г}$$

$$\eta(H_2SO_4) = 0.08 \text{ моль}$$

$$m(H_2SO_4) = 98 \cdot 0.08 = 7.84 \text{ г}$$

$$V_{пр}(H_2SO_4) = (7.84 / 1.81) \cdot 2 = 8.66 \text{ мл}$$

$$\eta(C_2H_5OH) = 0.06 \text{ моль}$$

$$m(C_2H_5OH) = 0.06 \cdot 46 = 2.76 \text{ г}$$

$$V_{пр}(C_2H_5OH) = (2.76 / 0.8) \cdot 2 = 6.9 \text{ мл}$$

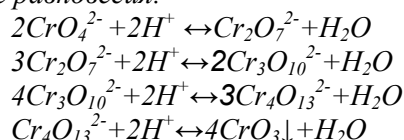


Рисунок 1.1

### Проведение опыта:

1. Взвесили 5 г бихромата аммония
2. Растворили его в 13 мл слегка нагретой (40-45<sup>0</sup>С) дистиллированной воды, затем охладили раствор до комнатной температуры
3. К полученному раствору осторожно прибавили 9 мл концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Произошло нагревание, цвет изменился с красно-оранжевого на алый.

*\*При добавлении большой порции H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> происходило образование красного осадка, который при перемешивании незамедлительно растворялся. Очевидно, в среде концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> произошло образование хромового ангидрида. В водном растворе присутствуют следующие равновесия:*



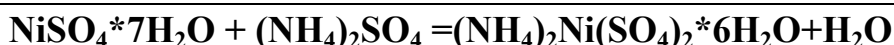
4. Получившуюся смесь поставили в кристаллизатор с холодной водой. Начали по каплям прибавлять этиловый спирт. Цвет изменился с красного на тёмно-фиолетовый. При добавлении очередной капли происходило «вскипание» смеси
5. Стакан со смесью оставили до следующего занятия
6. Появились тёмно-фиолетовые кристаллы
7. Полученные кристаллы (Рисунок 1.1) отфильтровали на стеклянном фильтре, высушили и взвесили.

$$m_{np}=5 \text{ г}$$

$$m_T=0.04*478=19 \text{ г}$$

$$w=5/19=26\%$$

### Синтез никельаммонийного шенита



$$m(NiSO_4*7H_2O)=281*0.057=16.05 \text{ г}$$

$$m((NH_4)_2SO_4)=132*0.057=7.5 \text{ г}$$



Рисунок 1.2

### Проведение опыта:

1. Растворили 16.05 г семиводного сульфата никеля в 16мл предварительно нагретой дистиллированной воды
2. Растворили 7.5 г сульфата аммония в 11мл предварительно нагретой дистиллированной воды
3. Горячие растворы солей слили. Сразу началось выпадение светло-зелёных кристаллов

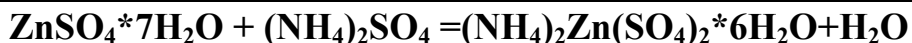
4. Охладили до комнатной температуры . Кристаллы (Рисунок 1.2) отфильтровали на стеклянном фильтре и высушили

$$m_{\text{пр}}=20.5 \text{ г}$$

$$m_{\text{т}}=0.057 \cdot 395=22.5 \text{ г}$$

$$w=20.5/22.5=91\%$$

### **Синтез цинкаммонийного шенита**



$$m(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})=281 \cdot 0.066=19.05 \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)=132 \cdot 0.066=8.8 \text{ г}$$

#### **Проведение опыта:**

1. Растворили 19.05 г семиводного сульфата никеля в 16мл предварительно нагретой дистиллированной воды
2. Растворили 8.8 г сульфата аммония в 11мл предварительно нагретой дистиллированной воды
3. Горячие растворы солей слили. Сразу началось выпадение белых кристаллов.
4. Охладили до комнатной температуры . Кристаллы (Рисунок 1.3) отфильтровали на стеклянном фильтре и высушили

$$m_{\text{пр}}=15.6 \text{ г}$$

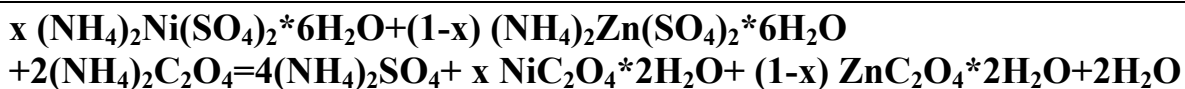
$$m_{\text{т}}=0.066 \cdot 401=26.5 \text{ г}$$

$$w=15.6/26.5=59\%$$



Рисунок 1.3

## **2. Синтез твёрдых растворов $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ( $x=0.2, 0.5, 0.8$ ) методом оксалатного соосаждения**





$$\eta(\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}) = 0.02 \text{ моль}$$

| x   | A=m((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Zn(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ) | B=m((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ni(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ) | C=m((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) |
|-----|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 0.2 | 6,416                                                                   | 1,58                                                                    | 2,84                                                                |
| 0.5 | 4,01                                                                    | 3,95                                                                    | 2,84                                                                |
| 0.8 | 1,604                                                                   | 6,32                                                                    | 2,84                                                                |

$$m_r(\text{Zn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}) = 1.6 \text{ г}$$

$$m_r(\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}) = 1.56 \text{ г}$$

$$m_r(\text{Zn}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}) = 1.524 \text{ г}$$



Рисунок 2.1



Рисунок 2.2

### Проведение опыта:

1. Приготовили насыщенные растворы А г цинкаммонийного и В г никельаммонийного шенитов в нагретой дистиллированной воде (Рисунок 2.1).
2. Приготовили насыщенный раствор С г оксалата аммония в нагретой дистиллированной воде (Рисунок 2.1).
3. Прилили раствор смеси шенитов к раствору оксалата аммония. Сразу началось выпадение мелкокристаллического осадка (Рисунок 2.2).  
\*При увеличении x цвет кристаллов изменялся от бледно-зелёного до насыщенно-зелёного
4. Охладили смесь в кристаллизаторе с холодной водой
5. Отфильтровали полученные кристаллы на стеклянном мелкозернистом фильтре
6. Высушили полученные кристаллы
7. Взвесили тигель
8. Поместили кристаллы в корундовый тигель и нагревали в течение 10 минут на пламени горелки. Цвет изменился на чёрный.  
\*Происходило интенсивное газовыделение. При отщеплении воды происходил выброс струек тонкого порошка оксалата. Далее газовыделение уменьшилось, внутри тигля появились синие языки пламени. Это доказывает присутствие СО в смеси выделяющихся газов
9. Поставили тигель на обжиг в печь на 1200 °С
10. После обжига цвет навески изменился (Рисунки 2.3-2.5)  
\*Как видно из рисунков, наиболее яркий имеет образец с мольной долей никеля, равной 0.8. Этот цвет обусловлен ионами Ni<sup>2+</sup> в тетраэдрических позициях. По всей видимости, именно от этого образца можно ожидать однофазности. Два оставшихся образца имеют оливковый цвет, что можно объяснить присутствием второй фазы. Также можно отметить увеличение насыщенности зелёного оттенка с увеличением доли атомов Ni в образце.

11. Взвесили тигель (выход составил 60-75 % от теории)



Рисунок 2.3  $Zn_{0.8}Ni_{0.2}O$



Рисунок 2.4  $Zn_{0.5}Ni_{0.5}O$



Рисунок 2.5  $Zn_{0.2}Ni_{0.8}O$

### Фазовая диаграмма системы ZnO-NiO

На основании фазовой диаграммы ZnO-NiO можно сказать, что границы твёрдых растворов на основе NiO гораздо шире, чем границы твёрдых растворов на основе NiO. Растворимость NiO в окиси цинка незначительна и составляет при 800 °C 0.9 мол.%. Растворимость ZnO в окиси никеля доходит до 29 мол.% при 700 °C.

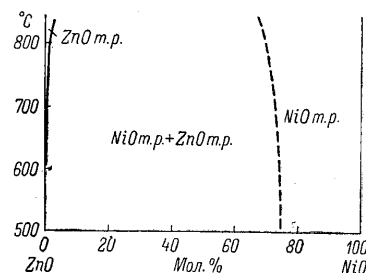


Рисунок 2.6 Фазовая диаграмма системы ZnO-NiO

Из рентгенограмм Гинье были получены зависимости интенсивности от  $2\theta$

### Расшифровка рентгенограмм порошков $Zn_{1-x}Ni_xO$ ( $x=0.2, 0.5, 0.8$ )

На рентгенограммах (Рисунки 2.4-2.6) указаны линии Ge, NiO (кубическая структура, NaCl) и ZnO (гексагональная структура, вюрцит). Можно заметить, что пики ZnO и NiO немного смещены от соответствующих линий, что объясняется замещением атомов в этих структурах. Поскольку  $r_{Zn^{2+}} > r_{Ni^{2+}}$  пики NiO смещены вправо, а ZnO влево по закону Брегга-Вульфа

$$2d\sin\theta = n\lambda,$$

т.е. большим значениям параметра решетки соответствует меньший угол  $\theta$ , вследствие чего пики NiO смещены влево, а пики ZnO вправо. Исходя из фазовой диаграммы, можно сказать что качественно

фазовый состав образцов при  $x=0.2$  и  $x=0.5$  одинаков: насыщенные твёрдые растворы ZnO в NiO и NiO в ZnO. То же вытекает и из анализа рентгенограмм: смещения пиков оксидов цинка и никеля одинаковы в обоих образцах.

Анализ рентгенограммы также подтверждает предположение однофазности образца с  $x=0.8$ . Это же согласуется и с литературными данными.

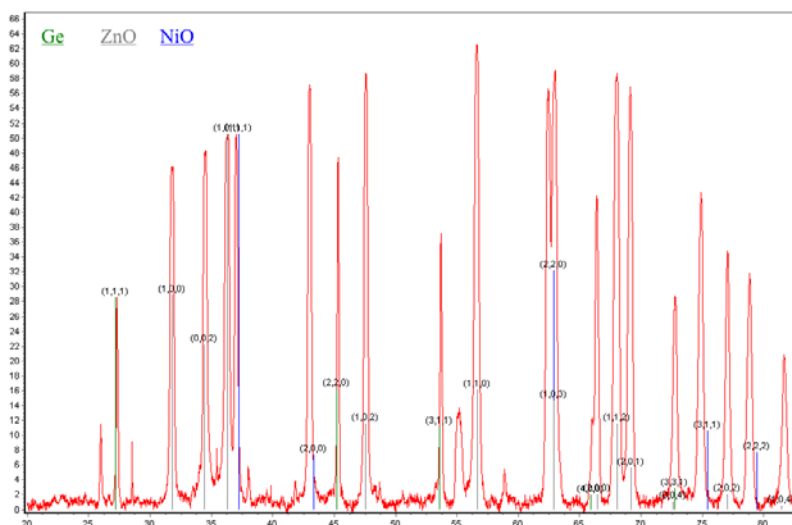


Рисунок 2.4 Рентгенограмма порошка  $Zn_{0.8}Ni_{0.2}O$

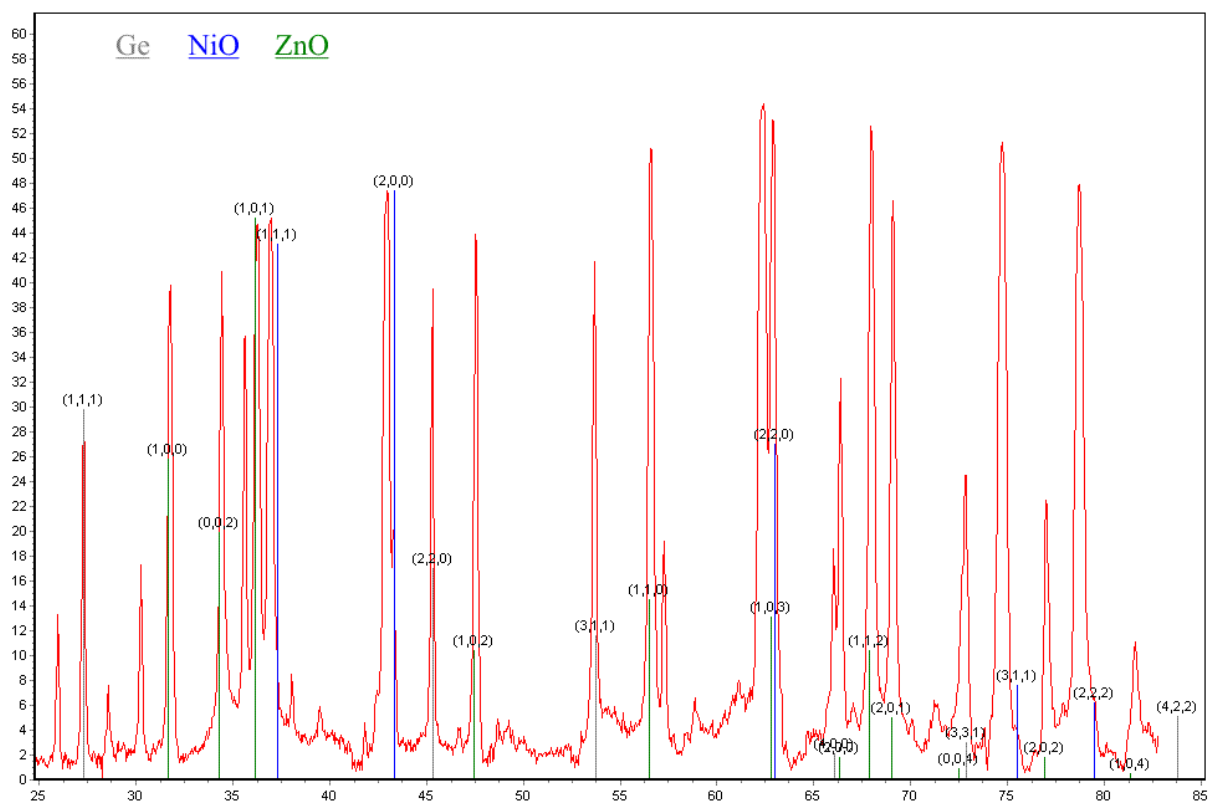


Рисунок 2.5 Рентгенограмма порошка  $Zn_{0.5}Ni_{0.5}O$

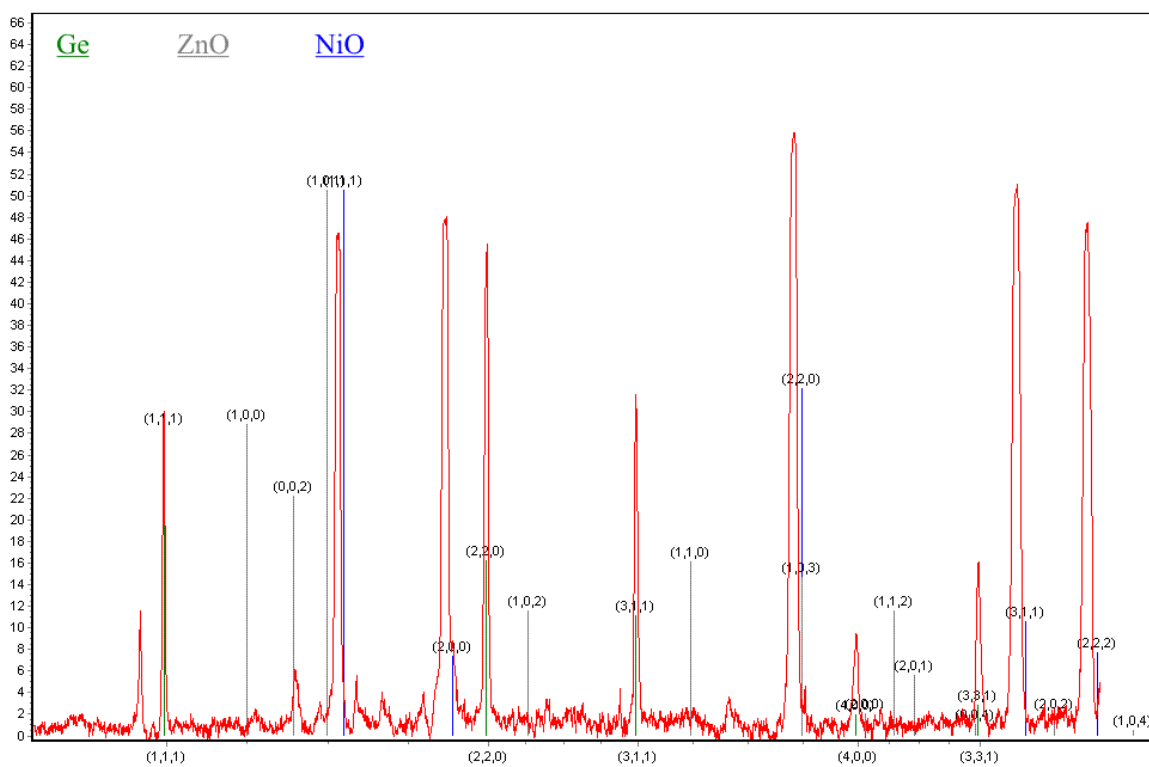
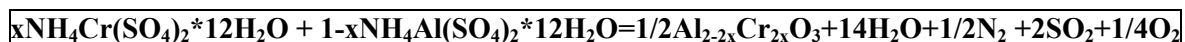


Рисунок 2.6 Рентгенограмма порошка  $Zn_{0.2}Ni_{0.8}O$

### 3. Синтез рубинов состава $Al_{2-2x}Cr_{2x}O_3$ ( $x=0.01, 0.1$ ) методом сплавления алюмо- и хромоаммонийных квасцов



$$\eta(Al_{2-2x}Cr_{2x}O_3) = 0.01 \text{ моль}$$

| x    | A=m(NH <sub>4</sub> Cr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> *12H <sub>2</sub> O), г | B=m(NH <sub>4</sub> Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> *12H <sub>2</sub> O), г |
|------|-------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| 0.01 | 0.01                                                                          | 8.96                                                                          |
| 0.1  | 0.1                                                                           | 8.154                                                                         |

#### Проведение опыта:

1. Взвесили А г хромоаммонийных и В г алюмоаммонийных квасцов
2. Высыпали их в ступку и перетёрли
3. Содержимое ступки высыпали в фарфоровый тигель
4. Начали нагревать тигель на пламени горелки. Квасцы расплавились в собственной кристаллизационной воде. В тигле образовалась зелёная жидкость (цвет обусловлен присутствием ионов  $Cr^{3+}$ )
5. После того, как вся кристаллизационная вода выкипела, в тигле осталась пористая твёрдая масса белого, с зелёным оттенком, цвета.
6. С помощью металлического шпателя отделили вещество от тигля, после чего перетёрли вещество в ступке.
7. Поместили вещество в корундовый тигель, и прокаливали его на воздуходувной горелке до прекращения образования дыма над тиглем. Цвет существенно не изменился.
8. Поставили тигель на отжиг в печь на 900 °С
9. После отжига при 900 °С видимых изменений не произошло
10. Поставили тигель на отжиг в печь на 1200 °С
11. После отжига при 1200 °С вещество приобрело розовый цвет (Рисунки 3.1-3.2).

*\*Как видно из рисунков, насыщенность розового оттенка увеличивается с ростом x. Однако уже при  $x=0.1$  цвет порошка немного «грязноват», вследствие чего можно предположить об отсутствии однофазности в этом образце. Однако, исходя из фазовой диаграмме системы  $Al_2O_3$ - $Cr_2O_3$  (Рисунок 3.4) и предположения, что реакция прошла полностью, у нас должны получиться однофазные образцы.*

12. Взвесили тигель

Сравнивая результаты отжига образца  $x=0.1$  при 900 °С и 1200 °С (Рисунок 3.3) можно сказать, что реакция образования рубина начинает идти со значительной скоростью в интервале температур 900-1200 °С.

$$m_T(Al_{1.98}Cr_{0.02}O_3) = 0.01 \cdot 102.5 = 1.025 \text{ г}$$

$$m_{пр}(Al_{1.98}Cr_{0.02}O_3) = 0.9 \text{ г}$$

$$w = 0.9 / 1.025 = 88\%$$

$$m_T(Al_{1.8}Cr_{0.2}O_3) = 0.01 \cdot 107 = 1.07 \text{ г}$$

$$m_{пр}(Al_{1.8}Cr_{0.2}O_3) = 0.8 \text{ г}$$



Рисунок 3.1  $Al_{1.98}Cr_{0.02}O_3$



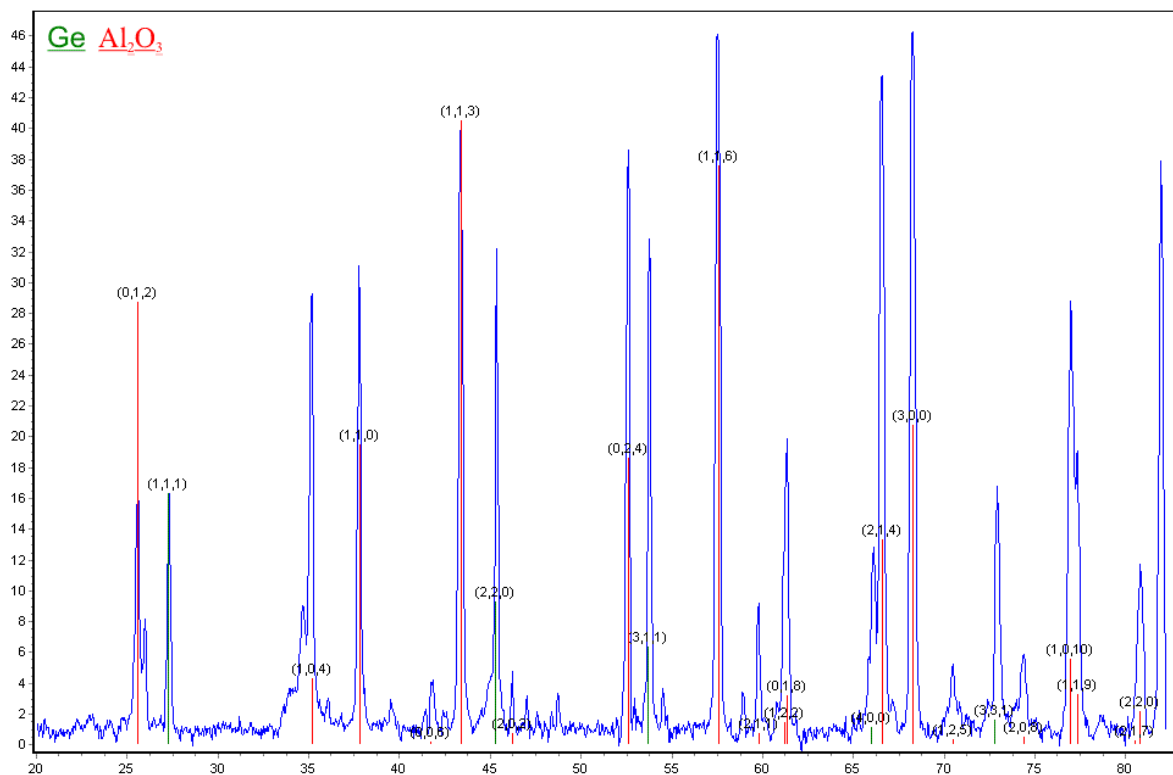
Рисунок 3.2  $Al_{1.8}Cr_{0.2}O_3$

Phase diagram of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  system. The y-axis represents Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ) from 600 to 2200. The x-axis represents Composition (мол. %) from  $\text{Al}_2\text{O}_3$  to  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . The diagram shows a liquid phase (расплав) at the top, a solid solution (твердый раствор) in the middle, and a two-phase region (два твердых раствора) at the bottom.

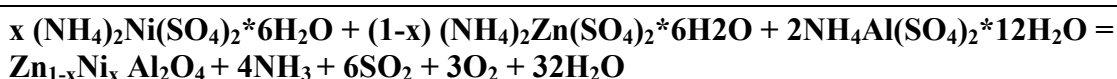


900 °C

1200 °C



**4. Синтез шпинели  $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$  ( $x=0.2, 0.4, 0.6, 1.0$ ) методом сплавления механической смеси цинк- и никель аммонийных шенитов и алюмоаммонийных квасцов**



| x   | A=m((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ni(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O),<br>г | B=m((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Zn(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O),<br>г | C=m(NH <sub>4</sub> Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> *12H <sub>2</sub> O),<br>г |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| 0.2 | 0.444                                                                                           | 1.808                                                                                           | 5.09                                                                             |
| 0.4 | 0.888                                                                                           | 1.356                                                                                           | 5.09                                                                             |
| 0.6 | 1.33                                                                                            | 0.904                                                                                           | 5.09                                                                             |
| 1.0 | 2.22                                                                                            | 0                                                                                               | 5.09                                                                             |

**Проведение опыта:**

1. Взвесили А г никельаммонийного и В г цинкаммонийного шенитов, С г. алюмоаммонийных квасцов
2. Высыпали их в ступку и перетёрли
3. Содержимое ступки высыпали в фарфоровый тигель
4. Начали нагревать тигель на пламени горелки. Кристаллогидраты расплавились в собственной кристаллизационной воде. В тигле образовалась зелёная жидкость (цвет обусловлен присутствием ионов Ni<sup>2+</sup>)
5. После того, как вся кристаллизационная вода выкипела, в тигле осталась пористая твёрдая масса жёлтого цвета (цвет безводного NiSO<sub>4</sub>).
6. С помощью металлического шпателя отделили вещество от тигля, после чего перетёрли вещество в ступке.
7. Поместили вещество в корундовый тигель, и прокаливали его на воздуходувной горелке до прекращения образования дыма над тиглем. Цвет существенно не изменился.
8. Поставили тигель на отжиг в печь на 900 °С
9. После отжига при 900 °С цвет образца приобрёл сине-зелёный оттенок.

10. Поставили тигель на отжиг в печь на 1200 °С

11. После отжига при 1200 °С насыщенность синего цвета в образце увеличилась (Рисунки 4.1-4.4).

*\*Из рисунков 4.1-4.4 видно увеличение насыщенности синего оттенка с увеличением доли никеля в образце. На рисунке 4.5 приведено сравнение цвета после обжига при 1200 °С и 900 °С*

12. Взвесили тигель (выход составил 60-70 % от теории)



Рисунок 4.1  
 $Zn_{0.8}Ni_{0.2}Al_2O_4$



Рисунок 4.2  
 $Zn_{0.6}Ni_{0.4}Al_2O_4$



Рисунок 4.3  
 $Zn_{0.4}Ni_{0.6}Al_2O_4$



Рисунок 4.4  
 $NiAl_2O_4$



Рисунок 4.5 Результаты отжига  
50%  $Al_2O_3$  и 50%  $NiO$  при 900°С и  
1200 °С

## 5. Синтез шпинелей $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ ( $x= 0.4, 1.0$ ) методом совместного осаждения

$$\eta(Zn_{0.4}Ni_{0.6}Al_2O_4)=0.0056 \text{ моль}$$

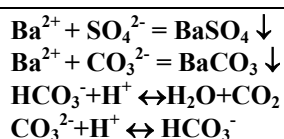
$$\eta(NiAl_2O_4)=0.005 \text{ моль}$$

$$\eta(NaHCO_3) = 2\eta(Ni^{2+}) + 2\eta(Zn^{2+}) + 3\eta(Al^{3+})$$

| x   | A=m((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ni(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O), г | B=m((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Zn(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O), г | C=m(NH <sub>4</sub> Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> *12H <sub>2</sub> O), г | D=m(NaHCO <sub>3</sub> ), г |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| 0.4 | 0.888                                                                                        | 1.356                                                                                        | 5.09                                                                          | 3.73                        |
| 1.0 | 1.975                                                                                        | 0                                                                                            | 4.53                                                                          | 3.36                        |

### Проведение опыта:

1. Налили в химический стакан на 1000мл ~800 мл дистиллированной воды.
2. Поставили стакан нагреваться на горелку с асбестовой сеткой.
3. Взвесили А г никельаммонийного и В г цинкаммонийного шенитов, С г. алюмоаммонийных квасцов.
4. Взвесили (D\*1.2) г гидрокарбоната натрия (20% избыток).
5. Отдельно перетёрли смесь кристаллогидратов и гидрокарбонат натрия.
6. Перемешали стеклянной палочкой смесь кристаллогидратов и гидрокарбонат натрия.
7. Поставили полученный кипяток на магнитную мешалку. Положили якорь.
8. Включили магнитную мешалку. Добились устойчивого вращения якоря.
9. Всыпали небольшими порциями смесь в стакан с кипятком. Произошло выделение газа с помутнением раствора.
10. Нагели стакан на горелке до прекращения выделения пузырьков газа.
11. Измерили pH.
12. Сняли стакан с горелки. На дне стакана стал скапливаться аморфный (Рисунок 5.1) осадок светло-зелёного цвета (в случае  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  насыщенность зелёного оттенка была большей).
13. Промыли осадок горячей дистиллированной водой с последующим взятием пробы на сульфат- и гидрокарбонат- ионы (для выявления отдельно сульфат- ионов пробу подкисляли  $\text{HCl}$ ).



14. Повторили пункт 12 до того, как помутнение пробы становилось малозаметным
15. Отфильтровали осадок на бумажном фильтре (Рисунок 5.2).
16. Высушили осадок.
17. Прокалили осадок на пламени горелки. Цвет изменился на серый.
18. Поместили образец в корундовый тигель и поставили в печь на 1200 °С.
19. Образец приобрёл сине-зелёный цвет.



Рисунок 5.1. «Сопелька»

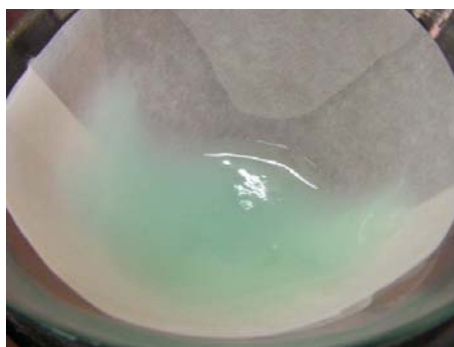


Рисунок 5.2. «Сопелька», переходящая в «Козюльку»

### Сравнение рентгенограмм порошков $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ полученных методом спекания кристаллогидратов и соосаждением

Из рентгенограмм (Рисунки 5.3-5.4) видна однофазность обоих образцов. Однако вторая рентгенограмма выглядит «почище»: интенсивности посторонних пиков меньше, да самих

их меньше. Это говорит о преимуществе метода соосаждения над методом спекания кристаллогидратов, поскольку первый позволяет добиться наибольшей гомогенности смеси.

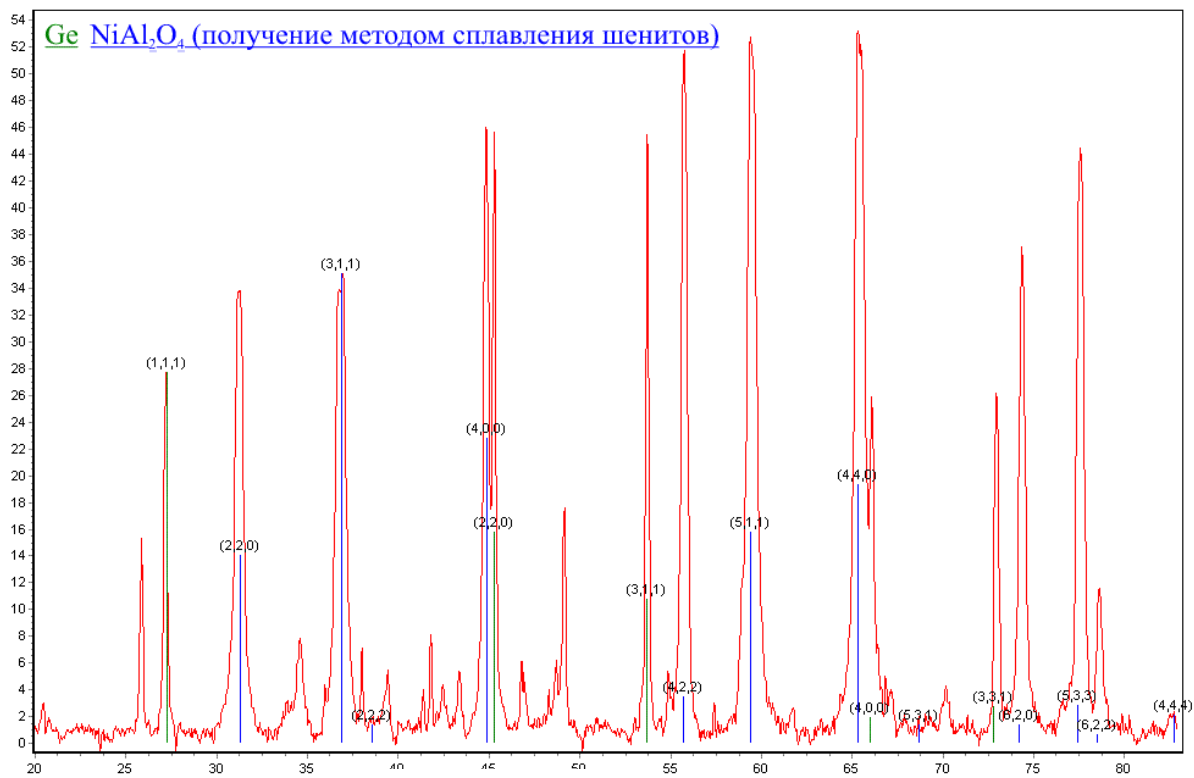


Рисунок 5.3

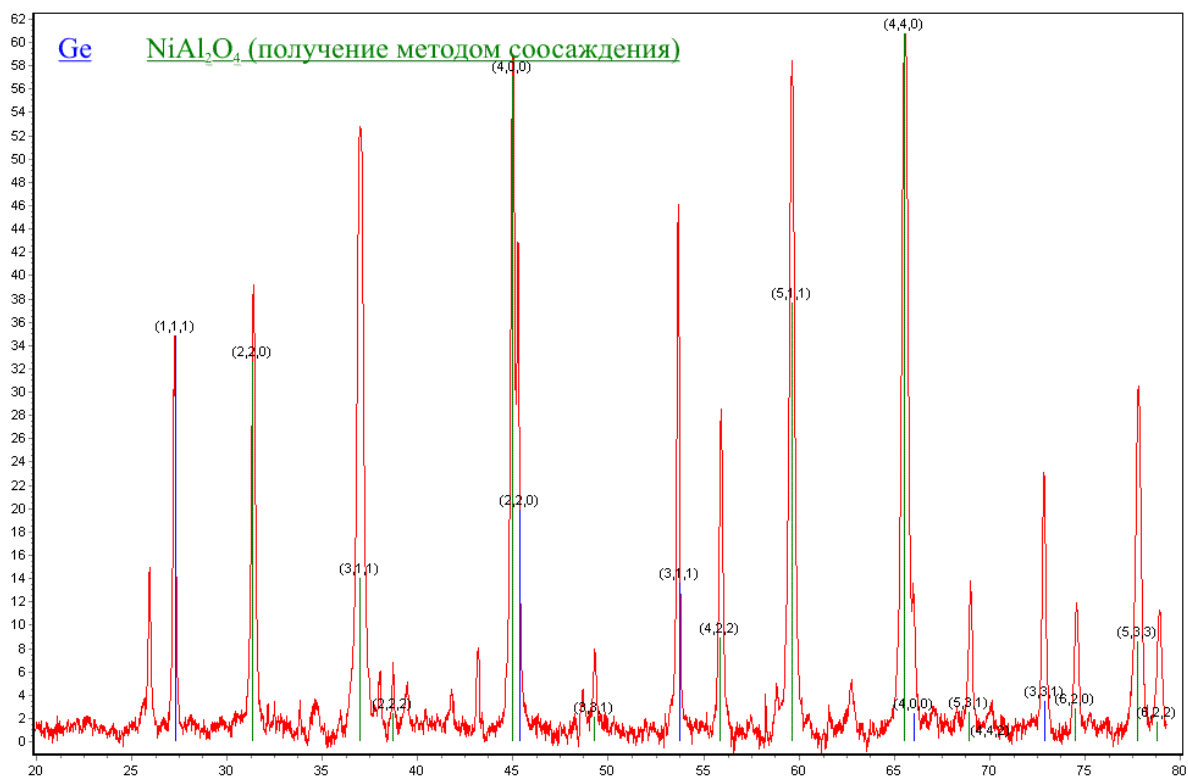


Рисунок 5.4

## 6. Получение шпинелей состава $ZnAl_{1-2x}Cr_{2x}O_4$ (кубический рубин, $x=0.01, 0.1, 0.5$ )

В рамках десятидневного практикума нами был произведён синтез серии кубических рубинов. Образцы были получены методом спекания механической смеси цинк-аммонийного шенита и хромо- и алюмоаммонийных квасцов, образец  $ZnAlCrO_4$  был получен как методом спекания, так и соосаждением, при этом видимых различий между образцами, полученными разными методами, не обнаружено. Образцы были подвергнуты обжигу при  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В полученных образцах прослеживается увеличение насыщенности розового оттенка с ростом  $x$  (Рисунки 6.1-6.3). Рентгенофазовый анализ этих образцов произведён не был, поэтому остаются сомнения в их однофазности.



Рисунок 6.1  
 $ZnAl_{1.98}Cr_{0.02}O_4$



Рисунок 6.2  $ZnAl_{1.8}Cr_{0.2}O_4$



Рисунок 6.3  $ZnAlCrO_4$

| $x$  | $A=m((NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O),$<br>г | $B=m(NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O),$<br>г | $C=m(NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O),$<br>г |
|------|---------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|
| 0.01 | 1                                           | 2.475                                    | 0.024                                    |
| 0.1  | 1                                           | 2.25                                     | 0.24                                     |
| 0.5  | 1                                           | 1.125                                    | 1.2                                      |

## 7. Синтез тенаровой сини $CoAl_2O_4$

В рамках десятидневного практикума нами был произведён синтез шпинели состава  $CoAl_2O_4$ , именуемой тенаровой синью, использующейся при производстве гжельской керамики. Синтез был проведён методом спекания кристаллогидратов. Целью синтеза было сравнение цвета шпинелей  $NiAl_2O_4$  и  $CoAl_2O_4$ . Хотя свойства  $Ni$  и  $Co$  очень похожи,  $Ni$  имеет на внешнем уровне на один d-электрон больше, чем  $Co$ , и этим может быть обусловлено различие цвета в этих соединениях.

$$\eta(CoAl_2O_4)=0.005 \text{ моль}$$



$\eta(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 0.01$  моль  
 $m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 4.53$  г  
 $\eta((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.005$  моль  
 $m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 2$  г.

Рисунок 7.1

$m_{\text{т}}(\text{CoAl}_2\text{O}_4) = 0.88$  г  
 $m_{\text{пр}}(\text{CoAl}_2\text{O}_4) = 0.8$  г  
 $w = 0.8/0.88 = 91\%$



Рисунок 7.2  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$

## Обсуждение результатов

### Выводы

- Получено два двухфазных образца ( $\text{Zn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}$  и  $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$ ) и один однофазный ( $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$ ) из системы  $\text{ZnO-NiO}$ , что согласуется с литературными данными.
- Замещение  $\text{Ni}^{2+}$  на  $\text{Zn}^{2+}$  (более крупный катион) приводит к увеличению параметра решетки  $\text{NiO}$
- В различных координационных окружениях из атомов кислорода ион  $\text{Ni}^{2+}$  придаёт соединениям различные окраски (жёлтую в тетраэдре и голубую в октаэдре)
- Реакция образования рубина начинает протекать со значительной скоростью в интервале температур 900-1200 °С
- Метод соосаждения обеспечивает большую степень гомогенизации, чем сплавление кристаллогидратов

## Пожелания

- ✓ Изучить люминесцентные свойства системы ZnO-NiO
- ✓ При синтезе методом сплавления кристаллогидратов брать небольшие навески
- ✓ Грамотно распределять время практикума

## Разбито

- 2 пробирки
- 3 корундовых тигля

## Из запасов практикума было израсходовано

- ❖ 60 г алюмоаммонийных квасцов,
- ❖ 2 г хромоаммонийных квасцов,
- ❖ 5 г цинкаммонийного шенита,
- ❖ 5 г никельаммонийного шенита.

## Использованная литература

1. А. Вест «Химия твёрдого тела»
2. Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский «Диаграммы состояния силикатных систем»
3. Bates C.H. , W.B. White , R. Roy “Journal for Inorganic Nuclear Chemistry”
4. Аванта<sup>+</sup> «Химия»
5. Дымшакова А., Филиппов Я. Отчёт по десятинедельному практикуму «Синтез шпинели общего вида  $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ » 2004 г.
6. Уточникова В. Отчёт по десятинедельному практикуму «Синтез рубина» 2003 г.
7. Третьяков Ю.Д. «Химия твёрдого тела»