

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова
Факультет наук о материалах

**ОТЧЁТ ПО ДЕСЯТИНЕДЕЛЬНОМУ
ПРАКТИКУМУ**

СИНТЕЗ ШПИНЕЛИ



Выполняли студенты 1-го курса:

Шеберстов К.

Ларионов Д.

Руководители:

Корнев Ю.М.

Москва

2006

Оглавление

<u>ЦЕЛИ РАБОТЫ.....</u>	<u>3</u>
<u>ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....</u>	<u>4</u>
<u>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....</u>	<u>5</u>
ПОЛУЧЕНИЕ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ.....	5
ПОЛУЧЕНИЕ ХРОМОАММОНИЙНЫХ КВАСЦОВ	5
ПОЛУЧЕНИЕ ЦИНКАММОНИЙНОГО ШЕНИТА.....	6
МЕТОД ПРОКАЛИВАНИЯ.....	7
МЕТОД СООСЖДЕНИЯ.....	8
<u>ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....</u>	<u>10</u>
<u>ВЫВОДЫ.....</u>	<u>11</u>
<u>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</u>	<u>12</u>
<u>ПРИЛОЖЕНИЯ.....</u>	<u>13</u>

Цели работы

Цель нашей работы состояла в синтезе смешанной шпинели состава $\text{Zn}(\text{Al}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$.
Образующийся твердый раствор имеет структурный тип шпинели, причем ионы хрома Cr(III) встраиваются в шпинель вместо Al(III).

В ходе практикума мы провели ряд синтезов, используя 2 различных метода.

Основной целью данной работы стало приобретение навыков практической работы.

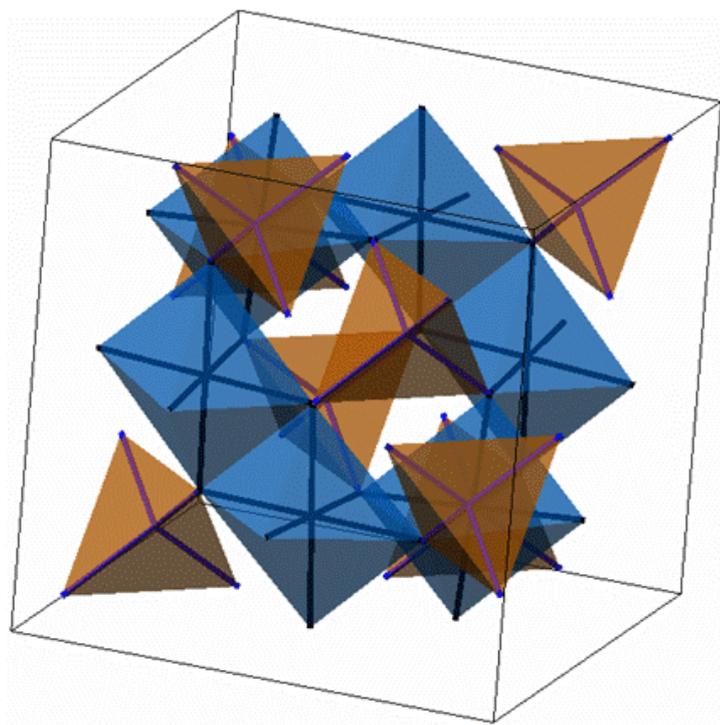
Литературный обзор

Шпинель - минерал с формулой AB_2O_4 , где А – Mg, Zn, Mn, Fe(II), Co, Ni; В – Al, Fe(III), Cr, Mn, Ti(IV), V(III).

Для шпинелей характерны высокая прочность, химическая и термическая устойчивость.

Плотность, отражательная способность, твердость, параметры элементарной ячейки, магнитные и электрические свойства существенно зависят от характера распределения катионов и заметно колеблются в пределах каждой группы.

Многие шпинели применяются при производстве керамики, огнеупоров, термоустойчивых красок, в лазерных установках.



На рис.1 представлено графическое изображение структуры шпинели.

Коричневым цветом выделены тетраэдры, синим октаэдры.

Кристаллографическая эл. ячейка содержит 32 атома кислорода с почти неискажённой КПУ. На каждые 32 атома кислорода приходятся 32 октаэдрические и 64 тетраэдрические пустоты, но в пространственной группе шпинели существуют эквивалентные позиции только для 16 атомов в октаэдрических и 8 тетраэдрических пустотах.

Существуют т.н. нормальные и обращённые шпинели, состав которых можно представить формулой AB_2O_4 и $B(AB)O_4$, соответственно.

Рис.1

Экспериментальная часть.

В нашей работе были синтезированы 8 образцов с различным содержанием Cr и Al.

Нами были выбраны 2 метода получения образцов:

- Осаждение гидроксидов алюминия, хрома и цинка из раствора кристаллогидратов солей цинка, алюминия и хрома и термическом разложении их до оксидов, так же с последующим спеканием.
- Прокаливание кристаллогидратов солей цинка, алюминия и хрома с последующим спеканием полученных оксидов в высокотемпературной печи.

Получение исходных веществ.

Получение хромоаммонийных квасцов

Для получения использовался дихромат аммония, этиловый спирт и

серную кислоту. В стакан наливали 50 мл дистиллированной воды и растворяли рассчитанное количество дихромата аммония. К смеси добавляли концентрированную серную кислоту. В охлаждаемый льдом раствор добавляли по каплям этиловый спирт, до тех пор, пока раствор не принимал фиолетовую окраску. При этом наблюдалось существенное разогревание раствора, и ощущался запах уксусной кислоты, получившейся в ходе дальнейшего окисления альдегида. Протекает следующая реакция:



Выпавшие мелкие поликристаллы, имевшие зеленовато - фиолетовую окраску, фильтровали и сушили при комнатной температуре.

Расчёты.



$M((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 252$ г/ моль

$M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 46$ г/ моль

$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98$ г/ моль

$M(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 478 \text{ г/ моль}$

$\rho(\text{CH}_3\text{COH}) = 0.8 \text{ г/ см}^3$

$\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ г/ см}^3$

$K_{\text{H}_2\text{O}}((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 35.6 \text{ г при } 20^\circ\text{C (на 100 мл H}_2\text{O)}$

Конечного продукта требовалось 15,0 г, поэтому взяли

$m((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 4,71 \text{ г}$

$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 3 * (m((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) / M((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7)) * M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 2,58 \text{ г}$

$V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = m/\rho = 3,226 \text{ мл (+ 100-й избыток)}$

$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4 * (m((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) / M((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7)) * M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 7,33 \text{ г,}$

$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = m/\rho = 3,98 \text{ мл (+ 50-й избыток)}$

$(V_{\text{H}_2\text{O}} = 100 * m((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) / K_{\text{H}_2\text{O}}((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7)) = 13,23 \text{ мл – необходимое количество воды).}$

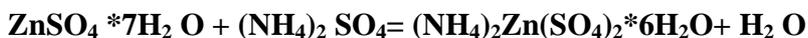
Практически получили 9,12 г хромоаммонийных квасцов. $\eta = m_{\text{прак.}}(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) / m_{\text{теор.}}(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 0.608$

Практическая масса квасцов меньше теоретической вследствие неполной кристаллизации их из раствора, так как хромоаммонийные квасцы растворимы в воде (+ производственные потери $\approx 10\%$). Выход составил 60,8%.

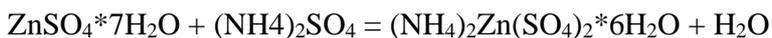
Получение цинкаммонийного шенита

В качестве исходных веществ использовали: раствор $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Кристаллогидрат сульфата цинка смешивали с раствором сульфата аммония. Для этого необходимо было получить растворы этих солей. Выпавшие кристаллы отфильтровывали и сушили при комнатной температуре.

При смешивании протекала реакция:



Расчеты



$M((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 401 \text{ г/ моль}$

$V((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 30/401 \text{ моль} = v(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = v((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 0,075 \text{ моль}$

$m(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 21,5 \text{ г.}$

$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 9,9 \text{ г.}$

Практический выход составил 22,1 г шенита, значит

$\eta = m \text{ прак} / m \text{ теор} = 22,1/30 = 0,74$ или 74 %

Метод прокаливания.

- 1) Гомогенизация смеси оксидов.
- 2) Высокотемпературный обжиг смеси.

Для гомогенизации использовался метод совместного обжига соединений цинка, алюминия и хрома (цинкаммонийный шенит, алюмоаммонийные, хромоаммонийные квасцы, соответственно).

Смесь данных соединений перетиралась и подвергалась обжигу на горелке Бунзена. Сначала вещества плавилась в кристаллизационной воде ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). Расплав при этом приобретал зелёный цвет (Cr^{3+}). После выпаривания воды смесь приобретала белый, светло-зелёный цвет. В дальнейшем смесь ещё раз перетиралась, так как происходило её спекание. При последующем нагревании часть солей разлагалась. Окончательное разложение солей достигалось прокаливанием смеси на воздуходувной горелке (разложение в кипящем слое). При этом выделялся белый дым (очевидно, смесь SO_3 , SO_2 , O_2 , NH_3), Смесь раскалялась докрасна. Полученную смесь оксидов перетирали и ставили в печь при температуре 900°C на 6 часов.

Недостатки метода:

Во-первых, смешанный оксид не всегда получается достаточно чистым, т. к. может содержать примеси, образованные элементами, входящими в состав соединений. Необходим подбор таких соединений, которые разлагаются при сравнительно низких температурах (ниже температуры синтеза твердых растворов).

Во-вторых, необходима максимальная гомогенизация соответствующих исходных соединений, иначе продукт реакции не будет однофазным.

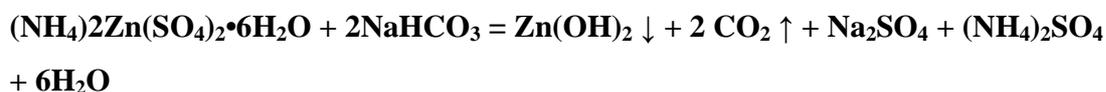
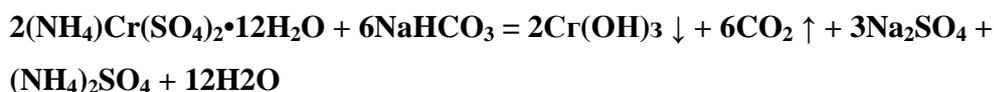
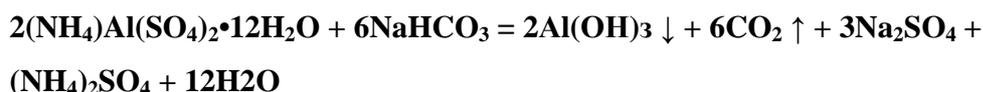
В-третьих, необходимо, чтобы разложение соединений алюминия и хрома проходило при близких температурах, иначе также может образоваться неоднородный продукт.

По литературным данным получение твердых растворов $ZnAl_2O_4$ и $ZnCr_2O_4$ лучше проводить отжигом при температуре 900-1300°C. При более высокой температуре может происходить разложение твердого раствора, или образование образцов с гексагональной структуры решетки, поэтому выбранная температура синтеза составила 900°C, а при необходимости дополнительного обжига использовали температуру 1200°C.

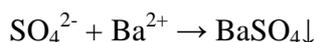
Метод соосаждения.

Проводили совместное осаждение гидроксидов алюминия, хрома и цинка из растворов ранее полученных квасцов. В качестве осаждающего реагента преподавателями был предложен $NaHCO_3$.

Реакции осаждения:

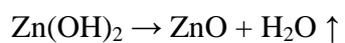


В кипящую воду при постоянном перемешивании на магнитной мешалке высыпали слегка перемешанную смесь квасцов и рассчитанного количества сухого гидрокарбоната натрия. Полученный хлопьевидный осадок гидроксидов многократно промыли дистиллированной водой, до того, как проба промывных вод на сульфат-ион не становилась отрицательной. Содержание сульфат-иона проверяли добавлением раствора нитрата бария. Реакцию полагали отрицательной, если наблюдали лишь легкое помутнение раствора:



Содержание карбонат-иона проверяли добавлением соляной кислоты в раствор с сульфатом бария. Если осадок частично растворялся, то содержание карбонат-иона было еще велико. Потом полученную смесь прокаливали на газовой горелке до прекращения видимых изменений. После этого смесь измельчали и ставили в печь на 900°C.

Реакции разложения гидроксидов до оксидов:



Расчёты по полученным соединениям.

Zn:Al:Cr	$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
1:1,9:0,1	1.2	2.58	0.14
1:1,8:0,2	0.54	1.1	0.13
1:1,7:0,3	0.59	1.51	0.21
1:1,6:0,4	0.608	1.09	0.29
1:1:1	0.6	0.68	0.72

$M(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 453 \text{ г/моль}$

$M((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 401 \text{ г/моль}$

$M(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 478 \text{ г/моль}$

Обсуждение результатов

Данные РФА показали, что все наши образцы были хорошо закристаллизованы. Таким образом, твердый раствор существует, по крайней мере, до 33%. В литературе сказано, что образование твердого раствора для хромовых шпинелей возможно при содержании оксида хрома до 50 %. Следовательно, можно предположить существование твердого раствора возможно вплоть до 50 %. После прокаливания все образцы приобрели бледно-розовый цвет. При составе $ZnAlCrO_4$ цвет после обжига насыщенно зелёный.

Все обжиги проходили при температуре $900^{\circ}C$.

Выводы

1. Были получены 8 образцов (6 однофазных) состава $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$ для $x=0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 1$.
2. Полученные образцы были охарактеризованы методами РФА.
3. Мы не сошлись на мнении, какой из методов является наиболее “удачным”. Образцы начинают активно закристаллизовываться уже при $800\text{ }^{\circ}\text{C} - 900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Список литературы

1. Вест. Химия твердого тела (под ред. Ю.Д.Третьякова).
2. Практикум по неорганической химии: Учеб. пособие / Под ред. В.П.Зломанова. -М.: Изд-во МГУ, 1994.
3. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. «Мир», 1987.

Приложения

«Удачный» образец состава $ZnAl_{1,7}Cr_{0,3}O_4$ и неоднородный $ZnAl_{1,8}Cr_{0,2}O_4$

X axis Title - 2θ

Y axis Title - Intensity

