

**Московский Государственный Университет
им. М.В. Ломоносова**

Факультет наук о материалах

Отчет по десятинедельному практикуму:

Получение и исследование шпинелей состава



**Выполнили студенты 1 курса:
Бессонов К.А., Плохих А.В., Утёсов Н.М.**

Руководители:

Гаршев А.В.

Коренев Ю.М.

Жиров А.И.

Брылев О.А.

Москва 2009

Шпинели – группа минералов класса сложных окислов с общей формулой AB_2O_4 , где А

– Mg, Zn, Mn, Fe^{2+} , Co, Ni; В – Al, Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn, Ti^{4+} , V^{3+} .

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). Шпинель представляет собой систему твёрдых растворов.

Различают

ряды твердых растворов двух типов: 1) твердые растворы замещения, в которых растворенные атомы или ионы замещают атомы или ионы того же заряда в принадлежащих им позициях исходной структуры (для образования непрерывного ряда твердых растворов необходимо, чтобы крайние члены этого ряда были изоструктурны); 2) твердые растворы внедрения, при образовании которых растворенные частицы занимают позиции, вакантные в исходной структуре, не вытесняя при этом атомов или ионов исходной структуры. По характеру распределения катионов в занятых тетраэдрических и октаэдрических позициях структуры выделяют: нормальные (8 тетраэдров Tm^0 Tc (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.

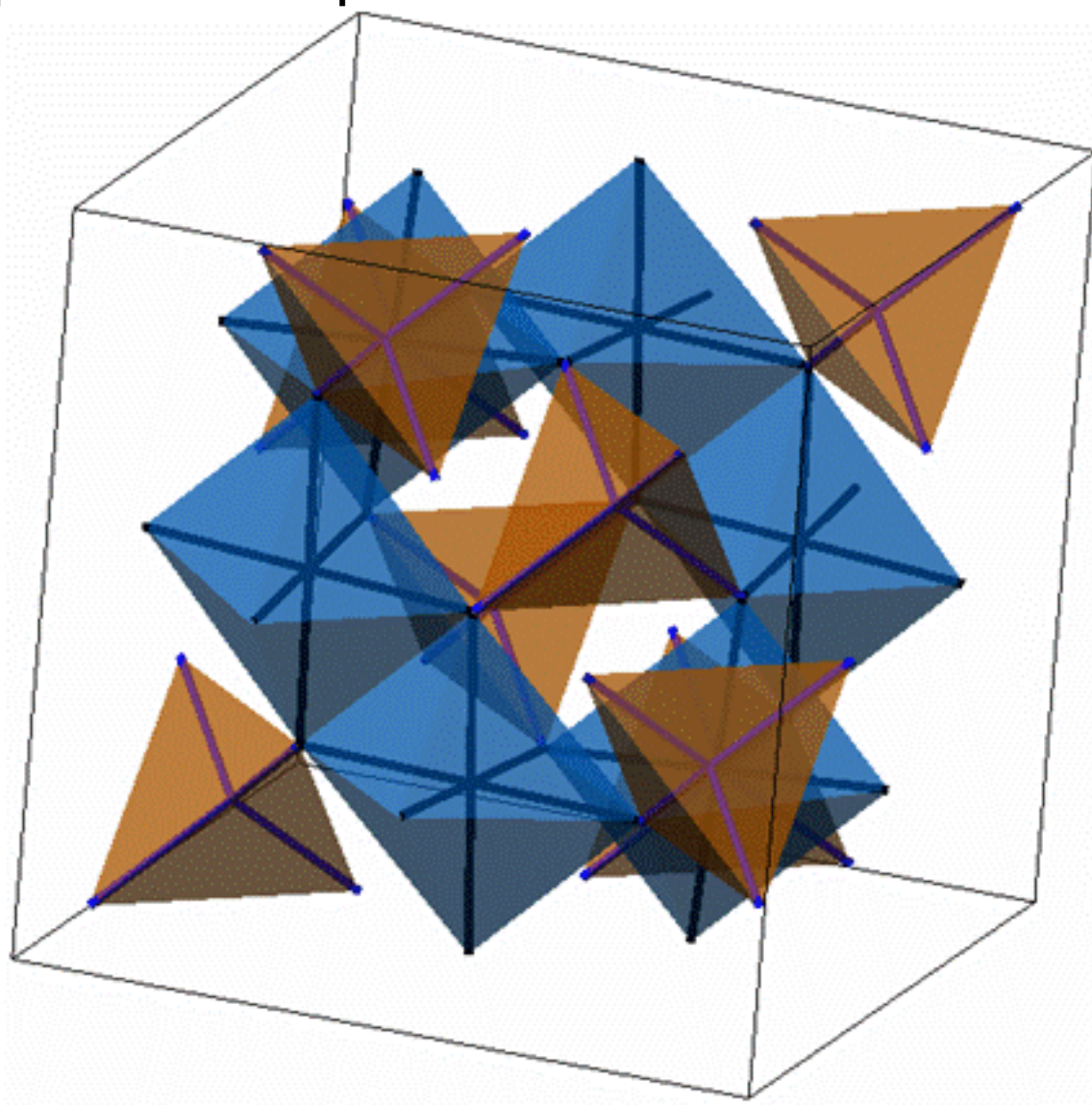
За основу нами была взята шпинель $ZnAl_2O_4$ (рис. 1).

Атомы Zn занимают тетраэдрические, а Al –

октаэдрические позиции. Нами было исследовано

соединение $ZnAl_{2-2x}Cr_{2x}O_4$ – атомы Cr замещают атомы Al

в кристаллической решетке шпинели.



Кристаллическая ячейка шпинели.

Синтез прекурсоров

В качестве исходных веществ для получения целевых продуктов использовались цинково-аммонийные $[(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, хромоаммонийные $[\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$, алюмоаммонийные $[\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ квасцы (имелись в готовом виде).

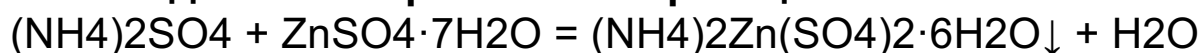
Синтез цинкового шенита

В соответствии с расчетами для получения 50 грамм шенита, было взято

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 35,94г в (H_2O) - 36мл

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - 16,61 г в (H_2O) - 25мл

Взаимодействие протекает по реакции:



Проведение синтеза:

Навешиваем исходные вещества. Нагреваем дистиллированную воду, всыпаем сульфаты цинка и аммония и сливаем полученные насыщенные растворы. Наблюдается выпадение белых кристаллов. Охлаждаем до комнатной температуры, фильтруем на стеклянном фильтре, оставляем до следующего занятия до полного высыхания.

T °C	S	ZnSO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ Zn(SO ₄) ₂ *6H ₂ O
0		29,38	41,22	6,54
10		32,09	42,11	8,67
20		34,98	43	11,1
30		38	43,87	13,49
40		41,35	44,8	16,66
50		43,24	45,75	20
55		44,4	46,2	21,55
60		42,98	46,64	23,1
70		41,6	47,57	25,9
80		40	48,47	31,86
90		37,5	49,44	36,75
100			50,42	42,03

Использовались следующие данные по растворимости:

Синтез хромоаммонийных квасцов

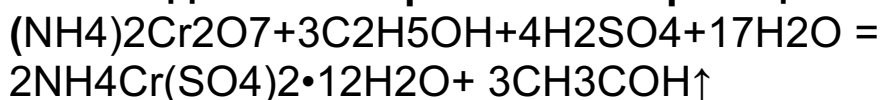
В соответствии с расчетами для получения 12 грамм квасцов, было взято

$m(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - 3,3 г $v(\text{H}_2\text{O})$ - 9мл

$v(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ – 4 мл

$v(\text{H}_2\text{SO}_4)40\%$ - 15мл

Взаимодействие протекает по реакции:



Проведение синтеза:

Под тягой, к теплomu раствору разбавленной серной кислоты при постоянном перемешивании добавляем перетертый порошок дихромата аммония. Полученный раствор ставим в баню с холодной водой и по каплям вносим рассчитанное количество спирта. Наблюдается выделение газа и изменение цвета раствора с красного на тёмно-фиолетовый. Выпадают кристаллы хромоаммонийных квасцов, фильтруем на стеклянном фильтре, оставляем до следующего занятия я до полного высыхания.

Получение шпинелей спеканием шенитов и квасцов.
 После тщательного перетирания в ступке смесей шенитов и квасцов,
 мольное соотношение которых соответствует мольному соотношению оксидов металлов, из которых образуется твёрдый раствор требуемого состава, смеси были тщательно прокалены в фарфоровых тиглях последовательно на горелках бунзена и воздуходувной. Сначала выделялась кристаллизационная вода. За счёт частичного растворения в ней, степень гомогенизации повышалась. Потом начиналось выделение аммиака и сернистого газа из-за термического разложения смеси. Часть составов частично образовывало твёрдый раствор ещё при прокаливании на воздуходувной горелке, что становится заметным по изменению окраски смеси из зелёного (из-за наличия Cr_2O_3) в розовый. После прокаливания смеси была пересыпаны в олуновы тигли и поставлены на прокаливание сначала при 900°C (не во всех случаях), а затем при 1200°C . Недостаток данного способа состоит в необходимости тщательного прокаливания для избавления от соединений серы в смеси. Преимущество данного способа состоит в скорости получения продукта и достаточно высокая степень гомогенизации при аккуратном синтезе.

Формулы расчёта компонентов:

$v((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) : v(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) :$

$v(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 1 : (2 - 2x) : 2x$

$v(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = V \cdot (2 - 2x)$

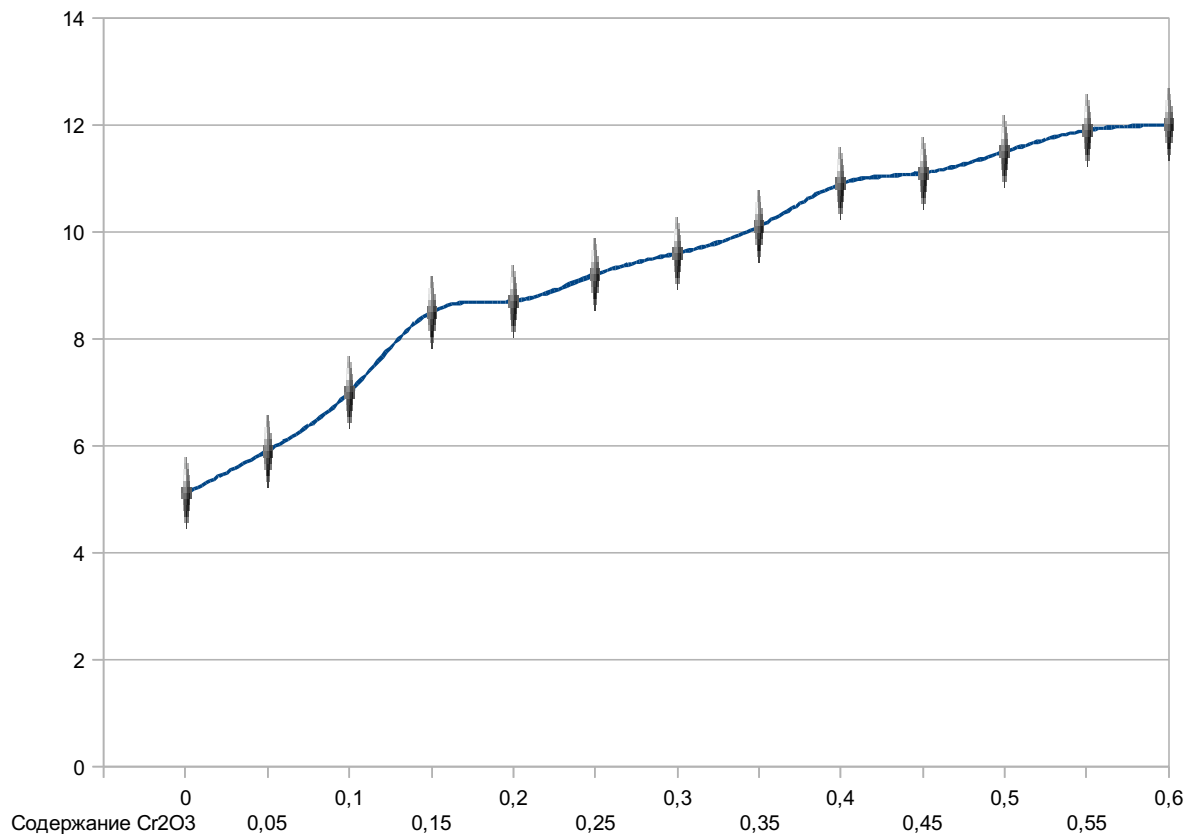
$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = (2 - 2x) \cdot V \cdot M(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$

$v(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = V \cdot 2x$

$$m(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = V \cdot \rho \cdot M(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = V \cdot \rho \cdot M((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$$

По данным РФА, произведён расчёт параметра кристаллической решётки образцов по методу Вульфа-Бреггов. Расчёт произведён для кубической сингонии в программе Winxrow.



Поскольку параметр решётки хромата равен 8,34 ангстрем, его повышение до 12 может быть связано либо с ошибками в расчётах, либо наличием взаимодействия кристаллических решёток компонентов твёрдого раствора.

Выводы

- 1. Были получены образцы состава $\text{ZnAl}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$ для $x = 0 \text{ — } 0,6$**
- 2. Полученные образцы были исследованы методами РФА. Произведён расчёт параметра решётки.**
- 3. Мы научились основным методам работы в лаборатории.**

Список литературы:

- 1. Д. Шрайвер, П. Эткинс., Неорганическая химия, т. 2. М: издательство "Мир", 2004.**
- 2. А. Вест., "Химия твёрдого тела", М: издательство "Мир", 1988.**
- 3. Справочник химика (т. 3). М: Химия, 1965.**
- 4. А. Уэллс. Структурная неорганическая химия.**

Благодарности.

Благодарим Гаршева Алексея Викторовича за разъяснение нюансов работы.

Жирова Александра Ивановича за крайне полезные указания по работе.

Филлипову Татьяну Викторовну за проведение РФА.

Дорофеева Сергея Геннадьевича за отжиг в печи.

Третьякова Юрия Дмитриевича за замечательный учебник по неорганической химии.

Пожелания тем, кто будет делать эту работу.

- 1. Провести химическую гомогенизацию, используя оксалаты металлов.**
- 2. Исследовать физические свойства полученных образцов.**
- 3. Исследовать влияние более высоких температур на процесс кристаллизации.**
- 4. Более грамотно распределить время работы.**