

Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова.

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

отчёт по десятинедельному практикуму:

**ПОЛУЧЕНИЕ ШПИНЕЛЕЙ СОСТАВА $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$
И ОКСИДОВ СОСТАВА $Zn_{1-x}Ni_xO$**

Выполнили:

Горбунов Д.В.
Медведева С.Ю.

Руководители:

Жиров А.И.
Коренев Ю.М.
Брылёв О.А.
Гаршев А.В.



Москва 2009.

ВВЕДЕНИЕ.

Шпинель — минерал кубической сингонии. Образует прекрасные кристаллы (как правило по форме это октаэдры, реже – ромбические додекаэдры), которые редко бывают соединены в друзы, обыкновенно это одиночные выросшие или наросшие на породе кристаллы.

Часто встречаются двойники, где двойниковой плоскостью является грань октаэдра. Размером кристаллы обыкновенно не велики, но иногда встречаются более фута длиной, весом около пуда (Южный Урал, Северная Америка).

Твёрдость по шкале Мооса— 8. Удельный вес 3,5—4,1. Очень редко шпинель водяно-прозрачна, обыкновенно же кристаллы бывают окрашены в различные сочные цвета: бурый, чёрный, розовый, красный, синий. Блеск стеклянный. Некоторые разновидности шпинели считаются драгоценными камнями, носящими в продаже разнообразные названия, смотря по цвету, прозрачности и местности где назвали. По химическому составу — алюминат магния $Mg(AlO_2)_2$, причём часть магния замещается часто железом или реже цинком, а часть алюминия — железом или реже хромом.

Среди очень разнообразных разновидностей шпинели различают:

- Благородную шпинель — прозрачные кристаллы шпинели окрашенные в красивые цвета (если густой красный — то называют рубиновая шпинель, если розовый — рубин-балэ). Главные месторождения благородной шпинели — острова Цейлон, Борнео, Индия. Вместе с рубином благородная розовая шпинель добывается на высокогорном месторождении Кугеляль (Памир, Таджикистан).
- Обыкновенную шпинель, плеонаст или цейлонит — шпинель, с большим содержанием железа, тёмно-бурого, чёрного или тёмно-зелёного цвета. Встречается часто, иногда в очень больших кристаллах. В России много плеонаста на Урале, в Шишимских и Назямских горах.
- Хромовую шпинель — пикотит, чёрного цвета, часть алюминия замещена хромом.
- Ганит — цинковая шпинель, где магний замещён железом и цинком.

Цель.

исследование возможности

образования твердых растворов на основе ZnO и $Zn Al_2 O_4$.

Задачи.

- Получение искусственных шпинелей структур $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ и изучение системы оксидов $Zn(1-x)Ni_xO$
- Использование методики механической и химической гомогенизации для получения конечных структур
- Исследование зависимости изменения окраски конечных соединений от концентрации иона-заместителя в структуре исходной шпинели
- Исследование полученных соединений методом рентгенофазового анализа (РФА)

(Основной практической задачей нашей работы являлся синтез шпинели: $Ni_xZn_{1-x}Al_2O_4$.)

Краткий план синтеза:

- Синтез прекурсоров (исходных веществ для получения шпинелей).
 $Ni_xZn_{1-x}Al_2O_4$ цинкаммонийного шенита ($Zn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$)
никельаммонийный шенит ($(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$)
алюмоаммонийные квасцы ($(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$)

Проведение процесса гомогенизации.

- механическая гомогенизация (метод прокаливания)
- химическая гомогенизация (метод карбонатного соосаждения)

- Спекание образцов в высокотемпературной печи (отжиг в печи на 900°C и 1200°C)

Последним этапом работы стал анализ цветовых оттенков полученных продуктов.

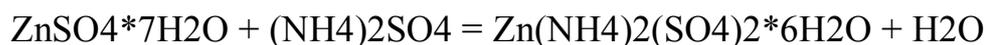
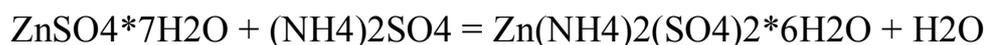
Для получения наших образцов нам понадобились алюмоаммонийные квасцы, никелевый и цинковый шениты.

Синтез цинкаммонийного шенита — $Zn(NH_4)_2(SO_4)_2$

Для приготовления данного вещества мы воспользовались кристаллогидратом $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и $(NH_4)_2SO_4$.

Приготовили горячий концентрированный раствор сульфата аммония и прилили к нему концентрированный раствор сульфата цинка, взятый при комнатной температуре. Раствор был медленно охлаждён до комнатной температуры. Растворимость шенита меньше растворимости сульфатов, поэтому при охлаждении выпадает белый осадок $Zn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Далее продукт был отфильтрован под водоструйным насосом и поставлен сушиться.

При смешивании протекала реакция:



$$M(Zn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) = 401 \text{ г/моль}$$

$$v(Zn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) = 30/401 \text{ моль} = v(ZnSO_4 \cdot 7H_2O) = 0,0075 \text{ моль}$$

$$v((NH_4)_2SO_4) = 0,075 \text{ моль}$$

$$m(ZnSO_4 \cdot 7H_2O) = 21,5 \text{ г.}$$

$$m((NH_4)_2SO_4) = 9,9 \text{ г.}$$

Растворимость $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ при 20°C равна 165г/100г(H₂O)

$$V(H_2O) = 13 \text{ мл.}$$

Теоретический выход $m_{теор} = 30 \text{ г.}$

Практический выход составил 25,89 г. шенита, значит

$$\eta = m_{прак}/m_{теор} = 25,89/30 = 0,86 \text{ (86\%)}$$

Алюмоаммонийные квасцы, никелевый шенит были взяты из запасов практикума.

В таблицах 1, 2 указаны массы навесок прекурсоров, необходимых для получения шпинелей вида: $Ni_xZn_{1-x}Al_2O_4$ и оксидов $Ni_xZn_{1-x}O$.

Таблица 1.

состав	$m((NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)$	$m((NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)$	$m(NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O)$
Ni _{0,1} Zn _{0,9} Al ₂ O ₄	0,99	0,112	2,03
Ni _{0,2} Zn _{0,8} Al ₂ O ₄	0,885	0,225	2,03
Ni _{0,3} Zn _{0,7} Al ₂ O ₄	0,77	0,337	2,03
Ni _{0,4} Zn _{0,6} Al ₂ O ₄	0,661	0,448	2,03
Ni _{0,5} Zn _{0,5} Al ₂ O ₄	0,549	0,557	2,03

Таблица 2.

состав	$m((\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$
Ni _{0,1} Zn _{0,9}	0,99	0,112
Ni _{0,2} Zn _{0,8}	0,885	0,225
Ni _{0,3} Zn _{0,7}	0,77	0,337
Ni _{0,4} Zn _{0,6}	0,661	0,448
Ni _{0,5} Zn _{0,5}	0,549	0,557

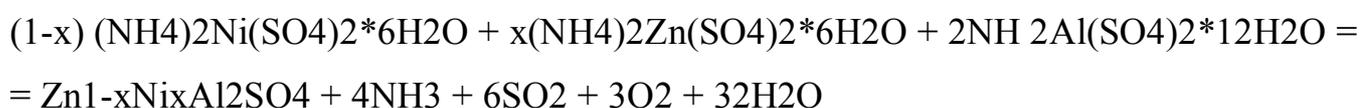
Получение шпинелей методом спекания.

Для синтеза веществ с соответствующей общей формулой нам понадобились алюмоаммонийные квасцы цинкаммонийный шенит, никельаммонийный (для синтезашпинелей с общей формулой $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$) шениты. Ион кобальта или никеля в данном случае замещает цинк в структуре шпинели, входя при этом в тетраэдрическое положение. В нужных пропорциях (см. Таблица 1, 2) порошки смешивались и перетирались в ступке (мы двигались в сторону увеличения концентрации красителя). В первую очередь отжиг смесей проводился на газовой горелке. Данный процесс осуществлялся под вытяжным шкафом, до прекращения выделения газов. В процессе отжига выделялся белый дым, очевидно смесь газов SO_2 , NH_3 и O_2 . Такое прокаливание происходит в собственной кристаллизационной воде, что приводит к образованию пузыря на поверхности расплава. Далее в алундовом тигле смесь прокаливали на воздуходувной горелке. Прокаливание происходит в кипящем слое, при этом смесь раскаляется докрасна. Полученные смеси повторно перетирали и отжигали в печи при температуре 900 °C. Рентгенофазовый анализ не выявил наличия одной фазы. После этого все образцы серии были повторно помещены в печь для отжига при температуре 1200 °C.

Выход продуктов реакции 58-64% от теоретического.

При синтезе образцов $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{SO}_4$ были получены мелкодисперсные порошки светло-голубого цвета. Интенсивность голубого цвета постепенно увеличивалась с увеличением содержания никеля в шпинели.

Общая реакция, протекавшая при методе твердофазного синтеза:

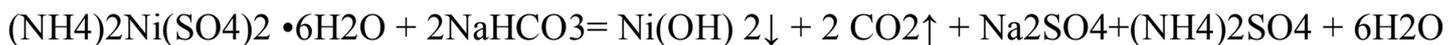
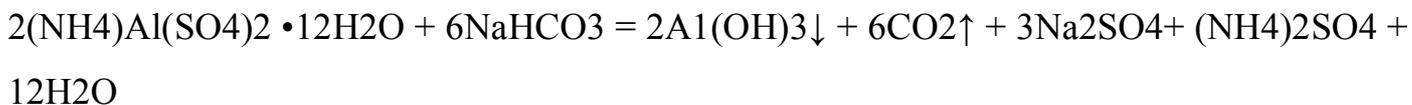


Выход продуктов реакции 65-70% от теоретического.

Получение шпинели методом совместного соосаждения.

В качестве осаждающего реагента мы использовали NaHCO_3

Навески исходных веществ брались те же что и для метода спекания. Количество NaHCO_3 рассчитывалось по уравнениям реакций, суммировалось и бралось в 20% избытке.

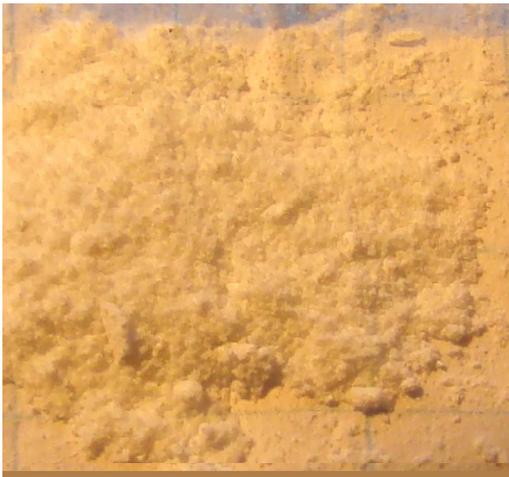
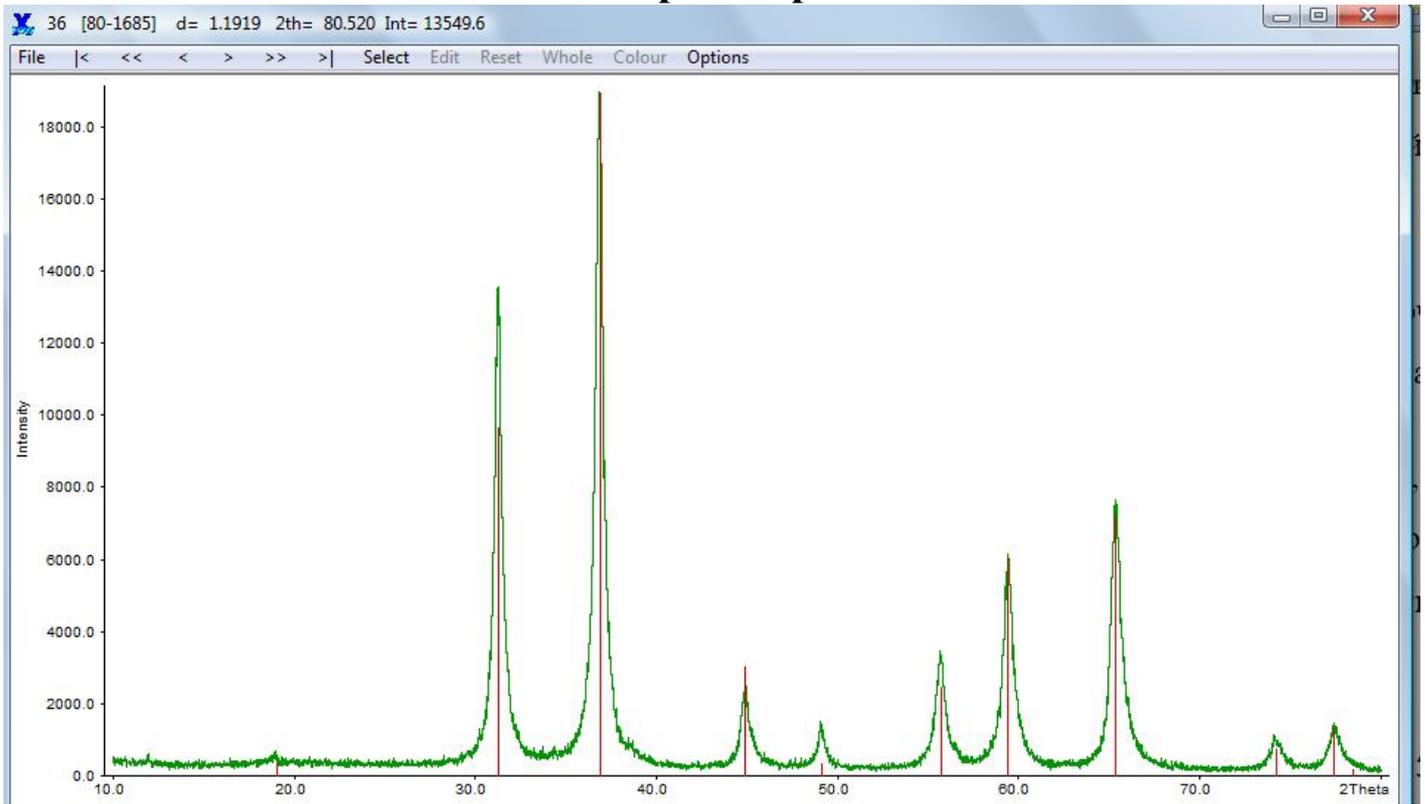


Смесь постепенно маленькими порциями засыпали в большой объем горячей воды ($T = 80-100$ °C, $V = 800-1000$ мл) при постоянном перемешивании на магнитной мешалке.

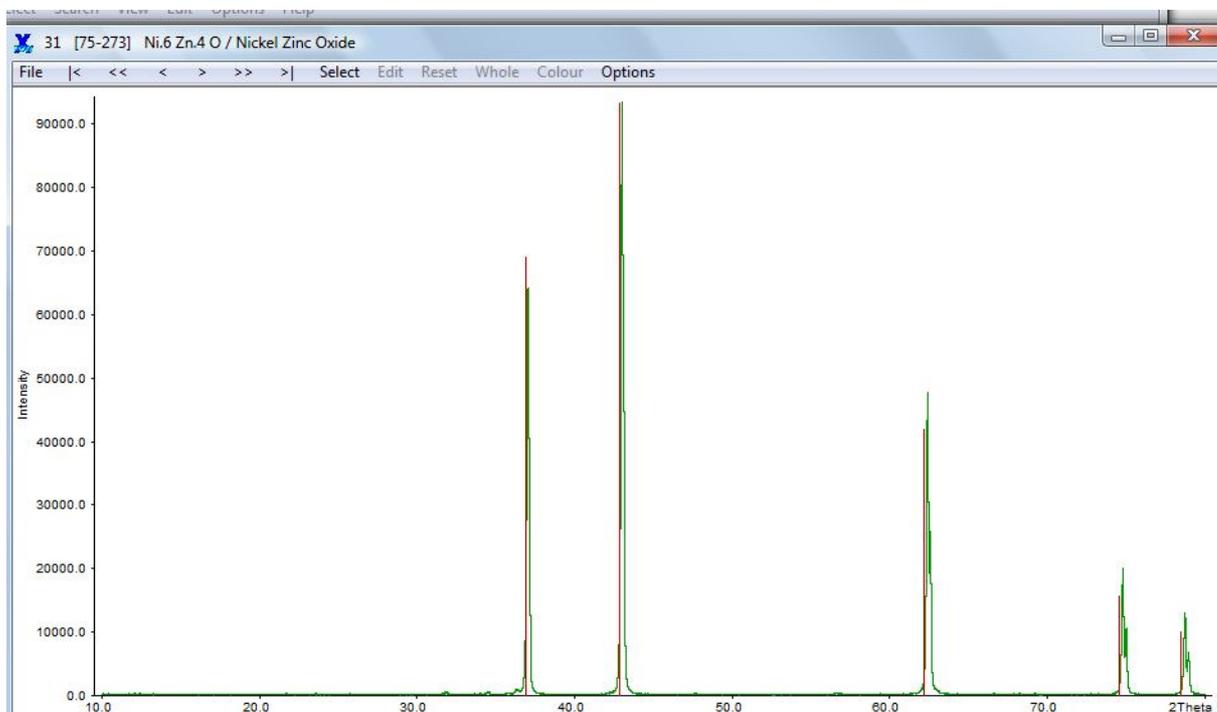
При этом растворение сопровождалось бурной реакцией с выделением газов и паров и последующим помутнением раствора — выпадением различных нерастворимых соединений металлов (гидроксидов, карбонатов, гидрокарбонатов) в осадок.

Далее раствор оставляли отстаиваться и охлаждаться. После полного отстаивания хлопьевидного осадка верхний слой раствора был слит. Для удаления остатков растворенного гидрокарбоната натрия в раствор доливалась горячая дистиллированная вода в большом количестве. Раствор перемешивался и снова оставался отстаиваться. Эта процедура проводилась несколько раз для каждого раствора. Каждый раз бралась проба на наличие сульфат- и карбонат-анионов: часть раствора сливалась в пробирку с нитратом бария, который дает белый осадок с каждым из анионов. При наличии данного осадка раствор снова заливался горячей дистиллированной водой. После полного вымывания анионов сульфата и карбоната из раствора он фильтровался на бумажном фильтре и высушивался в печи. Осадок перетирался в ступке, затем предварительно отжигался на газовой горелке. Отжиг проводился до полного прекращения выделения газов и паров. После этого получившиеся смеси повторно перетирались и отжигались в печи при $t = 1200$ °C.

РФА некоторых образцов.

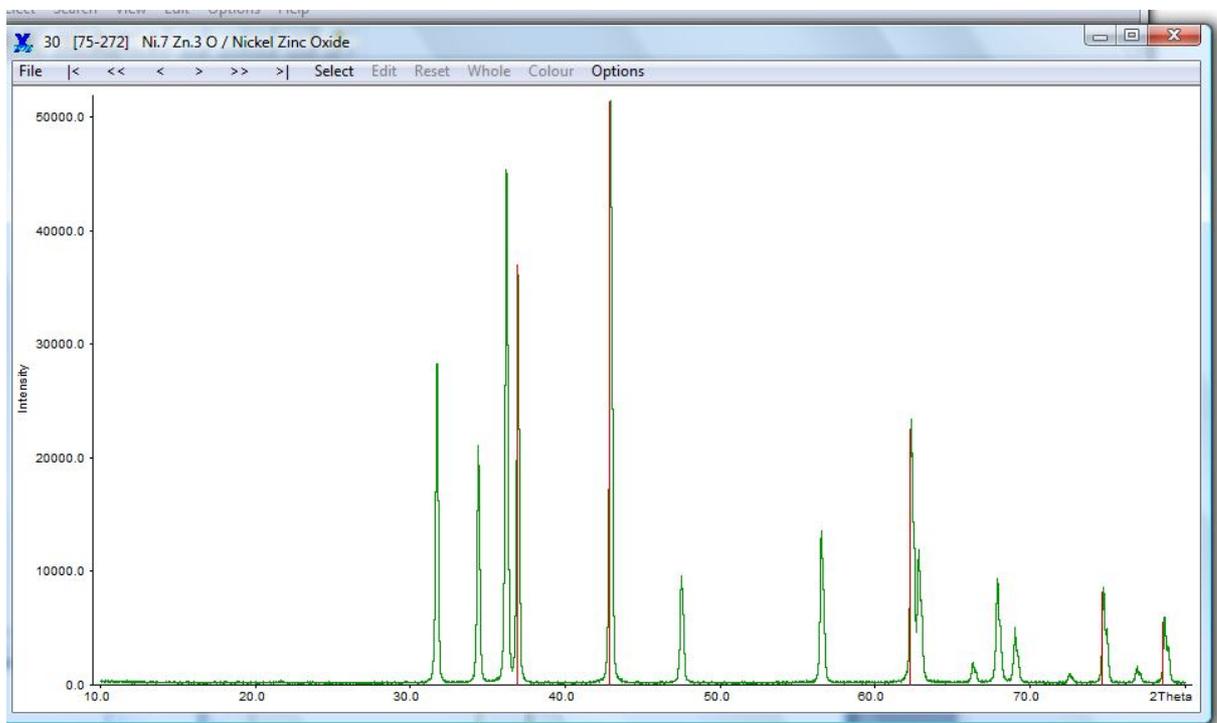


Образец 25 $Zn_{0.6}Al_{10.4}Ni_{0.4}Al_{11.6}O_{4}$

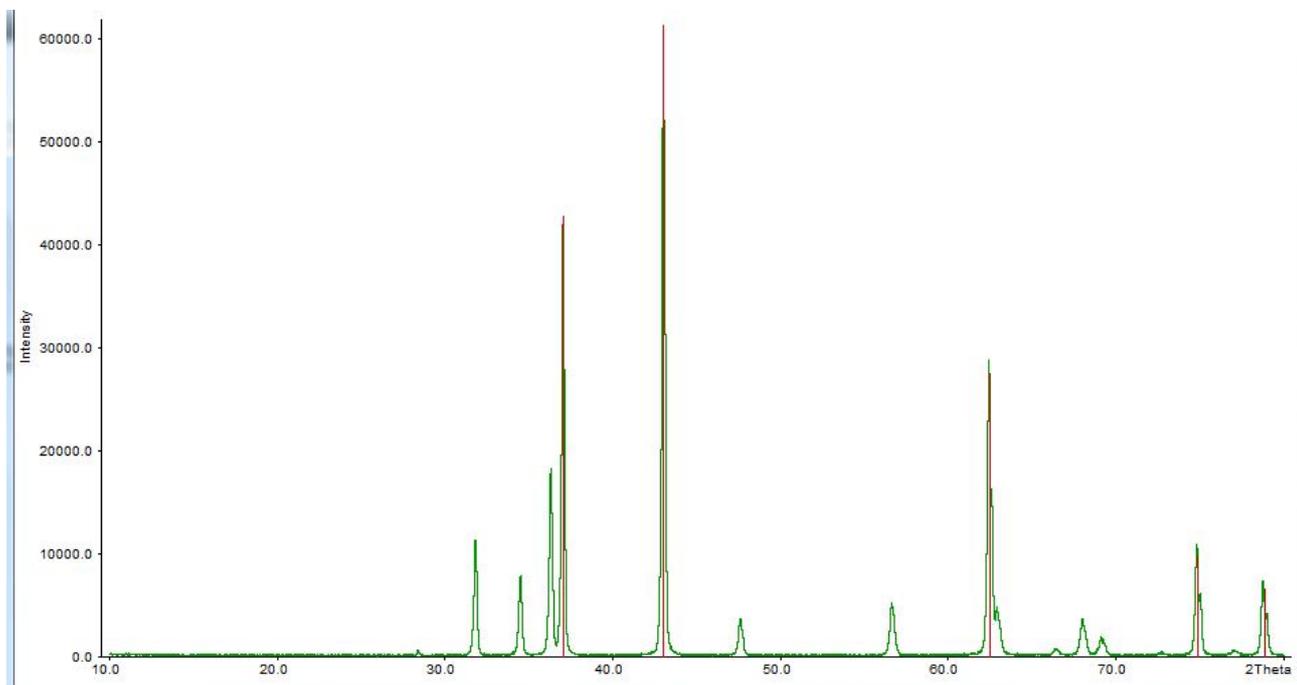


Образец 26

$Zn_{0.6}Ni_{0.4}O$

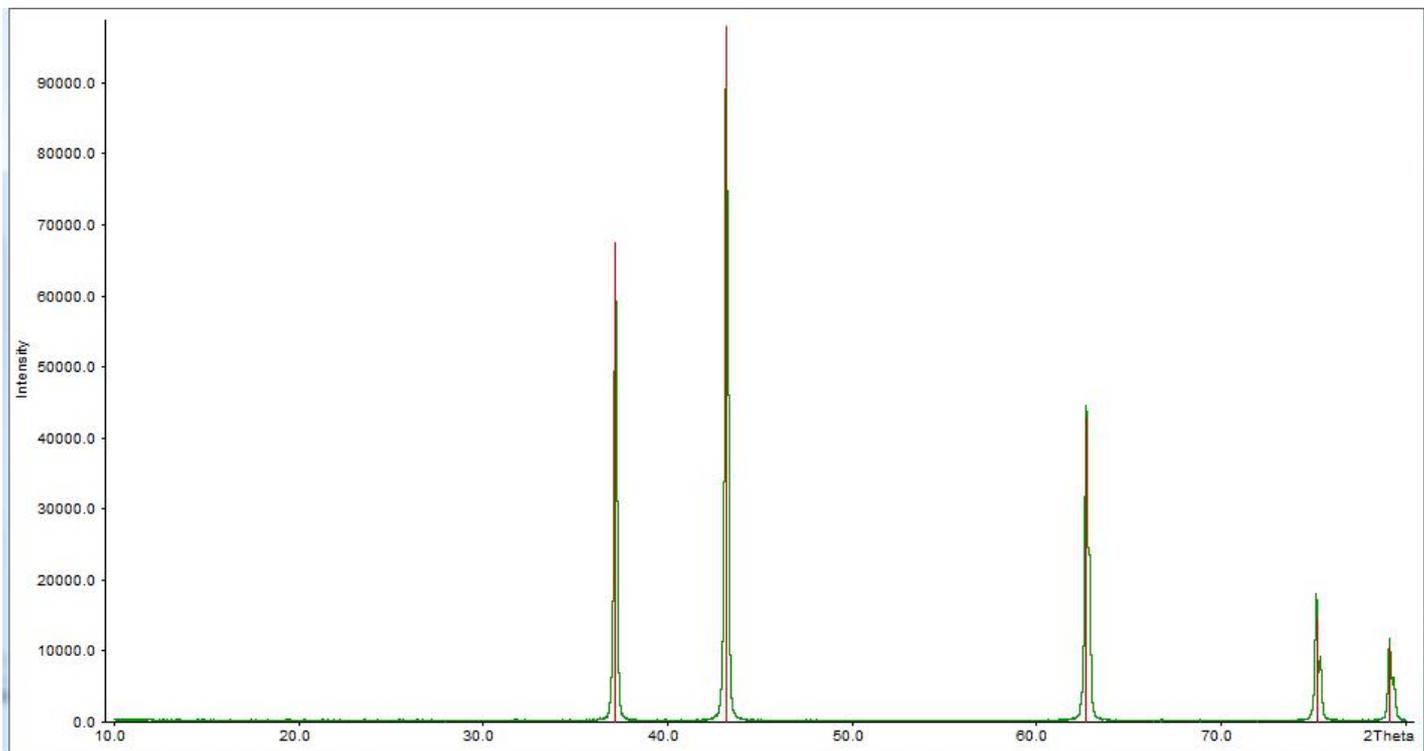


Образец 27 $\text{Zn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}$



Образец 28

Zn_{0.8}Ni_{0.2}O



Образец 29 Zn_{0.9}Ni_{0.1}O

ВЫВОДЫ.

Методами химической и механической гомогенизации в общей сумме было получено 10 образцов составов.

Прослежена зависимость окраски конечного соединения от концентрации замещающего иона: для твёрдых растворов со структурой шпинели $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ установлено, что окраска переходит от жёлто-зелёной до сине зелёной при увеличении x от 0,1 до 0,9

Образцы, полученные методом соосаждения (по данным РФА) принципиально не отличаются от образцов полученных методом спекания. Однако выход реакции более высокий при получении сложных оксидов методом твердофазного синтеза.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Минералы. Справочник. Т. 2, в. 3, М., 1967.
2. Практикум по неорганической химии. Под редакцией Ю.Д. Третьякова. И.Ц. «Академия», М, 2004.
3. Практикум по неорганической химии. Под редакцией В.П. Зломанова. Изд-во МГУ, М, 1994.
4. А.И. Баранов, П.С. Бердоносков, Д.О. Чаркин «Методическая разработка к практикуму: Начала химического эксперимента», изд-во МГУ, 2005