

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

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

ОТЧЁТ ПО ДЕСЯТИНЕДЕЛЬНОМУ ПРАКТИКУМУ

**ПОЛУЧЕНИЕ ШПИНЕЛЕЙ СОСТАВА
 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$
И ОКСИДОВ СОСТАВА $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$**

Выполняла:
Кожевина А.

Руководители:
Колесник И.В.
Жиров А.И.
Брылёв О.А.
Гаршев А.В.

Введение.

Шпинель

Шпинели (нем. Spinell), шпинелиды, группа минералов класса сложных окислов с общей формулой AB_2O_4 или $A(A, B)O_4$, где A —Mg, Zn, Mn, Fe^{2+} , Co, Ni; B —Al, Fe^{3+} , Cr, Mn, Ti^{4+} , V^{3+} . Шпинели представляют собой системы твёрдых растворов с широко развитым изоморфизмом катионов A и B . В пределах каждого изоморфного ряда смесимость минералов полная, а между членами различных рядов — ограниченная. 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). По характеру распределения катионов в занятых тетраэдрических и октаэдрических позициях структуры выделяют: нормальные (8 тетраэдров занято катионами A^{2+} , 16 октаэдров — катионами B^{3+}), обращенные (8 тетраэдров занято B^{3+} , 16 октаэдров — 8 B^{3+} и 8 A^{2+} , причём катионы B^{3+} и A^{2+} в октаэдрических пустотах могут распределяться как статистически, так и упорядоченно) и промежуточные шпинели.

Физические свойства шпинели

Для всех минералов характерны высокая твердость (5—8 по минералогической шкале), химическая и термическая устойчивость. Шпинели — основные носители магнитных свойств горных пород. 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. Для шпинелей характерны высокотемпературные условия образования; к выветриванию устойчивы, сохраняются в россыпях. Многие шпинели. — важные руды хрома, железа, марганца, титана, цинка; применяются при производстве керамики, огнеупоров, термостойких красок.

Разновидности

Благородная шпинель — прозрачные кристаллы шпинели, окрашенные в красивые цвета (если густой красный — то называют *рубиновая шпинель*, если розовый — *рубин-балэ*) так же благородной шпинелью можно назвать синюю шпинель, шпинель с александритовым эффектом(при дневном свете она синяя, при свете лампы накаливания пурпурно-фиолетовая), а также голубую и зеленую шпинель.. Главные месторождения благородной шпинели — острова Цейлон, Борнео и Индия. Вместе с рубином благородная розовая шпинель добывается на высокогорном месторождении Кугеляль (Кух-и-лал) (Памир, Таджикистан).

Обыкновенная шпинель, плеонаст или цейлонит — шпинель, с большим содержанием железа, темно-бурого, чёрного или темно-зелёного цвета. Встречается часто, иногда в очень больших кристаллах. В России много плеонаста на Урале, в Шишимских и Назямских горах.

Хромовая шпинель — никотит, чёрного цвета, часть алюминия замещена хромом.

Ганит — цинковая шпинель, где магний замещён железом и цинком.

Цель.

Исследование возможности образования твёрдых растворов на основе ZnO и ZnAl₂O₄.

Задачи.

1. Получение шпинелей состава Zn_{1-x}Ni_xAl₂O₄.
2. Получение оксидов состава Zn_{1-x}Ni_xO.
3. Использование методики механической и химической гомогенизации для получения конечных структур.
4. Исследования зависимости изменения окраски конечных соединений от концентрации иона-заместителя в структуре исходной шпинели.
5. Исследование полученных соединений методом рентгенофазового анализа.

Краткий план синтеза.

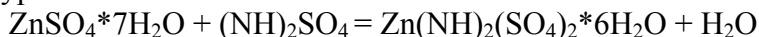
1. Получение прекурсоров (цинкаммонийного шенита, никельаммонийного шенита).
2. Получение шпинелей состава Zn_{1-x}Ni_xAl₂O₄ (метод спекания и метод гидрокарбонатного осаждения).
3. Получение оксидов состава Zn_{1-x}Ni_xO (оксолатный метод).

Получение прекурсоров

Цинкаммонийный шенит (Zn(NH)₂(SO₄)₂*6H₂O).

Для получения цинкаммонийного шенита мне потребовался кристаллогидрат ZnSO₄*7H₂O и безводный сульфат аммония ((NH)₂SO₄).

Готовлю горячие пересыщенные растворы семиводного сульфата цинка и сульфата аммония. Приливаю сульфат цинка в сульфат аммония. Взаимодействие идёт по уравнению:



Получившийся раствор охлаждаю с использованием кристаллизатора.

Выпавший белый осадок (цинкаммонийный шенит) фильтрую под водоструйным насосом.

Затем просушиваю. Получается белый порошок (цинк аммонийный шенит).

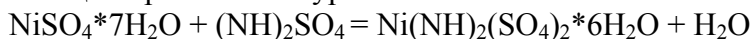
Никельаммонийный шенит (Ni(NH)₂(SO₄)₂*6H₂O).

Для получения никельаммонийного шенита мне потребовался кристаллогидрат NiSO₄*7H₂O и безводный сульфат аммония ((NH)₂SO₄).

Способ получения полностью аналогичен цинкаммонийному шениту.

Отличие состоит в том, что вместо белого осадка выпадает осадок цвета морской волны (вместо цинкаммонийного шенита никельаммонийный), при просушивании получается голубой порошок.

Реакция протекает по уравнению:



Планируется получить 5 граммов никельаммонийного шенита.

$$m(\text{Ni}(\text{NH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 5 \text{ г}$$

$$M(\text{Ni}(\text{NH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 395 \text{ г/моль}$$

$$n(\text{Ni}(\text{NH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = m/M = 5/395 = 0,13 \text{ моль}$$

По уравнению реакций никельаммонийный шенита, сульфаты никеля и аммония реагируют в соотношении 1:1:1.

$$n(\text{Ni}(\text{NH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = n(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = n((\text{NH})_2\text{SO}_4) = 0,13 \text{ моль}$$

$m(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = nM = 0,13 \cdot 281 = 3,65 \text{ г}$
 $m((\text{NH})_2\text{SO}_4) = nM = 0,13 \cdot 132 = 1,72 \text{ г}$
 $\text{КПД} = m_{\text{практ}} / m_{\text{теор}} = 3,95 / 5,00 = 0,79 \text{ (или 79\%)}$.

Получение шпинелей состава $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$

Метод спекания.

Для получения шпинели состава $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ потребовались цинковаммонийный $(\text{Zn}(\text{NH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ и никельаммонийный $(\text{Ni}(\text{NH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ шениты, алюмоаммонийные квасцы $(\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$.

Ион никеля замещает цинк в структуре шпинели, оказываясь при этом в тетраэдрическом положении. Для получения заданных образцов (таблица 1), шениты и квасцы были взяты в соответствующих пропорциях.

Порошки смешивались и перетирались в ступке.

Затем прокаливались на газовой горелке.

Процесс прокаливания проводился в вытяжном шкафу, до прекращения выделения газов (сернистый газ, кислород, аммиак – SO_2 , O_2 , NH_3).

Прокаливание происходит в собственной кристаллизационной воде, из-за этого на поверхности расплава образуется пузырь по форме напоминающий зефир.

Далее производилось прокаливание на воздуходувной горелке (смесь была помещена в алуновдвый тигель).

После этого смесь заново перетиралась в ступке и ставилась на обжиг в печи при температуре 1200°C .

Реакция проходила по уравнению:

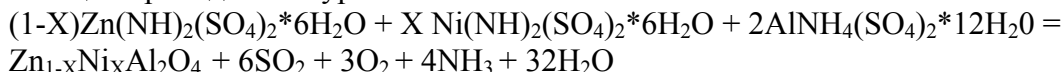


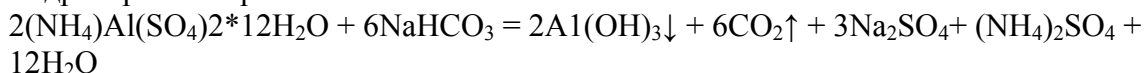
Таблица 1.

Состав образца	$m(\text{Zn}(\text{NH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}), \text{г}$	$m(\text{Ni}(\text{NH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}), \text{г}$	$m(\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}), \text{г}$	КПД, %
$\text{Zn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,397	0,043	0,995	55
$\text{Zn}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,334	0,111	1,003	58

Метод совместного осаждения.

В качестве осаждающего реагента взят гидрокарбонат натрия.

Гидрокарбонат брался с избытком 20%.



Для получения заданных образцов (таблица 2), шениты и квасцы были взяты в соответствующих пропорциях.

Смесь перетиралась в ступке.

Далее быстро высыпалась в стакан с кипящей водой, при этом выполнялось постоянное помешивание магнитной мешалкой.

Процесс сопровождался бурным выделением газов и выпадением осадков.

Раствор отстаивается.

После отстаивания верхний слой раствора был слит.

Далее проводился анализ на наличие в растворе сульфат-ионов (добавление нитрата бария). Замечается помутнение (выпал осадок BaSO_4).

В раствор доливается дистиллированная вода.

Раствор отстаивается. Процесс повторяется до тех пор, пока исследование не покажет отсутствие сульфат ионов. Тогда смесь фильтруется через бумажный фильтр и высушивается.

Таблица 2.

Состав образца	Цинкаммонийный шенит (масса в граммах)	Никельаммонийный шенит (масса в граммах)	Алюмоаммонийные квасцы (масса в граммах)	Гидрокарбонат натрия
$Zn_{0,75}Ni_{0,25}Al_2O_4$	0,667	0,219	2,011	1,492
$Zn_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$	0,800	0,088	2,016	1,492
$Zn_{0,25}Ni_{0,75}Al_2O_4$	0,225	0,664	2,029	1,505

КПД процесса составляет 65%-72%.

Получение оксидов состава $Zn_{1-x}Ni_xO$ оксолатным методом

Для получения потребовались оксолат цинка ($ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$) и оксолат никеля ($NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$). Массы требуемых навесок представлены в таблице 3.

Оксолаты никеля и цинка смешивались, перетирались и прокаливались на обычной горелке. Затем ставились на обжиг в печь при температуре 1200°C.

Таблица 3.

Состав образца	$m(ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O), г$	$m(NiC_2O_4 \cdot 2H_2O), г$
$Zn_{0,25}Ni_{0,75}O$	0,339	0,117
$Zn_{0,5}Ni_{0,5}O$	0,234	0,227
$Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$	0,350	1,129

Получение прекурсоров оксолата цинка ($ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$) и оксолата никеля ($NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$)

Для получения оксолата цинка потребовались оксолат аммония и цинкаммонийный шенит.

В нагретый оксолат цинка был прилит нагретый цинкаммонийный шенит.

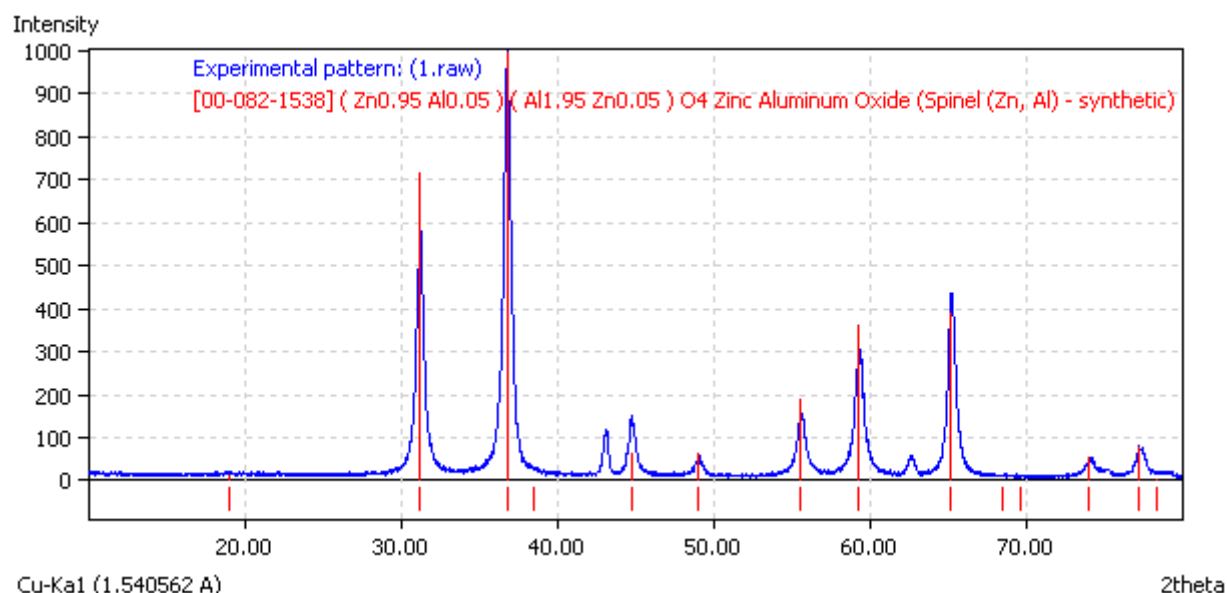
Получившийся в ходе реакции выпадает голубой осадок, наблюдается выделение газов (SO_2 , O_2 , NH_3). Раствор медленно охлаждается, затем кристаллизуется.

Далее производится фильтрование под водоструйным насосом.

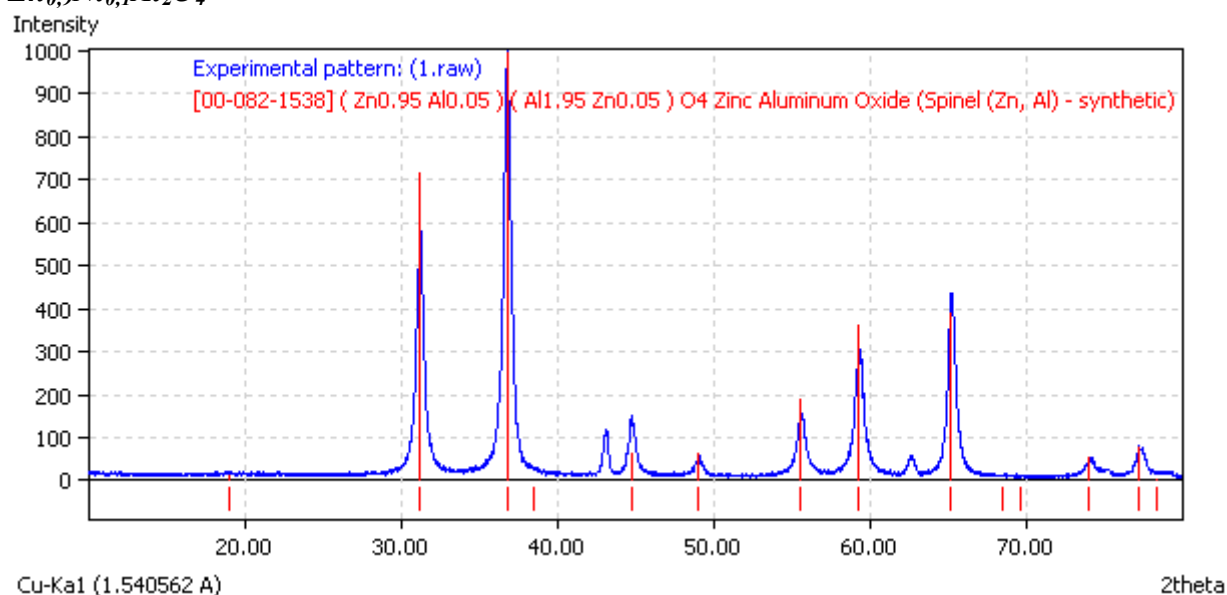
Образуется голубой порошок – оксолат цинка.

Получение оксолата никеля аналогично.

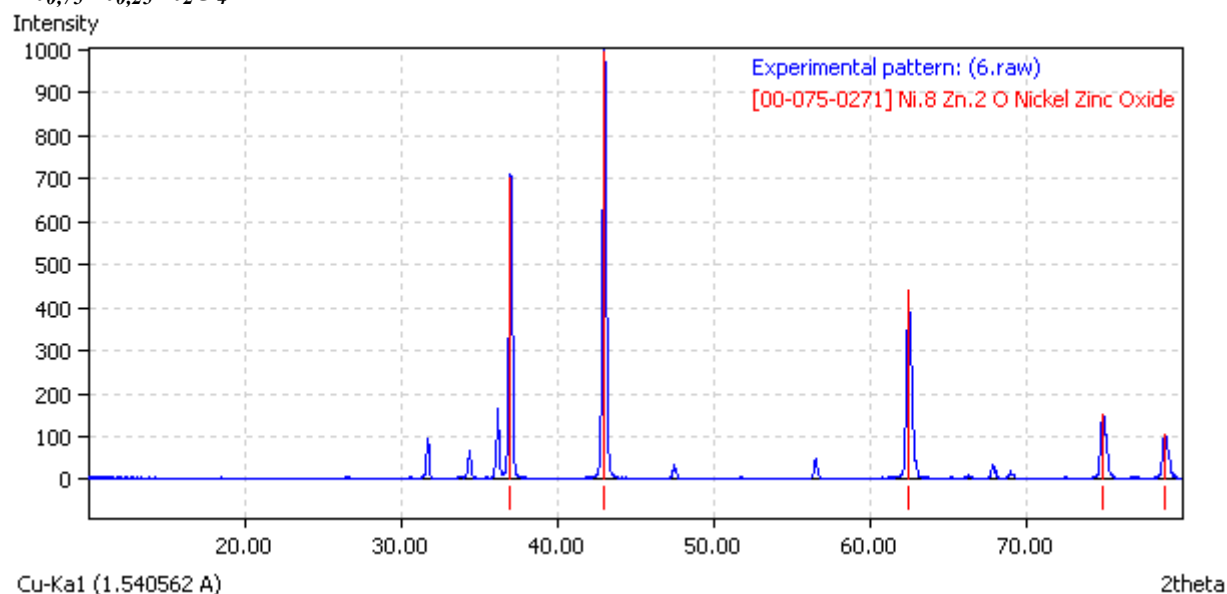
РФА некоторых образцов



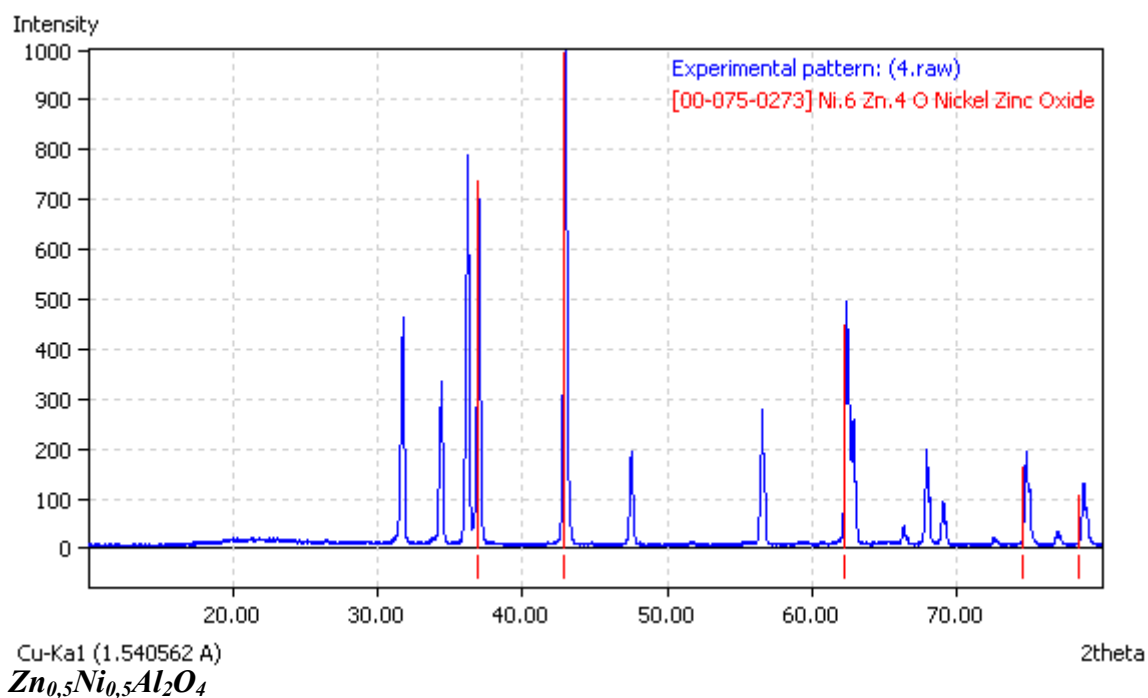
$Zn_{0.9}Ni_{0.1}Al_2O_4$



$Zn_{0.75}Ni_{0.25}Al_2O_4$



$Zn_{0.25}Ni_{0.75}Al_2O_4$



Выводы

Методами химической и механической гомогенизации в общей сумме было получено 8 образцов .

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.

Список литературы

1. Бляссе Ж., Кристаллохимия феррошпинелей, пер. с англ., М., 1968; Минералы. Справочник, т. 2, в. 3, М., 1967; Трухин В. И., Введение в магнетизм горных пород, М., 1973.
2. «Справочник химика», т. 3.
3. «Практикум по неорганической химии» Алёшин В.А., Дунаева К.М., Жиров А.И. и др.