

Отчет по десятинедельному практикуму:

Синтез и исследование шпинелей состава $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$,
 $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$, $ZnCr_{2x}Al_{2-2x}O_2$ и бинарной системы

Выполнили:

Артабаева Руфина
Куратова Наталья
Холопов Василий

Руководители:

Жиров А.И.
Брылев О.А.
Григорьева А.В.
Гаршев А.В.

Оглавление

Введение	2
1 Шпинели. Структура	3
2.Экспериментальная часть	5
2.1 Получение прекурсора $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5
2.2 Синтез шпинелей состава $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ методом гомогенизации путем сплавления двойных солей.....	7
2.3 Синтез $\text{ZnCr}_2\text{xAl}_2-2\text{xO}_2$ методом гомогенизации путем гидрокарбонатного соосаждения гидроксидов ...	8
2.4 Синтез бинарной системы $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ методом оксолатного соосаждения	10
3 Рентгено-фазный анализ.....	11
4 Сопоставление методов.....	13
5 Обсуждение результатов	14
6 Выводы	15
Список литературы.....	16
Благодарности.....	17

Введение

Основная цель работы заключалась в исследовании методов получения шпинелей различного состава и последующем изучении зависимости свойств полученных веществ от их структуры.

В течение работы проводились следующие этапы:

1. Ознакомление со свойствами шпинелей, их химическим составом, структурой и с методами получения.
2. Получение прекурсоров, отсутствующих в практикуме. В данном случае это был шенит цинка.
3. Синтез шпинелей различными методами.
4. Исследование зависимости изменения окраски шпинели от количества заместителя.
5. Исследование полученных веществ с помощью рентгено-фазного анализа.
6. Обработка полученных результатов.

1 Шпинели. Структура



Шпинели (нем. Spinell) – группа минералов класса сложных оксидов с общей формулой AB_2O_4 или $A(A,B)O_4$, где А – Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ; В – Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} . Шпинели представляют собой системы твёрдых растворов с широко развитым изоморфизмом катионов А и В.

Свойства. Большинство шпинелей растворимы в концентрированных кислотах в растворах $KHSO_4$ и являются главными носителями магнитных пород. Плотность, параметры решетки и др. свойства шпинелей зависят от состава и распределения катионов. Для шпинелей характерны высокотемпературные условия образования.

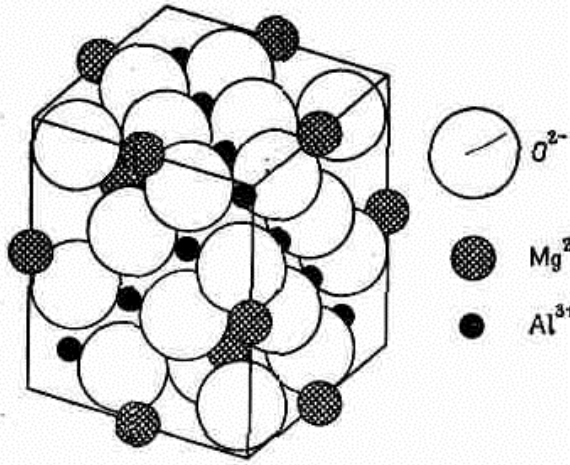


Шпинели растворимы в концентрированных кислотах и все растворимы в Na_2CO_3 . Шпинели являются главными носителями магнитных пород. Свойства шпинелей зависят от состава и распределения катионов. Для шпинелей характерны высокотемпературные условия образования.

Цвет шпинелей определяется составом основных катионов и степенью окисления. По окраске и составу различают следующие разновидности: благородная шпинель – и огненно-красная до розовой (хромофор Cr^{3+}); сапфир – голубая до синей (до 3,5% FeO); хризопраз – травяно- и оливково-зеленая (Fe^{3+}); плеонаст, или цейлонит, – непрозрачная черно-зеленая до черной (до 15% FeO); цинксодержащая ганношпинель – голубовато-зеленая, темно-синяя, фиолетовая; пикотит – непрозрачная черно-зеленая до черной; примеси хромофоров обуславливают также оранжевую, красновато-бурую и коричневую окраски. Все минералы отличаются высокой твердостью, термической и химической стойкостью.

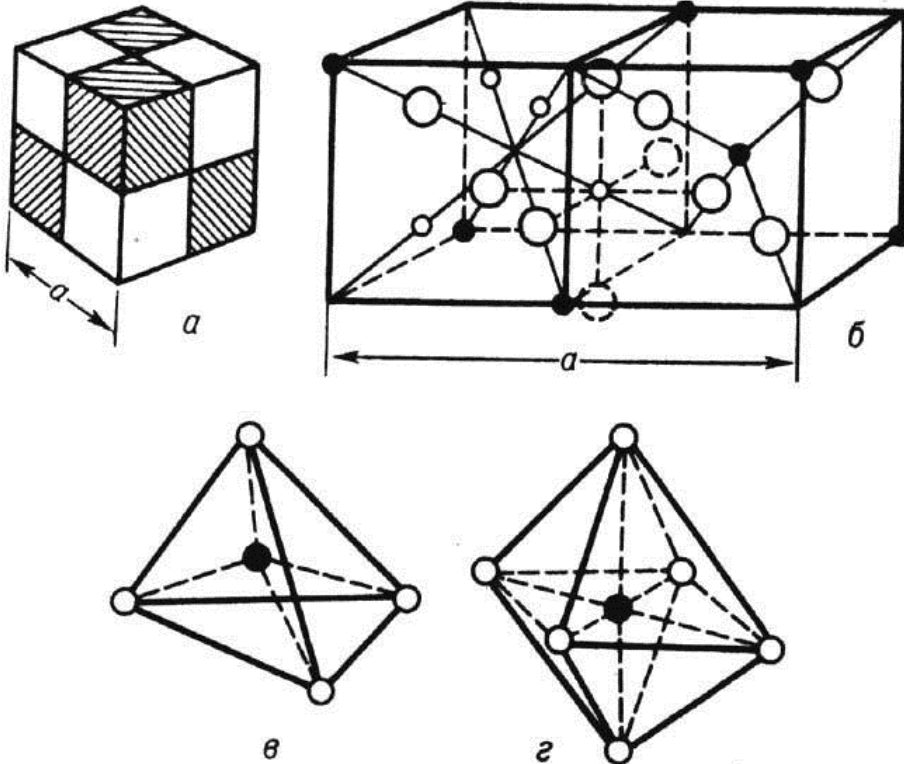


Шпинели различаются по окраске и составу. Степень окисления основных катионов и наличие примесей определяют окраску. Различают следующие разновидности: благородная шпинель – и огненно-красная до розовой (хромофор Cr^{3+}); сапфир – голубая до синей (до 3,5% FeO); хризопраз – травяно- и оливково-зеленая (Fe^{3+}); плеонаст, или цейлонит, – непрозрачная черно-зеленая до черной (до 15% FeO); цинксодержащая ганношпинель – голубовато-зеленая, темно-синяя, фиолетовая; пикотит – непрозрачная черно-зеленая до черной; примеси хромофоров обуславливают также оранжевую, красновато-бурую и коричневую окраски. Все минералы отличаются высокой твердостью, термической и химической стойкостью.



Структура Кристалл шпинели имеет ГЦК-решетку, в узлах которой расположены анионы, образующие плотнейшую кубическую трехслойную упаковку. Катионы расположены в междоузлиях, заполняя их частично. Элементарная ячейка шпинели – куб с удвоенным ребром: она состоит из 8 катионов X, 16 катионов Y и 32 анионов, т.е. на элементарную ячейку приходится восемь формульных единиц. Каждый анион окружен одним X- и тремя Y-катионами. В структуре шпинели имеются две различные катионные подрешетки: тетраэдрическая (А- подрешетка), и октаэдрическая, (В-подрешетка).

Координационное число аниона в решетке шпинели равно 12, координационное число катиона в тетраэдрическом положении 4, в октаэдрическом положении 6. Катионное распределение по подрешеткам А и В определяется типом химических связей, которые возникают между атомами катионов и атомами кислорода. По характеру распределения катионов в тетраэдрических позициях выделяют шпинели: нормальные (8 тетраэдров занято катионами A^{2+} , 16 октаэдров - катионами M^{3+}); обращенные (8 тетраэдров занято M^{3+} , 16 октаэдров - $8A^{2+}$ и $8M^{3+}$); промежуточные.



2. Экспериментальная часть

Экспериментальная часть состояла из нескольких этапов:

1. Получение требуемого прекурсора шенита цинка $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2. Получение шпинелей $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ методом гомогенезации путем сплавления двойных солей*
3. Получение шпинелей $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ методом гомогенезации путем гидрокарбонатного соосаждения гидроксидов*
4. Получение бинарной системы $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ методом оксолатного соосаждения*

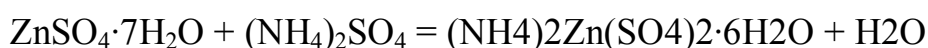
*Во всех случаях с последующим высокотемпературным обжигом

Для необходимых синтезов нам нужны были прекурсоры:

1. Цинкаммонийный шенит $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2. Хромоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
3. Алюмоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
4. Никельаммонийный шенит $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

2.1 Получение прекурсора $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

В наличии не было только цинкаммонийного шенита. Синтезируем его:



Начинаем выпаривать раствор ZnSO_4 с учетом данных растворимости в стакане на 200 мл до выпадения кристаллов белого цвета. Таким образом получаем насыщенный раствор.

температура	в горячей воде	в холодной воде
Растворимость ZnSO_4 на 100г воды	60.6г	53.8г





Далее готовим насыщенный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: берем дистиллированную воду, нагреваем её до $t_{\text{кипения}}$, добавляем соль небольшими дозами по мере растворения, постоянно перемешивая. Сливаем растворы в общий литровый стакан: выпадают хлопья белого цвета. Потом полученный раствор помещаем в кристаллизатор с холодной водой. Мешаем палочкой по стенкам; выпадает осадок белого цвета. Полученный осадок фильтруем на стеклянном фильтре с помощью водоструйного насоса, затем промываем и сушим. Выход продукта составил 71,12%

Приведем необходимые расчеты:

$$m(\text{стакана}) = 55.24 \text{ (г)}$$

$$m(\text{стакана с раствором } \text{ZnSO}_4) = 168.54 \text{ (г)}$$

$$m(\text{раствора } \text{ZnSO}_4) = 113.3 \text{ (г)}$$

$$\omega(\text{ZnSO}_4 \text{ в растворе}) = 53.8 / 153.8 = 0.35$$

$$m(\text{ZnSO}_4 \text{ в растворе}) = 113.3 \cdot 0.35 = 39.66 \text{ (г)}$$

$$n(\text{ZnSO}_4) = 39.66 / 161 = 0.246 \text{ (моль)}$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 0.246 \text{ (моль)}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 0.246 \cdot 132 = 32.472 \text{ (г)}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 32.472 / 102 \cdot 100 = 31.835 \text{ (г)}$$

$$m(\text{стакана}) = 56.91 \text{ (г)}$$

$$m(\text{стакана с водой}) = 56.91 + 31.84 = 88.75 \text{ (г)}$$

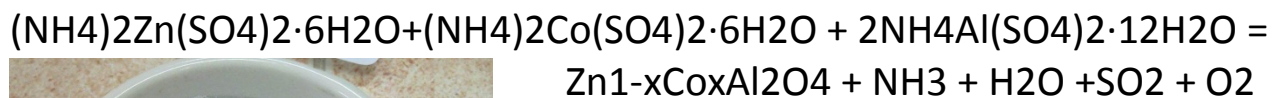
$$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O})_{\text{мокрого}} = 79.97 \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O})_{\text{теоретическая}} = 0.246 \cdot 401 = 98.646 \text{ (г)}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O})_{\text{реальная}} = 70,16 \text{ (г)}$$

$$\eta(\text{реакции}) = 70,16 \cdot 100 / 98,646 = 71,12(\%)$$

2.2 Синтез шпинелей состава $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$, $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ методом гомогенизации путем сплавления двойных солей.



Взвешиваем рассчитанное количество $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $2NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

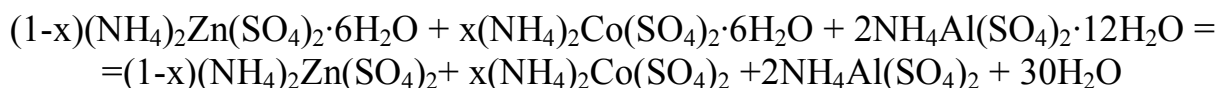
Тщательно перетираем полученную смесь в ступке до образования мелкого порошка. Отметим, что с увеличением количества

$(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ полученный порошок приобретает всё более бледно-розовый оттенок. Ставим его в фарфоровом тигле прокаливаться на газовой горелке в вытяжном шкафу. Отметим,

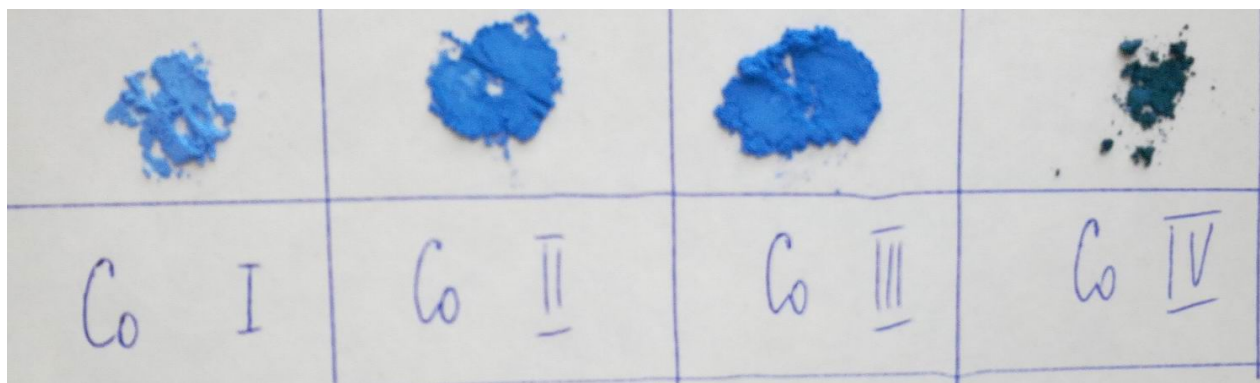
что порошок начинает плавиться с краев с увеличением объема, так как выделяются пары воды. Изменение цвета происходит от бледно-розового до бледно-фиолетового, причем во время плавления порошок имеет насыщенный лиловый цвет. Заканчиваем прокалывать после прекращения изменения



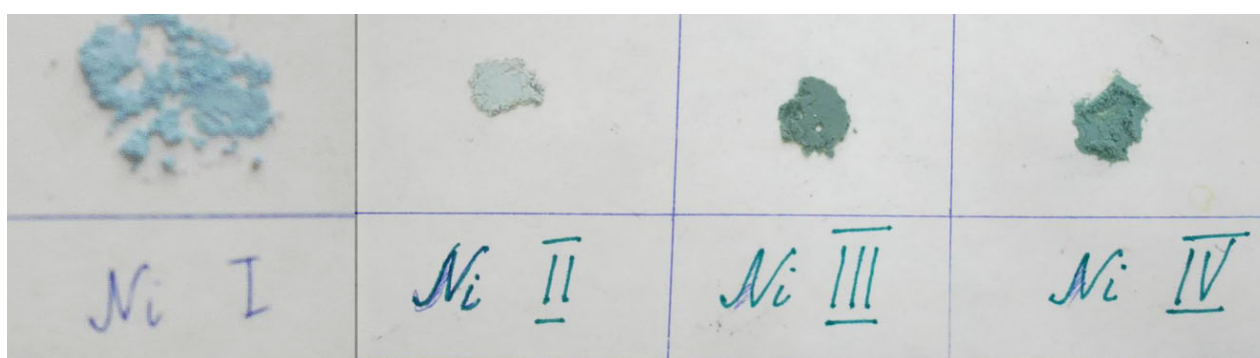
цвета.



После охлаждения перетираем полученное вещество в ступке до мелкого порошка. Затем его нагреваем на воздуходувной горелке в вытяжном шкафу. Смесь приобретает бледно-голубой цвет. Перетираем полученное вещество в ступке до мелкого порошка. Затем пересыпаем его в алундовый тигль, и помещаем в муфельную печь. После обжига $900^\circ C$ цвета получились блеклые, невыразительные. После обжига $1200^\circ C$ цвета получились яркие. Co_1 , Co_2 , Co_3 , Co_4 — насыщенный небесно-синий. После высокотемпературного обжига масса вещества уменьшилась в среднем на 0,01г. Выход продукта составил от 84% до 94%.



Для синтеза $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ проведем аналогичные действия. Отметим, что до и после прокаливания вещество имело светло-зеленый и желто-коричневый цвета соответственно. После обжига цвет полученной шпинели варьировался от светло-небесно-голубого до сизо-небесно-голубого. Выход продукта составил от 85 до 94%.



Приведем необходимые расчеты:

$$M(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O = 395(\text{г/моль})$$

$$M((NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) = 401(\text{г/моль})$$

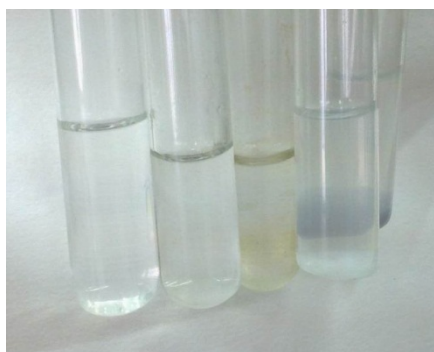
$$M(NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O) = 453(\text{г/моль})$$

	$Ni_{0,2}Zn_{0,8}Al_2O_4$	$Ni_{0,4}Zn_{0,6}Al_2O_4$	$Ni_{0,6}Zn_{0,4}Al_2O_4$	$Ni_{0,8}Zn_{0,2}Al_2O_4$
$m(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	0,158	0,316	0,474	0,632
$m((NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)$	0,6416	0,4812	0,3208	0,1604
$m(NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O)$	1,812	1,812	1,812	1,812
$m(\text{шпинели})_{\text{теоретическая}}$	0,3636	0,3612	0,3588	0,3564
$m(\text{шпинели})_{\text{практическая}}$	0,3214	0,3372	0,3195	0,3258

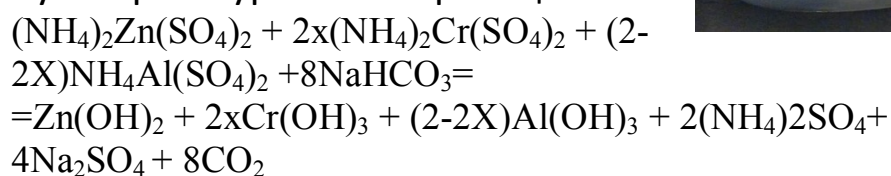
2.3 Синтез $ZnCr_{2x}Al_{2-2x}O_4$ методом гомогенизации путем гидрокарбонатного соосаждения гидроксидов

Готовим смесь $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $2NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и 20% избыток $NaHCO_3$, взвешивая каждое вещество в отдельности.

Перемешиваем палочкой аккуратно, иначе начинает мокреть. В литровый стакан с дистиллированной водой на магнитной мешалке, доведенной до кипения, добавляем смесь маленькими порциями. Затем мерим pH-среды. Индикаторная бумажка показывает синий цвет - щелочная среда. (После растворения происходит взаимно усиливающийся гидролиз). Доводим до кипения и мерим pH-среды снова: сильнощелочная среда. Продолжает выпадать осадок сизыми хлопьями.



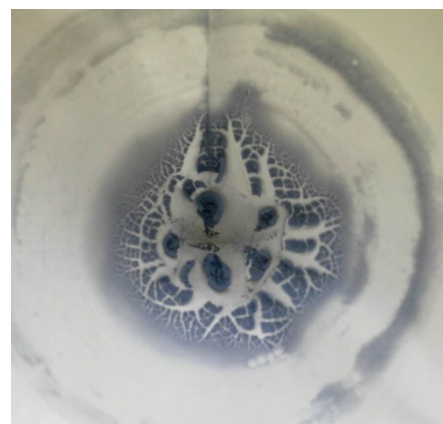
Суммарное уравнение реакции:



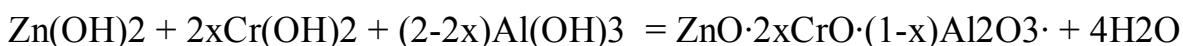
С течением времени происходит осаждение на дно сосуда. Однако под воздействием конвекции периодически взлетают порции вещества.

После осаждения вещества проводим декантацию: сливаем верхний слой, берем пробу на сульфаты и карбонаты

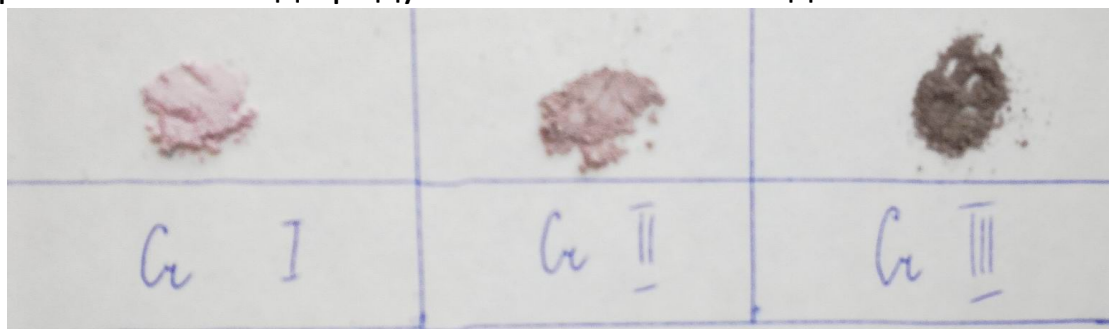
($Ba(NO_3)_2$), нагреваем дистиллированную воду, наливаем её в данный стакан. Повторяем пока не будет карбонатов и сульфатов (в среднем 3-4 раза). Потом фильтруем раствор на бумажном фильтре, а затем сушим осадок (сизый). Ставим прокаливаться на газовой горелке в фарфоровом тигле.



Цвет веществ изменился до коричневого.



Ставим на высокотемпературный обжиг в алундовом тигле в муфельную печь. После обжига цвета варьировались от светло-розового до коричнево-розового. Выход продукта составил от 69% до 80%.



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

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

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

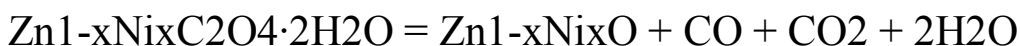
Получим 0,001 моль веществ

Вещество	$\text{ZnCr}_{0,4}\text{Al}_{1,6}\text{O}_4$	$\text{ZnCr}_{0,8}\text{Al}_{1,2}\text{O}_4$	$\text{ZnCr}_{1,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}_4$	$\text{ZnCr}_{1,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_4$
$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	0,401	0,401	0,401	0,401
$m((\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	0,1912	0,3824	0,5736	0,7648
$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$	0,7248	0,5436	0,3624	0,1812
$m(\text{вещества})_{\text{теоретическая}}$	0,193	0,203	0,213	0,223
$m(\text{вещества})_{\text{практическая}}$	0,15	0,14	0,17	0,16
$\eta(\%)$	77,72	68,97	79,81	71,75

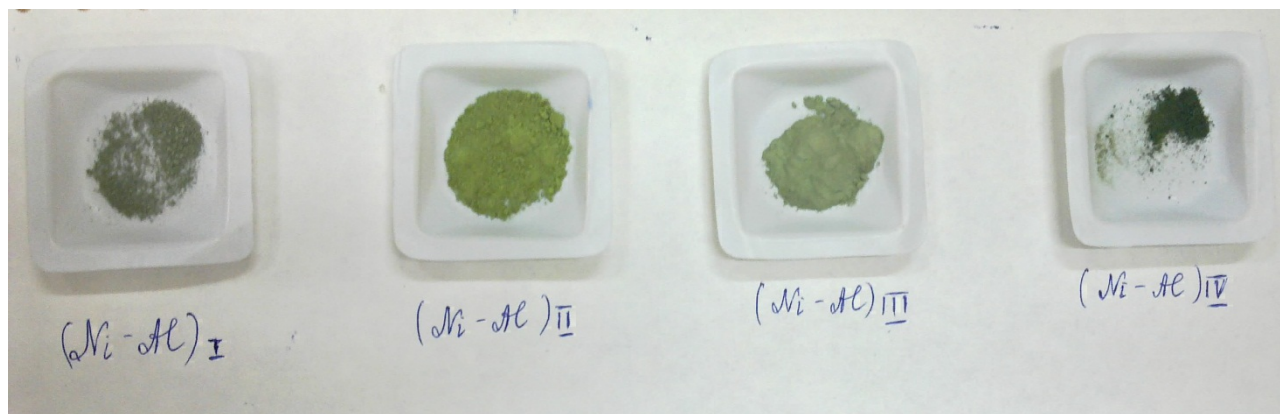
2.4 Синтез бинарной системы $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ методом оксидного соосаждения



Готовим два горячих раствора в литровых стаканах с $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$; никелевым и цинковым шенитами. Нагреваем их. Сливаем в общий стакан. Ставим в кристаллизатор, помешивая стеклянной палочкой по стенкам. Выпадают кристаллы светло-салатового цвета. Фильтруем с помощью стеклянного фильтра на водоструйном насосе. После фильтрования промываем спиртом. Ставим в сушильный шкаф. До прокаливания у вещества светло-салатовый цвет. Прокаливаем на горелке. Во время прокаливания наблюдаем, как вещество меняет цвет от тёмно-желтого до черного. Наблюдается результат каталитического окисления продуктов неполного окисления углеводородов. Ставим на обжиг при 900°C в муфельную печь.

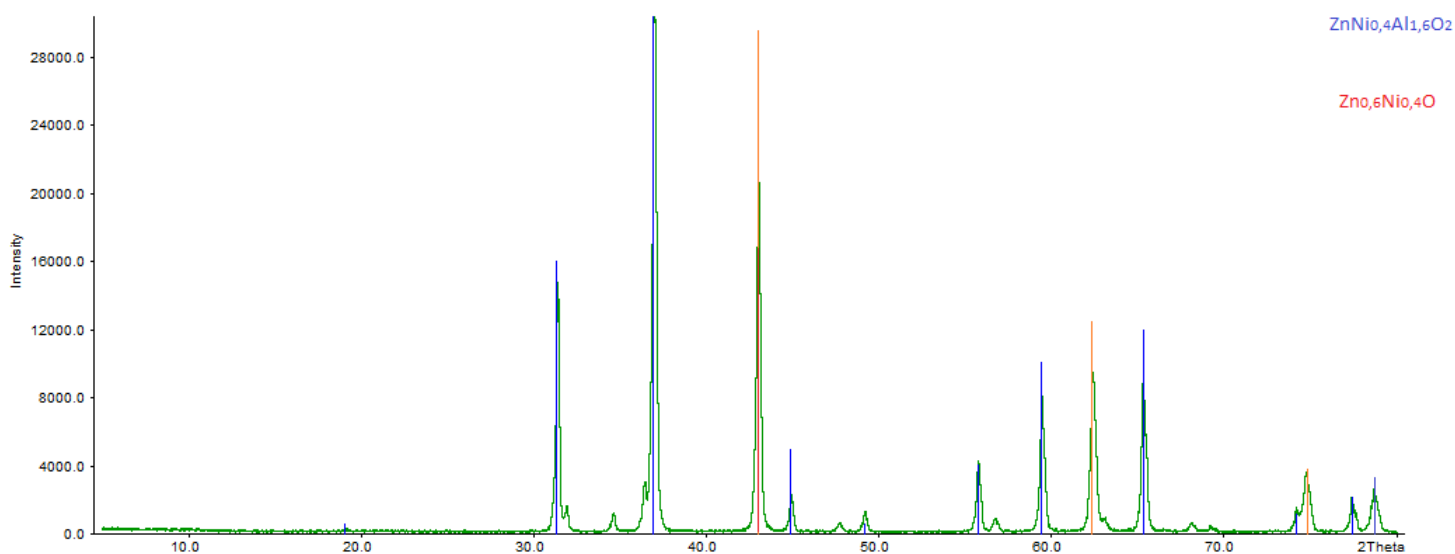


вещество	$\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$	$\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{O}$	$\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{O}$	$\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$
$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	0,158	0,316	0,474	0,632
$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$	0,6416	0,4812	0,3208	0,1604
$m_{\text{теоретическая}}$	0,1596	0,1572	0,1548	0,1524
$m_{\text{практическая}}$	0,1035	0,1072	0,1113	0,1049



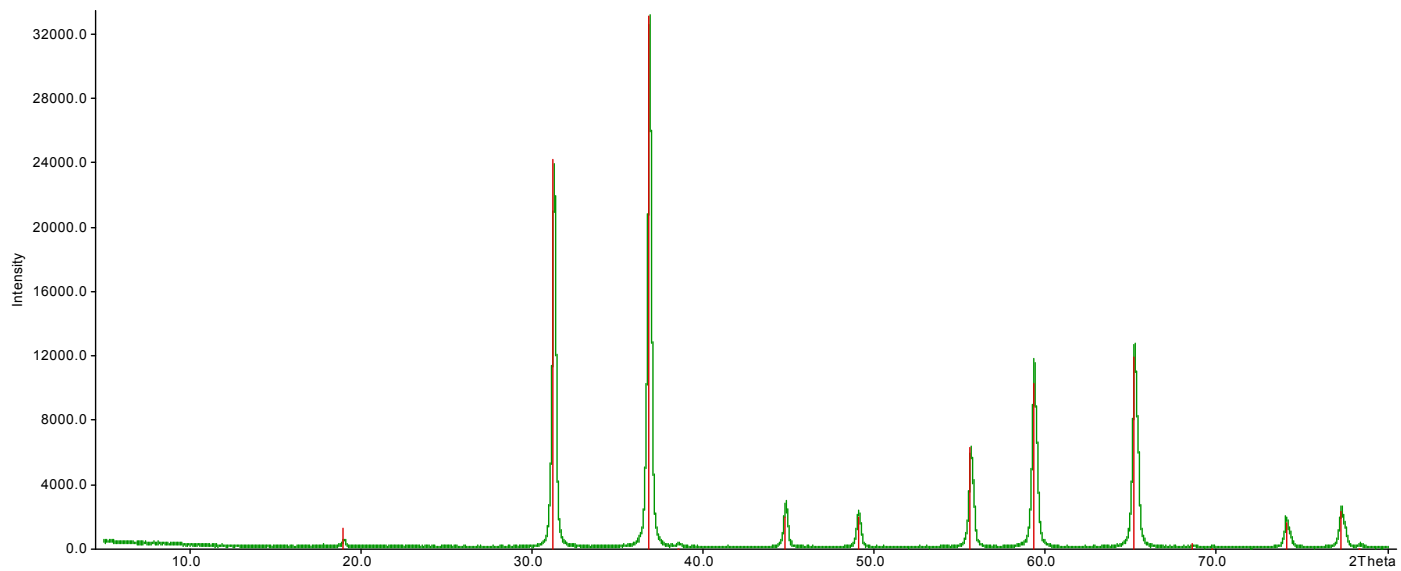
3 Рентгено-фазный анализ

Был сделан РФА почти для всех полученных образцов

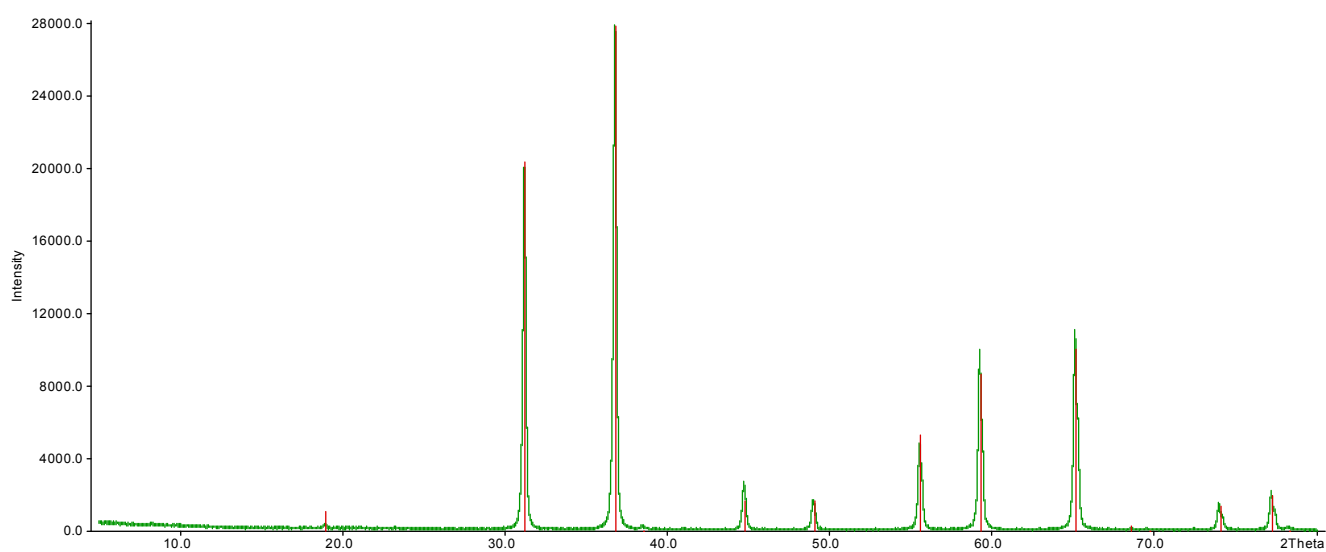


При попытке создать шпинели с замещением алюминия никелем были получены шпинели состава $Zn_{1-x}Ni_xAlO_2$ и бинарные системы состава $Zn_{1-x}Ni_xO$. Это мы установили изучив результаты рентгено-фазного анализа, часть пиков соответствовала одному веществу, часть другому, несколько пиков перекрывались.

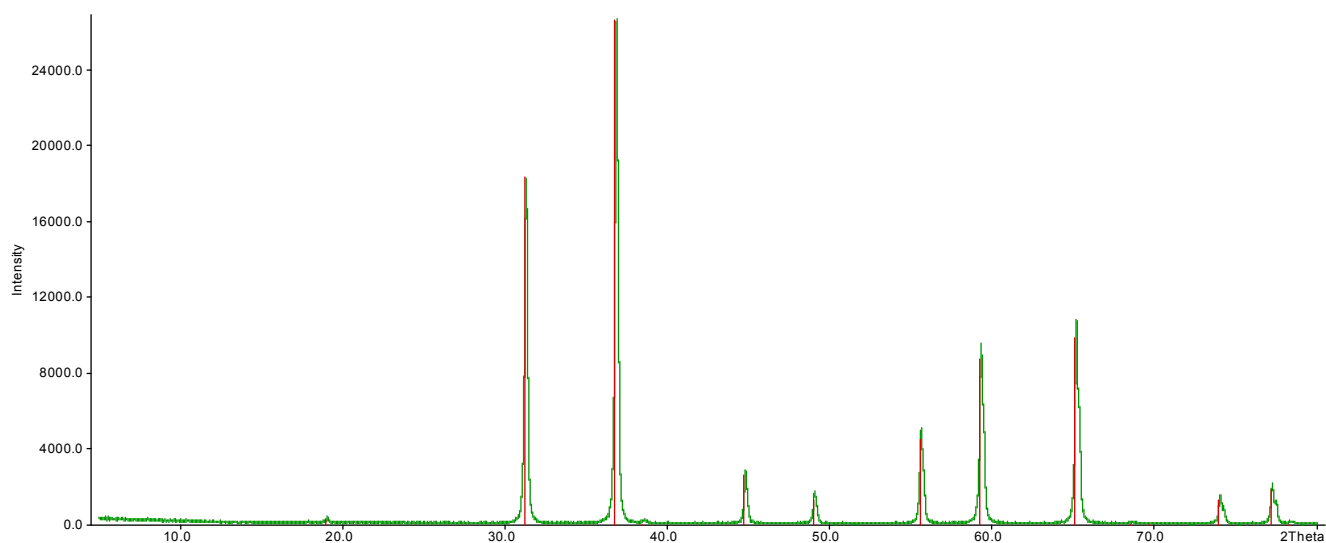
РФА шпинелей состава $Zn_{1-x}Co_xAlO_2$ показал полное совпадение полученных веществ с предполагаемыми в начале.



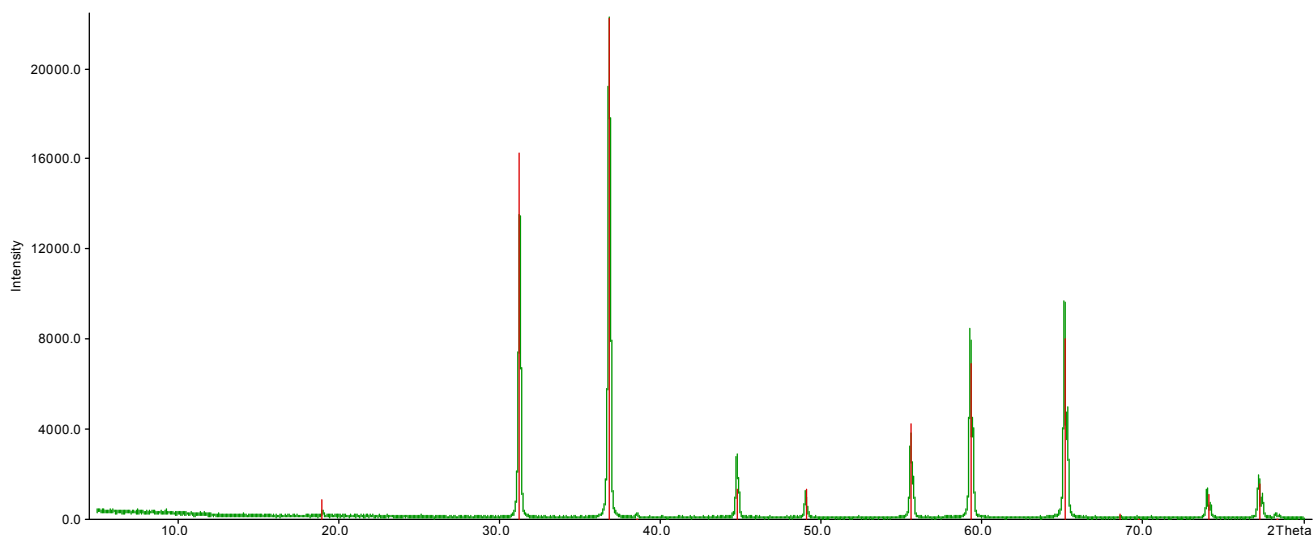
Параметр решётки 8,0857 Å для вещества состава $\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{AlO}_2$



Параметр решётки 8.0932 Å для вещества состава $\text{Co}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{AlO}_2$



Параметр решётки 8,0897 Å для вещества состава $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{AlO}_2$



Параметр решётки 8,1010 Å для вещества состава $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{AlO}_2$

Параметр решётки 8,1317 Å для вещества состава $\text{ZnCr}_{0,4}\text{Al}_{1,6}\text{O}_2$

Параметр решётки 8,1627 Å для вещества состава $\text{ZnCr}_{0,8}\text{Al}_{1,2}\text{O}_2$

4 Сопоставление методов

Метод	Плюсы	Минусы
Метод сплавления двойных солей	Позволяет получить нужное вещество высокой степени чистоты, методика проста и универсальна.	Требует продолжительного обжига на воздушно-дуговой горелке, полный синтез занимает чуть более 1 часа.
Метод гидрокарбонатного соосаждения	Подходит для получения большинства шпинелей, исключается обжиг на воздушно-дуговой горелке	Требует неоднократной декантации, степень чистоты полученного вещества менее высокая, чем при сплавлении
Метод оксолатного соосаждения	Требует меньше всего времени, исключается обжиг на воздушно-дуговой горелке.	Подходит только для двухзарядных ионов, вещество получается с большим количеством примесей.

5 Обсуждение результатов

Достаточно небольшой выход продукта при гидрокарбонатном и оксолатном соосаждениях, можно объяснить тем, что часть получаемых веществ остается в растворе при кристаллизации. И процесс фильтрации идет не со стопроцентным выходом.

Качество же соединений можно объяснить неполным разложением получаемых оксолатов.

Параметр элементарной решётки шпинели возрастал в зависимости от относительного содержания Со или другого допирующего агента и для всех замещённых шпинелей был больше параметра ячейки эталонной цинковой шпинели (8,0848Å). Это можно объяснить, используя правило Вегарда (ионные радиусы Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} больше ионных радиусов Al^{3+} и Zn^{2+} соответственно).

Цвет полученных образцов зависел от содержания допирующих агентов (чем больше оно было, тем насыщеннее становился цвет).

РФА показал, что содержание примесей также влияет на цвет получаемой шпинели.

6 Выводы

1. При синтезе шпинелей путём сплавления двойных солей высокотемпературный обжиг лучше проводить при 1200°C .
2. Цвет шпинели зависит от содержания хромофоров в ней.
3. Самым лучшим методом для синтеза шпинелей оказался метод гомогенизации путем сплавления двойных солей.
4. В ходе анализа полученных данных из графиков РФА было замечено, что концентрация допирующего агента коррелирует с параметром элементарной решётки, то есть, в данном случае, чем она больше, тем больше параметр решётки.

Список литературы

- 1) Д.О.Чаркин, А.И.Баранов, П.С.Бердоносков "Начала химического эксперимента", М.: изд ФНМ 2007
- 2) Справочник химика, том 3, М.: 1965 год.
- 3) Шпинель.-URL: <http://ru.wikipedia.org/wiki/шпинель>

Благодарности

Авторы выражают огромную благодарность преподавателям: Жирову А.И., Брылёву О.А., Григорьевой А.В., Гаршеву А.В., - за неустанную моральную поддержку и разъяснение почти всех возникавших вопросов и сотрудникам практикума за готовность помочь в любой ситуации.