

*Московский Государственный Университет  
имени М.В. Ломоносова  
Факультет наук о материалах*

## **Отчет по десятинедельному практикуму**

*Синтез и исследование шпинелей  
 $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$ ,  $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$   
Синтез ринмановой зелени  $Zn_{1-x}Co_xO$*



**Авторы:**

*Корнеева Анастасия*

*Казакова Гиляна*

*Манджиева Байрта*

**Руководители:**

*Жиров А.И.*

*Гаршев А.В.*

*Брылев О.А.*

*Григорьева А.В.*

*Москва  
2011*

## Содержание

1. Введение.....	3
2. Литературный обзор.....	4
3. Экспериментальная часть.....	6
3.1. Получение прекурсоров.....	6
3.1.1. Синтез хромаммонийных квасцов.....	6
3.1.2. Синтез цинкаммонийного шенита.....	7
3.1.3. Синтез кобальтаммонийного шенита.....	9
3.1.4. Синтез никельаммонийного шенита.....	10
3.2. Синтез шпинелей $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$ и $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ .....	11
3.2.1. Гидрокарбонатное соосаждение.....	11
3.2.2. Спекание.....	12
4. Синтез ринмановой зелени. Соосаждение оксалатов.....	14
5. Рентгенофазовый анализ (РФА).....	15
Благодарности.....	17
Несколько слов первокурсникам.....	17
Список использованной литературы.....	18

## 1. Введение



Шпинель – драгоценный камень, известный с глубокой древности. Слово «шпинель» происходит от латинского слова, означающего «шип»; по другой версии – от греческого *spinós* – искра.

Размером кристаллы обычно невелики, но иногда встречаются более фута длиной, весом около пуда. Часто кристаллы бывают окрашены в различные сочные цвета: бурый, чёрный, розовый, красный, синий. Кристаллы имеют яркий стеклянный блеск.

Мы изучили литературу и узнали много интересной информации о шпинелях (зависимость цвета кристаллов от состава, проверка состава продукта с помощью РФА и многое другое). Нам стало интересно проверить всю информацию на практике. Мы решили синтезировать шпинели  $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$  и  $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ . Вторую шпинель мы синтезировали двумя способами. Также мы синтезировали ринманову зелень  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

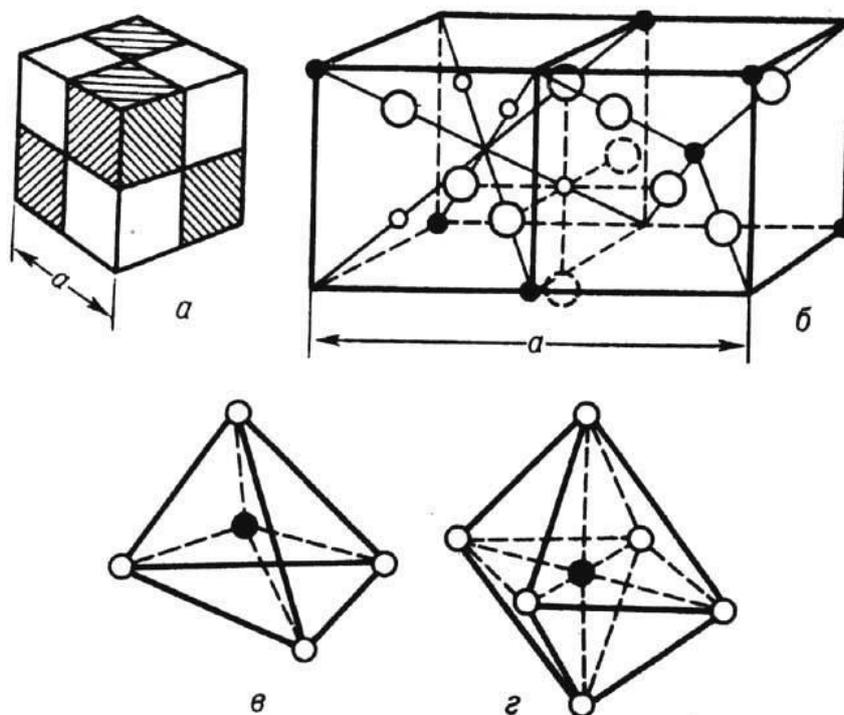
## 2. Литературный обзор

Минерал шпинель образует кристаллы (как правило в форме октаэдра, реже – ромбические додекаэдры), которые редко бывают соединены в друзы, чаще это одиночные вросшие или наросшие на породу кристаллы.

Рассмотрим решетку минерала, называемого шпинелью, так как твердый раствор, получением которого мы занимались, имеет структуру шпинельного типа.

Шпинели – группа минералов класса сложных оксидов с общей формулой  $AB_2O_4$ , где на месте А могут быть Mg, Zn, Mn,  $Fe^{2+}$ , Co, Ni; на месте В – Al,  $Fe^{3+}$ , Cr, Mn,  $V^{3+}$ . В зависимости от преобладания катиона В различают: алюмошпинели (шпинель  $MgAl_2O_4$ , герцинит  $FeAl_2O_4$ , галаксит (Mn, Fe)  $Al_2O_4$ , ганит  $ZnFe_2O_4$ ), хромшпинелиды, титаношпинели (ульвешпинель, магнезиальный аналог ульвешпинели  $MgTiO_4$  и др.) и другие.

В нашей работе в шпинели  $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$   $A^{2+}$  – это  $Zn^{2+}$ ,  $B^{3+}$  –  $Al^{3+}$  или  $Cr^{3+}$ , в шпинели  $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$   $A^{2+}$  – это  $Zn^{2+}$  или  $Ni^{2+}$ , а  $B^{3+}$  –  $Al^{3+}$ .



*Кристаллическая структура шпинелей: а – схематическое изображение элементарной ячейки шпинельной структуры, разделённой на 8 октантов; б – расположение ионов в смежных октантах ячейки; белые кружки – анионы  $O^{2-}$ , образующие остов решётки, чёрные – катионы в октаэдрических и тетраэдрических позициях; в – катион в тетраэдрическом окружении; г – катион в октаэдрическом окружении.*

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  $A^{2+}$ ) 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.

Смешанные (или сложные) оксиды представляют особый интерес для химиков. На их основе изготавливают различные материалы с уникальными магнитными, электрическими и другими свойствами. Ринманова зелень представляет собой сложный оксид.

Многие шпинели – важные руды хрома, железа, марганца, титана, цинка; применяются при производстве керамики, огнеупоров, термоустойчивых красок. Известно также большое число искусственных шпинелей, которые, кроме катионов, характерных для природных шпинелей, могут содержать ионы Li, In, Ca, Cd, Cu, W, Ga, Ag, Sb, Nb, Ge. Будучи разновидностью ферритов, искусственные шпинели лежат в основе многих магнитных материалов и широко используются в приборостроении, радиотехнической и керамической промышленности.

## 3. Экспериментальная часть

### 3.1. Получение прекурсоров

Для получения образцов шпинели нам потребовалось синтезировать несколько видов шенитов и квасцов.

#### 3.1.1. Синтез хромоаммонийных квасцов



Для получения использовались дихромат аммония  $(NH_4)_2Cr_2O_7$ , этиловый спирт  $C_2H_5OH$  и серная кислота  $H_2SO_4$ . В рассчитанном количестве воды (см. расчеты ниже) растворяли дихромат аммония. К полученному раствору добавляли 96%-ый раствор серной кислоты. Лили маленькими порциями по стеклянной палочке, так как температура раствора увеличивалась. Перед добавлением к раствору этилового спирта стакан с раствором ставили в кристаллизатор с холодной водой, которую периодически меняли.

Спирт также добавляли маленькими порциями, также происходило существенное увеличение температуры (поэтому мы и ставили стакан в кристаллизатор, ведь реакция должна проходить при  $40^\circ C$ ). Постепенно раствор становился зеленым из-за большого количества в нем ионов хрома  $Cr^{3+}$ .

В ходе реакции ощущался запах уксусной кислоты, получающейся из-за окисления уксусного альдегида. Через некоторое время начали образовываться кристаллики на дне и стенках сосуда.

С помощью водоструйного насоса кристаллы отфильтровали, промыли маточным раствором, небольшим количеством дистиллированной воды. В ре-

зультате кристаллы оказались фиолетового цвета. Сушили их при комнатной температуре. Далее приведены расчеты для опыта.

### **Расчеты:**

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

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

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

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

$$\rho(\text{CH}_3\text{COH}) = 0,8 \text{ г/см}^3;$$

$$\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,84 \text{ г/см}^3;$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}}((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 35,6 \text{ г при } t = 20^\circ\text{C (на 120 мл H}_2\text{O)}$$

Конечного продукта требуется 30 г, рассчитаем необходимое количество исходных веществ:

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 7,9 \text{ г};$$

$$n(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 0,062 \text{ моль};$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,031 \text{ моль};$$

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,09 \text{ моль};$$

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,09 \text{ моль} \cdot 46 \text{ г/моль} = 4,14 \text{ г};$$

$$V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{4,14 \text{ г}}{0,8 \text{ г/см}^3} = 5,18 \text{ см}^3.$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,124 \text{ моль};$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,124 \text{ моль} \cdot 98 \text{ г/моль} = 12,152 \text{ г};$$

$$\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,84 \text{ г/см}^3;$$

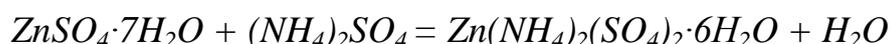
$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 6,6 \text{ см}^3;$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0,527 \text{ моль};$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 0,527 \text{ моль} \cdot 18 \text{ г/моль} = 9,486 \text{ г};$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 9,486 \text{ г}.$$

### **3.1.2. Синтез цинкаммонийного шенита**





Для получения шенита использовались кристаллогидрат  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  и  $(NH_4)_2SO_4$ . Приготовили горячий концентрированный раствор сульфата аммония, к нему прилили концентрированный раствор сульфата цинка при комнатной температуре. После сливания выпал большой слой кристаллогидрата белого цвета. (Приливали раствор  $(NH_4)_2SO_4$  к раствору  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ). После этого продукт также отфильтровали на водоструйном насосе и оставили сушиться. После высыхания порошок стал очень красиво блестеть на свету.

***Расчеты:***

$$m(ZnSO_4 \cdot 7H_2O) = 21,8 \text{ г}$$

$$m((NH_4)_2SO_4) = 10 \text{ г}$$

$$n((NH_4)_2SO_4) = 10 / (18 \cdot 2 + 32 + 64) = 0,076 \text{ моль}$$

Растворимость при  $80^\circ\text{C}$  (на 100 г  $H_2O$ )

$$(NH_4)_2SO_4 \quad 94,1 \text{ г}$$

$$ZnSO_4 \cdot 7H_2O \quad 66,7 \text{ г}$$

Рассчитаем объём воды, необходимой для приготовления горячих (при  $80^\circ\text{C}$ ) растворов

А)  $(NH_4)_2SO_4$

$$10/94,1 = m/100 \quad (m - \text{масса воды})$$

$$m = 100 \cdot 10/94,1 = 10,627 \text{ г}$$

$$V = 10,627 \text{ г} / 1 \text{ г/мл} = 10,627 \text{ мл}$$

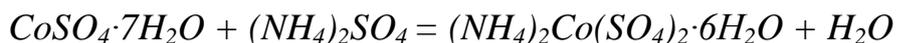
Б)  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$

$$21,8/66,7 = m/100 \quad (m - \text{масса воды})$$

$$m = 100 \cdot 21,8/66,7 = 32,6 \text{ г}$$

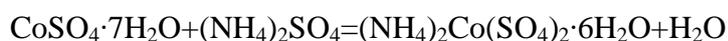
$$V = 32,6 \text{ г} / 1 \text{ г/мл} = 32,6 \text{ мл}$$

### 3.1.3. Синтез кобальтаммонийного шенита



Для получения использовались кристаллогидрат  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Приготовили горячие растворы  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Прилили раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  к раствору  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . После охлаждения выпали кристаллы. Далее продукт был отфильтрован и оставлен сушиться. В результате получен порошок розоватого цвета с крупными красными кристаллами.

#### **Расчеты:**



$$m(\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 42,15 \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 20 \text{ г}$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 20 / (18 \cdot 2 + 32 + 64) = 0,15 \text{ моль}$$

Растворимость при  $80^\circ\text{C}$  (на 100 г  $\text{H}_2\text{O}$ )

$$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \quad 94,1 \text{ г}$$

$$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \quad 61 \text{ г}$$

Рассчитаем объём воды, необходимой для приготовления горячих (при  $80^\circ\text{C}$ ) растворов

А)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

$$20/94,1 = m/100 \quad (m - \text{масса воды})$$

$$m = 100 \cdot 20/94,1 = 21,2 \text{ г}$$

$$V = 21,2 \text{ г} / 1 \text{ г/мл} = 21,2 \text{ мл}$$

Б)  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

$$42,15/61 = m/100 \quad (m - \text{масса воды})$$

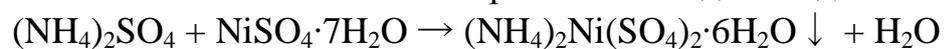
$$m = 100 \cdot 42,15/61 = 69,09 \text{ г}$$

$$V = 69,09 \text{ г} / 1 \text{ г/мл} = 69,09 \text{ мл}$$

### 3.1.4 Синтез никельаммонийного шенита

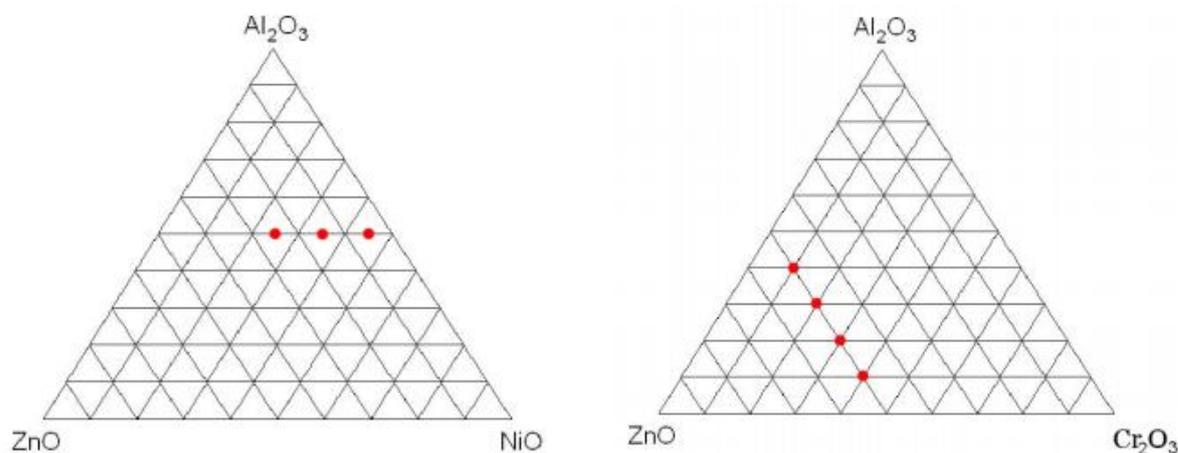


Получение никельаммонийного шенита  $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  производилось вышеописанным способом. При этом выпадал осадок зеленого цвета:



### 3.2. Синтез шпинелей $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$ и $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$

При синтезе шпинелей применялись два метода – химический и механический. В шпинели  $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$  образцы с  $x = 0,05 - 0,9$  были синтезированы с помощью спекания, остальные – с помощью метода гидрокарбонатного соосаждения, во второй шпинели образцы с  $x = 0,01 - 0,08$  были синтезированы с помощью гидрокарбонатного соосаждения.



*Концентрационные треугольники систем  $ZnO-NiO-Al_2O_3$ ,  $ZnO-Al_2O_3-Cr_2O_3$ .*



### 3.2.1. Гидрокарбонатное соосаждение



Количество прекурсоров бралось в рассчитанном количестве (см. расчеты ниже). Их смесь засыпалась в большой объем горячей воды (80–100°C). Для этого использовались литровые стаканы. Засыпать было необходимо при постоянном помешивании на магнитной мешалке. Растворение сопровождалось бурной реакцией с выделением газов и паров. Происходило помутнение раствора, из-за выпадения различных нерастворимых соединений (гидрокарбонаты, гидроксиды, карбонаты) металлов в осадок. После раствор отстаивался и охлаждался. Затем верхний слой сливался.

Для удаления нитрат- и сульфат-анионов проводилась декантация: в раствор доливалась горячая дистиллированная вода в большом количестве. Раствор опять отстаивался до полного осаждения, верхний слой сливался. Процедура проводилась несколько раз. Перед каждым сливанием верхней части раствора бралась проба на наличие нитрат- и сульфат-анионов: часть раствора наливалась в пробирку, туда же добавлялся раствор нитрата бария. Соответственно, если получался белый осадок, раствор снова заливался горячей дистиллированной водой, процедура повторялась.

После этого раствор сливался через бумажный фильтр, вставленный в стеклянную воронку. Осадок, оставшийся на бумаге, высушивали, перетирали и прокаливали сначала на обычной горелке, а затем в печи.

### 3.2.2.Спекание



Рассчитанное количество прекурсоров (см. расчеты ниже) смешали и перетерли в фарфоровой ступке. Далее обжигали смесь на газовой горелке в фарфоровом тигле под вытяжкой. Выделялся белый дым (смесь газов SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>). Прокаливание происходит в собственной кристаллизационной воде, это приводит к образованию пузыря на поверхности расплава. Обжиг проводился до тех пор, пока не прекращал выделяться дым. Далее смесь перетиралась и прокаливалась на газовой горелке еще раз до полного удаления газов. После смесь перетиралась еще раз, пересыпалась в алундовый тигель и прокаливалась на воздуходувной горелке (смесь раскалялась докрасна). После прокаливания смесь опять перетиралась и отжигалась в печи при t = 900°C и t=1200°C.

В результате мы получили образцы шпинелей следующих цветов:

$Zn_{0,98}Ni_{0,02}Al_2O_4$	
$Zn_{0,96}Ni_{0,04}Al_2O_4$	
$Zn_{0,94}Ni_{0,06}Al_2O_4$	
$Zn_{0,92}Ni_{0,08}Al_2O_4$	

$Zn(Al_{0,95}Cr_{0,05})_2O_4$ (гидрокарб.соосажд.)	
$Zn(Al_{0,85}Cr_{0,15})_2O_4$ (гидрокарб.соосажд.)	
$Zn(Al_{0,7}Cr_{0,3})_2O_4$ (гидрокарб.соосажд.)	

$Zn(Al_{0,95}Cr_{0,05})_2O_4$ (спекание)	
$Zn(Al_{0,85}Cr_{0,15})_2O_4$ (спекание)	
$Zn(Al_{0,7}Cr_{0,3})_2O_4$ (спекание)	

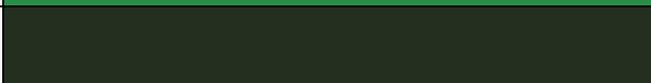
$Zn(Al_{0,5}Cr_{0,5})_2O_4$ (спекание)	
$Zn(Al_{0,3}Cr_{0,7})_2O_4$ (спекание)	
$Zn(Al_{0,1}Cr_{0,9})_2O_4$ (спекание)	

#### 4. Синтез ринмановой зелени. Соосаждение оксалатов.

Данный метод заключается в получении малорастворимых оксалатов кобальта и цинка с последующим прокаливанием (для того, чтобы удалить СО и СО<sub>2</sub>), при этом образуется сложный оксид состава (Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Были приготовлены следующие растворы: смесь цинкаммонийных и кобальтаммонийных шенитов, растворенных в кипящей дистиллированной воде, раствор оксалата аммония. Растворы смешали и охладили. После выпадения осадка смесь отфильтровали с помощью водоструйного насоса, промыли дистиллированной водой, спиртом и высушили. Потом смесь перетерли в фарфоровой ступке, прокалили на газовой горелке и отожгли в печи. (Расчеты см. ниже)

В результате мы получили образцы ринмановой зелени следующих цветов:

$Zn_{0,09}Co_{0,01}O$	
$Zn_{0,97}Co_{0,03}O$	
$Zn_{0,95}Co_{0,05}O$	
$Zn_{0,93}Co_{0,07}O$	
$Zn_{0,5}Co_{0,5}O$	

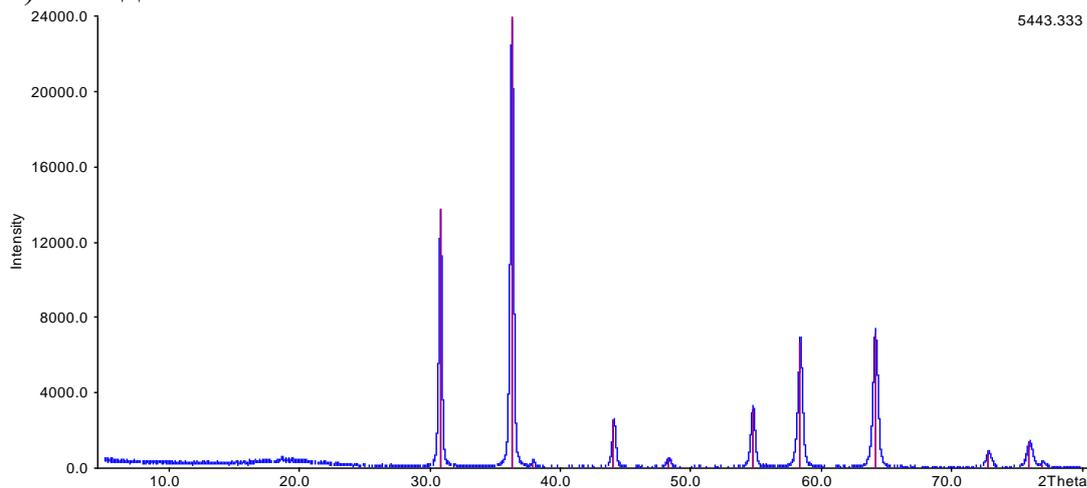
## 5. Рентгенофазовый анализ (РФА)

Для определения кристаллической структуры образцов использовался рентгенофазовый анализ. Нами была проведена математическая обработка рентгенограмм с помощью программы WinXPow и уточнены параметры кристаллических решёток. Далее приведены результаты РФА.



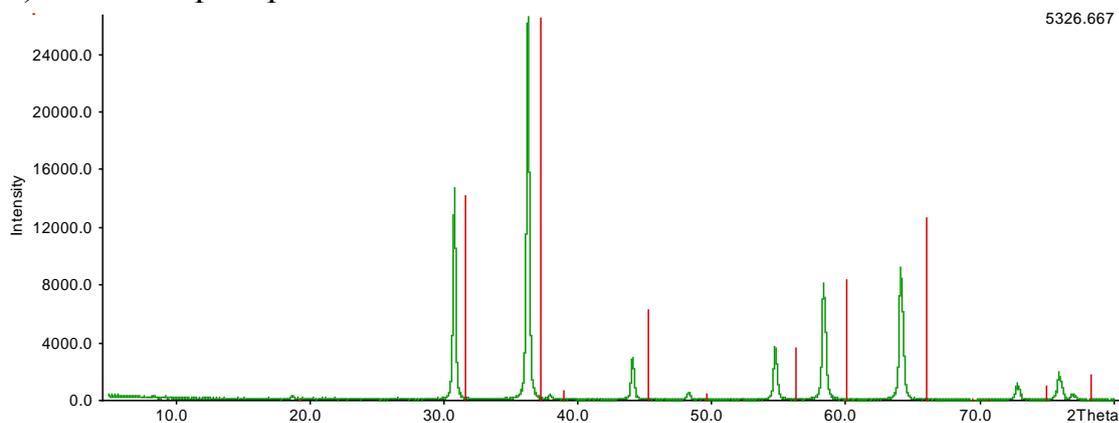
X=0,5

1) метод спекания:



Параметр кристаллической решетки=8,2097Å

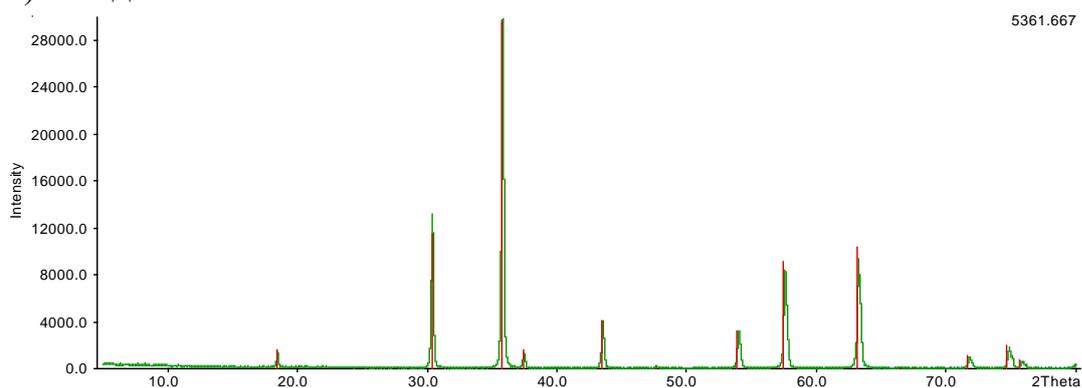
2) метод гидрокарбонатного соосаждения:



Параметр кристаллической решетки=8,2104Å

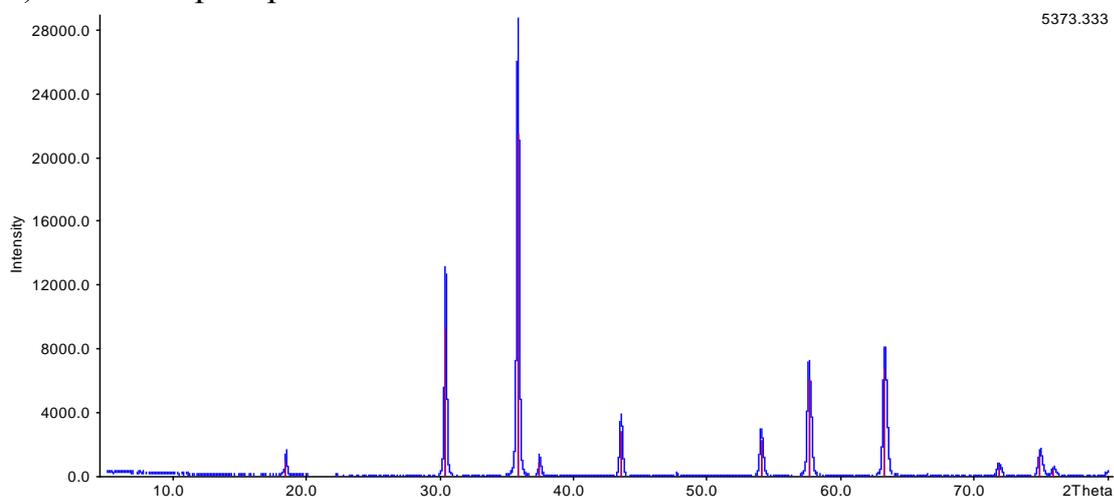
X=0,9

1) метод спекания:



Параметр кристаллической решетки=8,3026А

2) метод гидрокарбонатного соосаждения:



Параметр кристаллической решетки=8,3009А

После проведения РФА мы сделали следующие выводы:

1. Согласно рентгеновской дифракции все полученные образцы представляют собой шпинели состава  $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$  в которых некоторые катионы  $Al^{3+}$  замещают катионы  $Cr^{3+}$ . При увеличении содержания  $Cr^{3+}$  пики на графике зависимости интенсивности от двойного угла отражения смещаются влево(см.рисунки).
2. Образцы, полученные методом гидрокарбонатного соосаждения, закристаллизовались лучше, чем образцы, полученные твердофазным методом (пики немного уже).

3. Параметр ячейки линейно зависит от содержания  $\text{Cr}^{3+}$ . Это связано с тем, что радиус  $\text{Cr}^{3+}$  больше, чем радиус  $\text{Al}^{3+}$  и свидетельствует о том, что катионы  $\text{Cr}^{3+}$  действительно замещают катионы  $\text{Al}^{3+}$ .

### ***Благодарности***

Выражаем благодарность нашим преподавателям Жирову Александру Ивановичу, Гаршеву Алексею Викторовичу, Брылеву Олегу Александровичу, Григорьевой Анастасии Вадимовне, а также всем сотрудникам практикума, которые оказывали нам помощь и давали ценные советы в ходе работы. Отдельная благодарность Дорофееву Сергею Геннадьевичу за отжиг наших образцов в печи.

### ***Несколько слов первокурсникам***

Когда мы первый раз вошли в практикум, мы плохо представляли себе, что мы будем делать, и чем это все закончится. Но очень скоро все стало понятно и очень интересно. Вам все это еще предстоит... Постарайтесь успеть как можно больше, не бойтесь задавать преподавателям вопросы, аккуратно ведите лабораторный журнал, отмечайте в нем весь ход работы, не откладывайте на последний момент написание отчета. Желаем удачи!

## Список использованной литературы

1. Уэллс А. Структурная неорганическая химия: В 3-х т. Т. 1: Пер. с англ.- М.: Мир, 1987. – 408 с., ил.
2. Справочник химика. Т. 3. М.: Химия, 1965.
3. Практикум по неорганической химии: Учебное пособие для студентов высших учебных заведений/ В.А. Алешин, К.М. Дунаева, А.И. Жиров и др., Под ред. Ю.Д.Третьякова – М.: Издательский центр «Академия», 2004.
4. Вест А. Химия твердого тела. Ч. 1,2. — М.: Мир, 1988.
5. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. Учебник для вузов. Перевод с англ. – М.: Химия, 1987.