

Отчёт по десятинедельному практикуму

Синтез шпинелей состава $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{MgCr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$.

Синтез смешанных оксидов состава $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$.

Подготовили студенты I курса

Тишкин А.А.

Анохин Е.О.

Старостин Л.Ю.

Научные руководители

Гаршев А.В.

Жиров А.И.

Брылёв О.А.

Григорьева А.В.

Содержание

Введение.....	3
Литературный обзор	4-5
Эксперименты.....	6-
<i>Синтез шпинелей</i>	6-
I. Механическая гомогенизация (сплавление сульфатов)	6
II. Химическая гомогенизация	6-8
• Карбонатное соосаждение	6-7
• Оксалатное соосаждение	7-8
Анализ полученных веществ с помощью РФА.....	
Выводы	
Благодарности.....	
Список использованной литературы.....	

Введение

Основной целью нашей работы было приобретение навыка работы с оборудованием лаборатории, реактивами и обучение работе с ресурсами обработки полученных после результатов, например: WinXPow. Выполняя работу, нами были синтезированы различные шпинели состава $Mg_{1-x}Ni_xAl_2O_4$, $MgCr_xAl_{2-x}O_4$ и смешанные оксиды $Mg_{1-x}Ni_xO_2$.

Эти вещества были получены тремя разными методами:

- Сплавление сульфатов;
- Карбонатное соосаждение;
- Оксалатное соосаждение.

Все полученные вещества были проанализированы с помощью рентгенофазового анализа сотрудниками лаборатории, и обработаны нами.

Литературный обзор

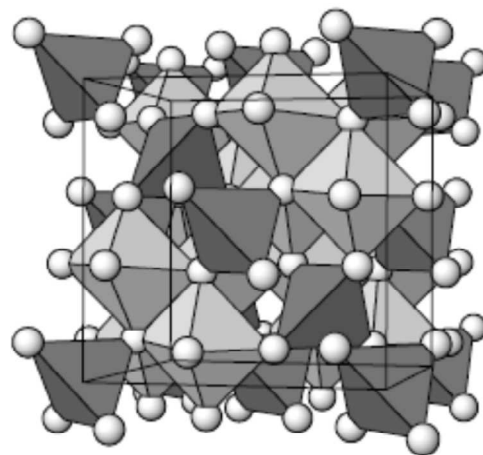
Все полученные нами шпинели являются твёрдыми растворами. Твёрдые растворы - фазы переменного состава, в которых атомы различных элементов расположены в общей кристаллической решётке. Способность образовывать твёрдые растворы свойственна всем кристаллическим твёрдым телам. В большинстве случаев она ограничена достаточно узкими пределами концентраций.

Все соединения являются шпинелями. Шпинели образуют большой класс соединений, чьи кристаллические структуры родственны минералу $MgAl_2O_4$, который также называют классической или благородной шпинелью. Общая формула - XY_2O_4 . Элементарная ячейка кристалла состоит из восьми октантов, в которых чередуются тетраэдры XO_4 и Y_4O_4 . Атомы кислорода образуют кубическую гранецентрированную решётку. Атомы X занимают тетраэдрические позиции, Y – октаэдрические.

В качестве примера рассмотрим кристаллическую решётку $MgAl_2O_4$. 32 атома кислорода при плотнейшей шаровой упаковке образуют 32 тетраэдрические и 64 октаэдрические пустоты. Восемь первых в свободном порядке заполняются атомами магния. 16 октаэдров свободно заполняются атомами алюминия.

Не все соединения подобного типа обладают нормальной структурой, в которой атомы X занимают тетраэдрические позиции, а Y – октаэдрические. Вместо этого они образуют структуру обращённой шпинели, в которой половина атомов Y занимает тетраэдры, а вторая половина вместе с атомами X распределены по октаэдрам. Причём заселённость октаэдрических позиций может быть случайной или упорядоченной. Подобные шпинели называются обращёнными.

Рассматриваемые в нашей работе шпинели представляют собой бесцветную матрицу, в которую вводятся добавки окрашенных ионов, так называемые *хромофоры* (источники окраски). Окраска твёрдых растворов зависит от содержания и типа элемента-хромофора (обуславливающего окраску – Ni, Cr), т.е. от состава вещества. Изменяя состав, можно регулировать окраску материала. Следует отметить, что не всегда шпинели образуют друг с другом твердые растворы в любых соотношениях, и при некоторых составах вместо них могут получаться смеси совсем других оксидов.



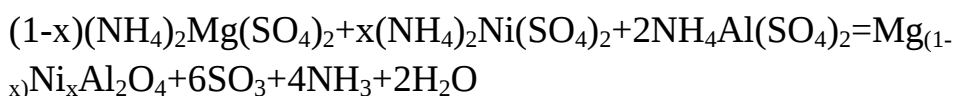
Эксперименты

Синтез шпинелей

Метод механической гомогенизации: за время работы в практикуме нами были синтезированы шесть шпинелей методом сплавления двойных сульфатов (квасцов и шёнитов), в которых матрица благородной шпинели была допирована различными количествами ионов никеля (или хрома).

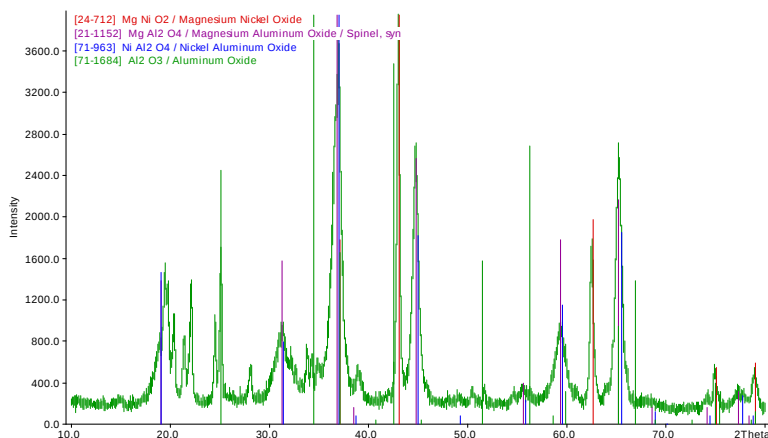
Сначала проводится расчёт необходимых количеств магнийаммонийного и никельаммонийного шёнита, алюмоаммонийных и хромаммонийных квасцов. Потом каждая полученная смесь тщательно перетирается в ступке, и обжигается на обычной горелке до состояния «зефирины», чтобы удалить кристаллизационную воду. Действительно, по изменению массы получается, что вся вода из шёнитов и квасцов испаряется (а если оставить «зефирину» на неделю, то она возвращается назад из воздуха).

Далее, каждая «зефирина» снова перетирается в ступке, и уже новый порошок обжигается на воздуходувной горелке для удаления остатков воды, аммиака и оксида серы (VI). Вот общее уравнение этой реакции для случая с никельзамещённой шпинелью:

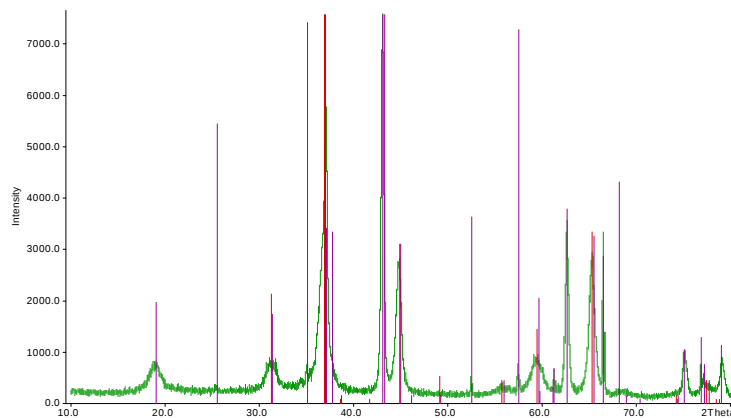


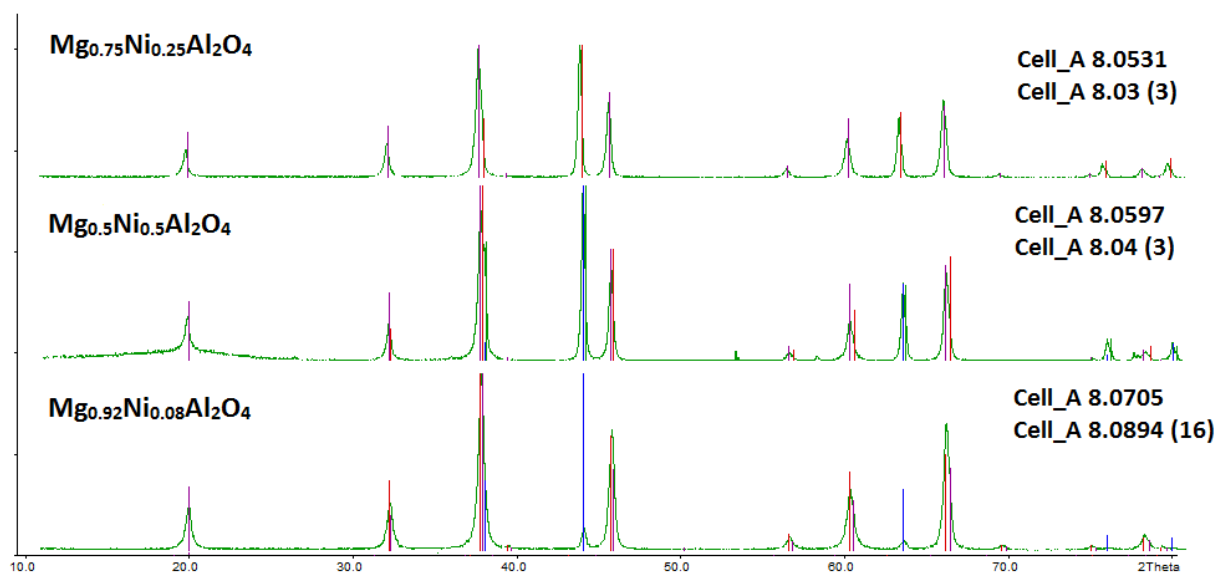
Но естественно, что не все примеси улетучиваются в ходе этого обжига, и шпинель нормально закристаллизовалась. Поэтому полученные образцы отправляются в печь для отжига на 900⁰C и на 1200⁰C. Так были получены шпинели, с массовой долей никеля 8, 25 и 50%, а хрома 25, 50 и 75%. Отожжённые образцы были проанализированы с помощью РФА, и все 12 графиков были обработаны нами с помощью WinXPow.

$\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_2\text{O}_4 - 900^\circ\text{C}$

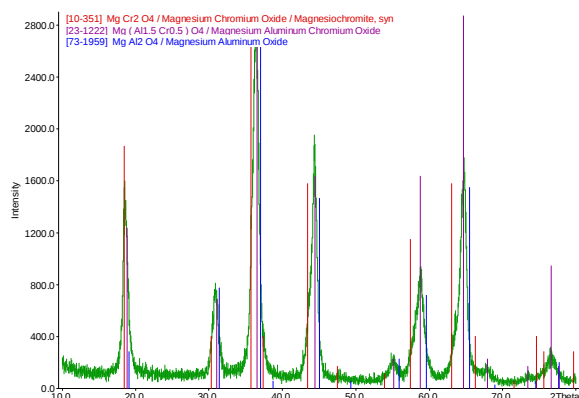


$\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4 - 900^\circ\text{C}$

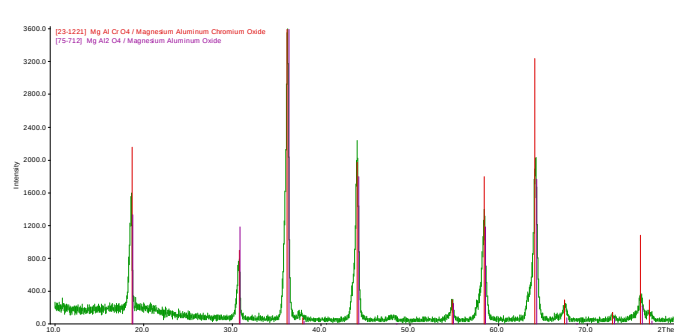




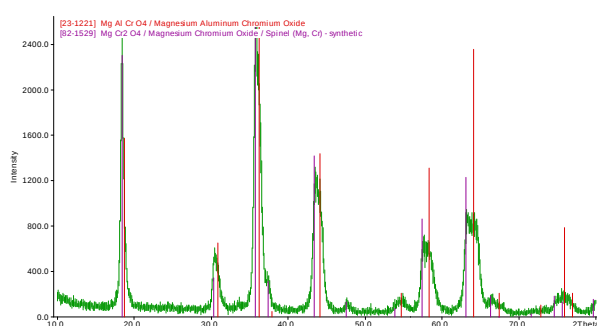
Сводная таблица для магний-никель алюминиевой шпинели (отжиг 1200)



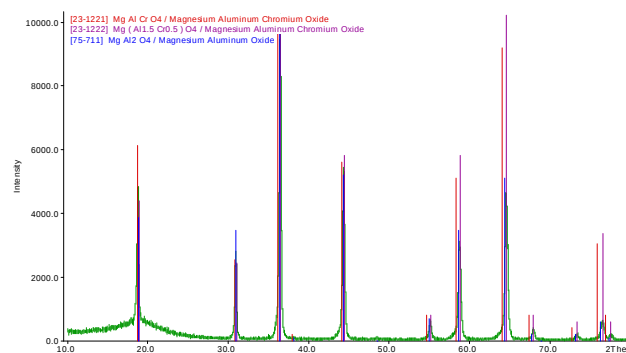
$\text{NiCr}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4 - 900^\circ\text{C}$



$\text{NiCr}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4 - 1200^\circ\text{C}$



$\text{NiCr}_1\text{Al}_1\text{O}_4 - 900^\circ\text{C}$



$\text{NiCr}_1\text{Al}_1\text{O}_4 - 1200^\circ\text{C}$

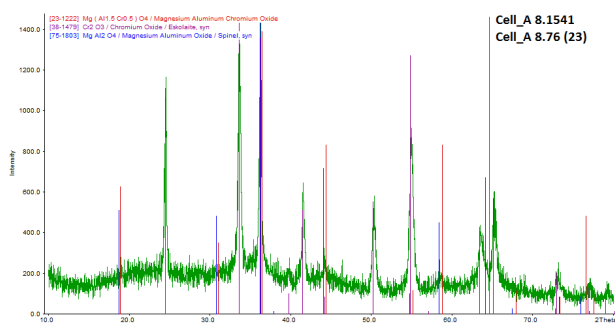
Вывод:

Из результатов рентгенофазного анализа видно, что температуры отжига в 900 градусов недостаточно для образования однофазной системы.

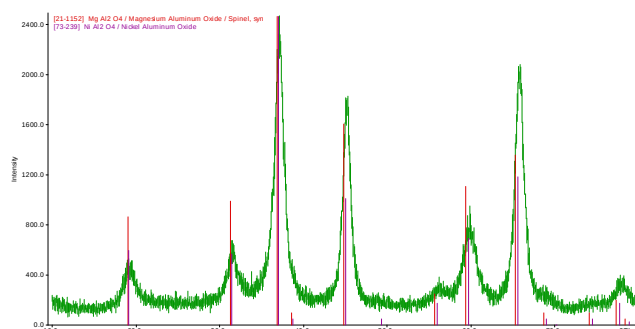
Метод химической гомогенизации:

➤ С помощью метода карбонатного соосаждения нами были синтезированы четыре шпинели различного состава. Аналогично первому методу, сначала отмеряются точные навески необходимых веществ, они перетираются до состояния однородной смеси. В то же время на горелке кипятится вода в стакане объёмом около 800-900 мл. Стакан с водой, доведённой до кипения, ставится на магнитную мешалку. При постоянном перемешивании в стакан небольшими порциями всыпается смесь. Вода начинает моментально пениться из-за выделения газа. После стакан (голубовато-зелёного цвета, в зависимости от внесённой смеси) некоторое время стоит спокойно, до осаждения хлопьев («сопелька»). Далее аккуратно сливается вода и снова доливается при перемешивании. Это делается для того, чтобы удалить остаток сульфатов (поэтому каждый раз проводится реакция с хлоридом бария на сульфат-ион) и чтобы привести pH раствора до нейтрального. После нескольких таких повторений проводится фильтрование на стеклянной воронке через бумажный фильтр. Полученное вещество оставляется высыхать на продолжительное время, потом сушится в шкафу при достаточно небольшой температуре. Далее вещество снова отправляется в печь на 900⁰С и на 1200⁰С, а после отжига снова на РФА. Так нами после обработки этих результатов были получены и проанализированы 8 различных графиков РФА.

Отжиг на девятистах градусах Цельсия не дал ожидаемых результатов:

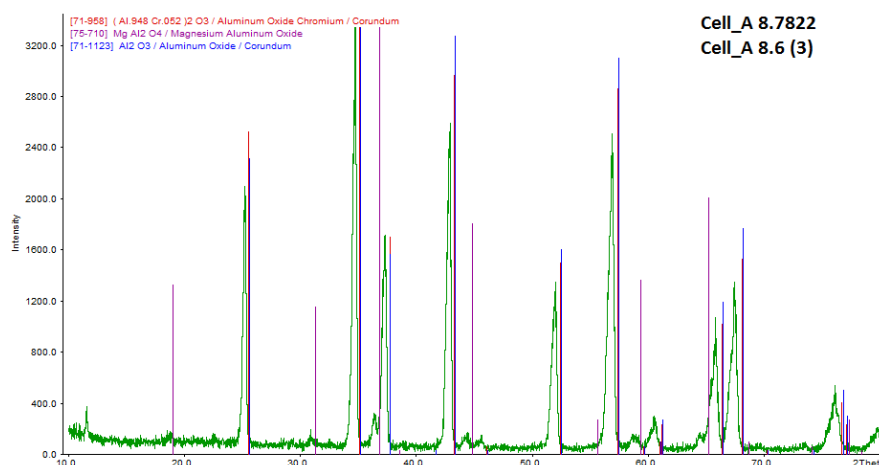


Шпинель, замещенная хромом 1:1



Шпинель, замещенная никелем 1:1

Отжиг же на 1200 градусах показал гораздо лучший результат:

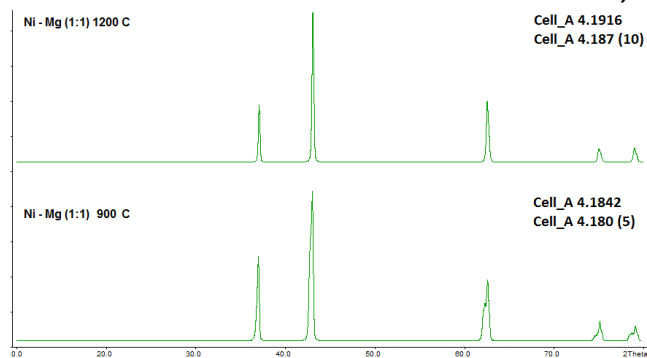


Шпинель, замещенная хромом на 20%

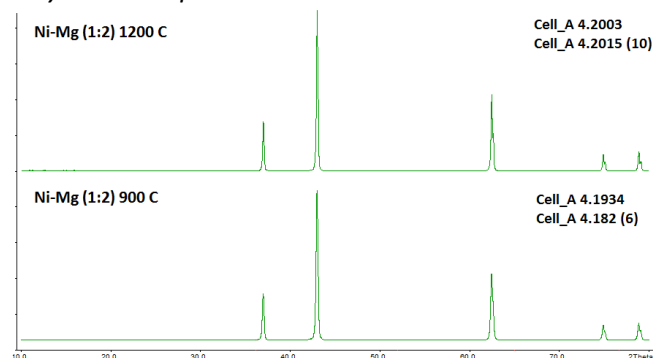
Вывод аналогичен предыдущему:

Из результатов рентгенофазного анализа видно, что температуры отжига в 900°C недостаточно для образования однофазной системы, а температуры 1200°C уже хватает для полной кристаллизации однофазной системы.

➤ При обжиге оксалатов никеля и магния нами были получены два смешанных оксида: MgNiO_2 и $\text{Mg}_2\text{Ni}_1\text{O}_3$, причём было использовано как и соосаждение, так и отдельное осаждение и последующее смешивание оксалатов. При отдельном осаждении были приготовлены растворы хлорида магния, сульфата никеля и два раствора оксалата аммония, отдельно при смешении горячих растворов и последующем охлаждении и фильтровании на стеклянном фильтре были получены оксалаты никеля и магния. Оксалаты перетираются и прокаливаются на газовой горелке; сначала смесь желтеет, затем «закипает» (выделяется газ), потом чернеет. Полученный чёрный порошок разделили и отдали в печь на отжиг при 900 и 1200°C. При соосаждении готовится один раствор оксалата аммония, в него вливаются горячие растворы сульфата никеля и хлорида магния, раствор охлаждается, осадок отфильтровывается, дальнейшие операции такие же, как и при отдельном осаждении. Все образцы были отданы на РФА, результаты обработаны с помощью программы WinXPow.



NiMgO_2



NiMg_2O_3

Из данных рентгенофазного анализа для смешанных оксидов видно, что полученный продукт полностью соответствует ожиданиям. В данном случае даже отжиг при 900°C дает однофазную систему.

Пожелания и благодарности.

Пожелания.

- Для вашей безопасности помните, что все горячие треноги, тигли и пробирки выглядят абсолютно точно так же, как и холодные. Не прикасайтесь к ним, если не уверены, что они холодные.
- Внимательно заполняйте свой рабочий журнал, он очень пригодится вам, когда вы будете готовиться к защите своей работы в последнюю ночь перед ней.
- Необходимо начинать работать с первого дня и правильно распределять время, потому что иначе потом вся работа будет делаться второпях, и возможно будут допущены ошибки.
- Обязательно попробуйте исследовать замещённые шпинели, с самыми разными количествами допирующего металла и, собственно, с разными металлами.

Благодарности.

Мы очень благодарны А.В.Гаршеву, А. И. Жирову и О. А. Брылёву, А.В.Григорьевой за помощь в наших исследованиях, ценные советы на каждом этапе работы, Дорофеева Сергея Геннадьевича за проведение отжига веществ в печи, а также всех сотрудников практикума.

Список используемой литературы:

1. Практикум по неорганической химии (под руководством Третьякова Ю.Д.). Издательский центр «Академия», 2004.
2. Справочник химика. Т.3. М.: Химия, 1965.
3. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия, Т.2. М.: Мир, Москва, 1969.
4. Д. О. Чаркин, А. И. Баранов, П. С. Бердоносов. Методическая разработка к практикуму «Начала химического эксперимента».Москва. 2006.
5. Ю.Д.Третьяков, В.И.Путляев «Введение в химию твердофазных материалов», «Наука»,2006г.
6. Вест А. “Химия твердого тела”, 1988г.
7. Отчеты студентов I курса ФНМ по десятинедельному практикуму.