

Отчёт по десятинедельному практикуму
Синтез и исследование шпинели состава
 $\text{Mg}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Al}_2\text{O}_4$, системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$, $\text{Mg}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}$ и рубина
 $(\text{Cr}_x\text{Al}_{(2-x)})_2\text{O}_3$

Выполнили: студенты 1 курса

Тастекова Элина

Рулев Алексей

Научные руководители:

Жиров Александр Иванович

Брылев Олег Александрович

Гаршев Алексей Викторович

Григорьева Анастасия Вадимовна

2012

Содержание:

I. Цель	2
II. Задачи	2
III. Литературный обзор	2
IV. Практическая часть	4
V. Выводы	13
VI. Заключение	19

I Цель:

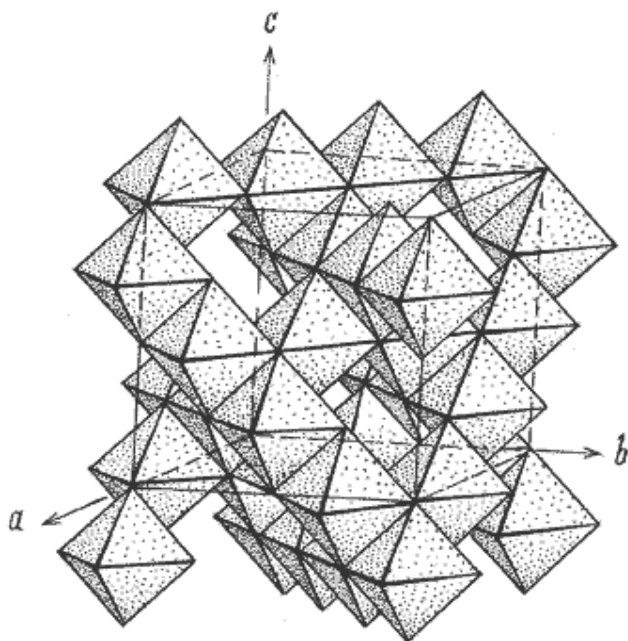
Получение благородной шпинели с замещенным атомом Mg состава $Mg_{1-x}Ni_xAl_2O_4$, а так же получение твердых растворов оксидов состава $(Cr_xAl_{1-x})_2O_3$, $Mg_xCo_{1-x}O$ и $Ni_xAl_{2-x}O_4$ с различными количественными соотношениями заместителей, а так же анализ их свойств.

II Задачи:

1. Изучить структуру и свойства шпинели и твердых растворов оксидов указанных составов;
2. Синтезировать твердые растворы указанного состава
3. Рассмотреть изменение цвета в зависимости от количественного соотношения компонентов твердых растворов
4. По результатам рентгенофазового анализа определить фазовый состав полученного вещества, определить наличие твердых растворов
5. Определить, насколько изменился параметр ячейки в зависимости от количественного состава смеси по результатам РФА
6. Исследовать чистоту полученных соединений
7. Приобрести необходимые навыки работы в лаборатории

III Литературный обзор

Шпинели и родственные соединения



Шпинели (нем. Spinell), шпинелиды, группа минералов класса сложных оксидов с общей формулой AB_2O_4 или $A(B)O_4$, где A —Mg, Zn, Mn, Fe^{2+} , Co, Ni; B —Al, Fe^{3+} , Cr, Mn, Ti^{4+} , V^{3+} . Ш. представляют собой системы твёрдых растворов с широко развитым изоморфизмом катионов A и B . В зависимости от преобладания катиона B различают: алюмошпинели [шпинель $MgAl_2O_4$, герцинит $FeAl_2O_4$, галаксит (Mn, Fe) Al_2O_4 , ганит $ZnFe_2O_4$], ферришпинели (магнезиоферрит $MgAl_2O_4$, магнетит, якобит $MnFe_2O_4$, франклинит $ZnFe_2O_4$,

треворит), хромшпинелиды, титаношпинели (ульвешпинель, магнезиальный аналог ульвешпинели MgTiO_4 и др.) и ванадишпинели (кульсонит FeV_2O_4). 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 Ш. 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 Ш. Нормальная структура свойственна MgAl_2O_4 , ZnFe_2O_4 , FeAl_2O_4 , $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{Al}_2\text{O}_4$ и др. Обращенная структура характерна для FeFe_2O_4 , MgFe_2O_4 , Fe_2TiO_4 и др. Известно большое число минералов с промежуточным типом структуры. К структурному типу Ш. относятся структуры некоторых сульфидов состава RX_2S_4 , где R^{2+} — Co, Ni, Fe, Cu, а X^{3+} — Co, Ni, Cr. Искажённую структуру Ш. имеет маггемит ($\text{g-Fe}_2\text{O}_3$).

Для всех минералов характерны высокая твердость (5—8 по минералогической шкале), химическая и термическая устойчивость. Ш. — основные носители магнитных свойств горных пород. Плотность, отражательная способность, твёрдость, параметр элементарной ячейки, магнитные и электрические свойства существенно зависят от состава и характера распределения катионов и заметно колеблются в пределах каждой группы. Для Ш. характерны высокотемпературные условия образования; к выветриванию устойчивы, сохраняются в россыпях. Многие Ш. — важные руды хрома, железа, марганца, титана, цинка; применяются при производстве керамики, огнеупоров, термоустойчивых красок.

Закон Вегарда — аппроксимированное эмпирическое правило, которое гласит, что существует линейная зависимость при постоянной температуре между свойствами кристаллической решётки сплава и концентрацией отдельных его элементов. Согласно закону Вегарда, в нашей работе с изменением концентраций элементов в шпинелях и твердых растворах мы должны получить линейную зависимость параметра решетки от концентрации

IV Практическая часть

Синтез $Mg_xNi_{(1-x)}Al_2O_4$

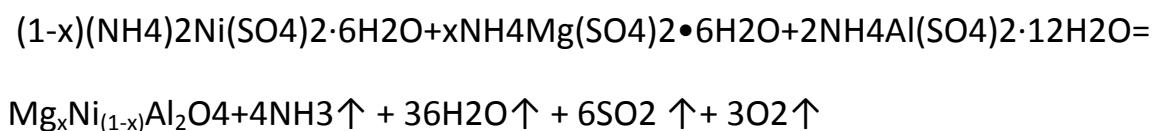


Шпинель была синтезирована механическим способом, основанным на том, что прекурсоры при нагревании разлагаются до оксидов. Прекурсоры, взятые со стехиометрическими коэффициентами, были перетерты в ступке для достижения лучшей гомогенизации. Затем смесь подверглась термической обработке сначала на обычной горелке, потом на воздушной горелке, а следующим этапом стала печь. Смесь прокаливалась под тягой в фарфоровом тигле на обычной горелке до полного прекращения выделения белого дыма. При нагревании смесь плавилась, так как в прекурсорах содержалось много воды. При этом смесь меняла свой цвет, из белого превращаясь в зеленый, а потом в желтый цвет. После прекращения выделения белого дыма смесь охлаждали и перетирали в ступке. После взвешивания масса уменьшилась, так как ушла вся кристаллизационная вода, полностью разложился сульфат аммония и начали разлагаться сульфаты металлов.

Для дальнейшего разложения сульфатов понадобилась воздушная горелка. Смесь нагревали в алундовом тигле до полного прекращения выделения газов. После прогревания смесь опять перетирали для лучшей гомогенизации.

После прогрева на воздушной горелке смесь в алундовом тигле отправили в печь на 900 градусов, а потом на 1200.

Уравнения синтеза:



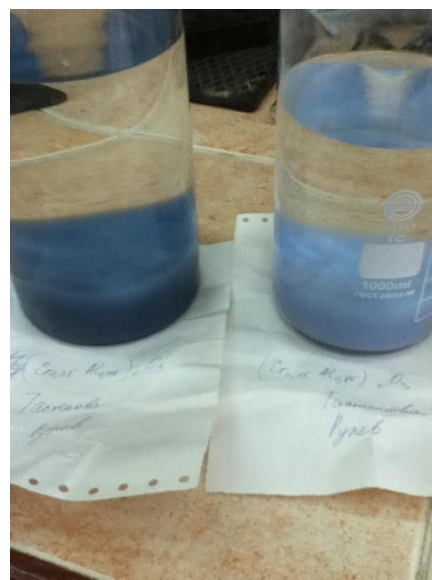
Химические способы синтеза:

Соосаждение с гидрокарбонатом натрия.

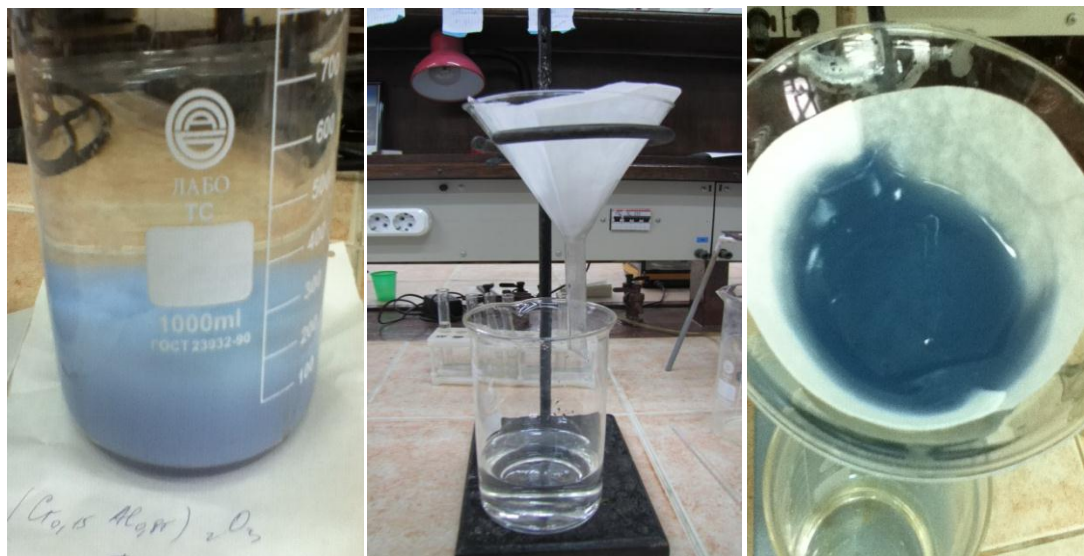
Смесь прекурсоров перетерли, смешали с содой, взятой в избытке на 20-25 процентов для создания кислой среды. В кипящую воду на магнитной мешалке порциями всыпать смесь прекурсоров с гидрокарбонатом натрия. При охлаждении стакана выпадают голубые хлопья гидроксидов. После осаждения хлопьев нужно промыть (декантировать) горячей дистиллированной водой до полного удаления карбонат- и сульфат-ионов из раствора. Наличие анионов проверяли качественной реакцией



на карбонат- и сульфат-анионы при помощи хлорида или нитрата бария, при этом раствор мутнел и выпадал белый осадок. Когда

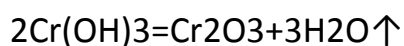
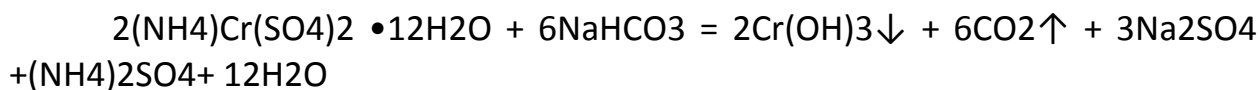
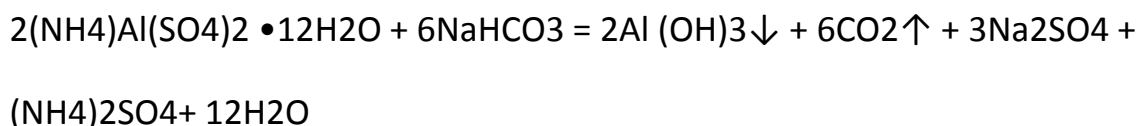


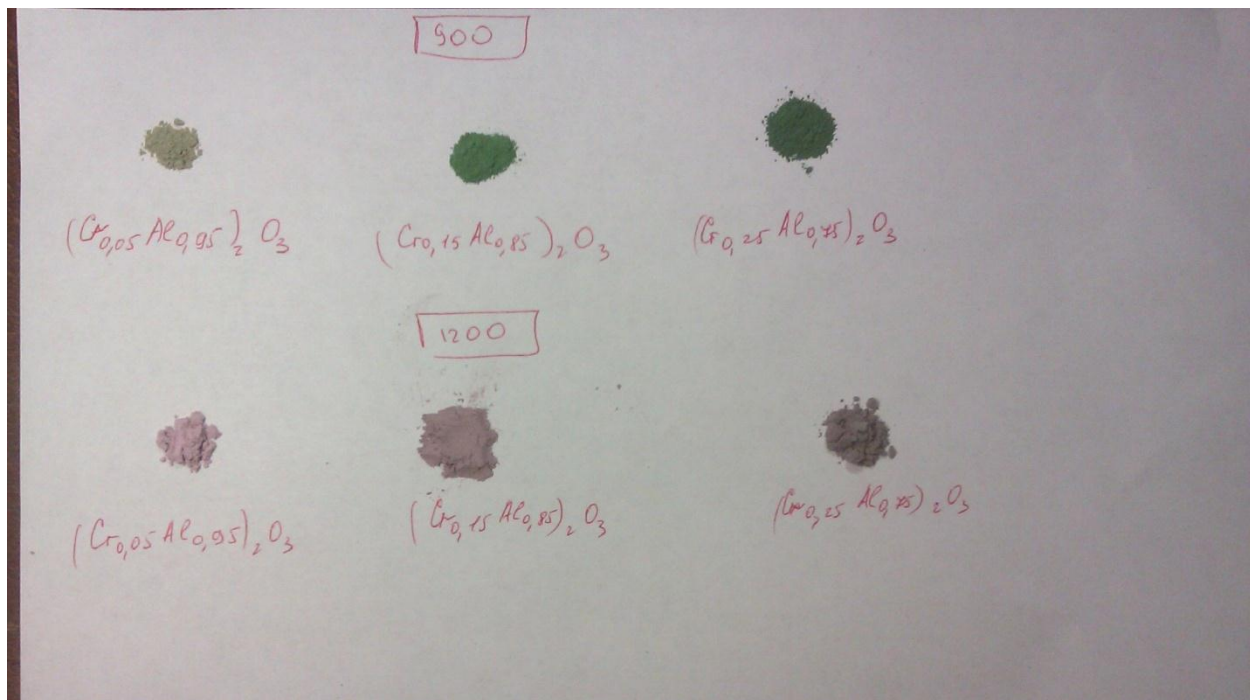
помутнение перестало происходить, то раствор над осадком гидроксидов сливали, остаток фильтровали на бумажном фильтре. После этого фильтровальную бумагу с осадком клали в сушильный шкаф до высыхания. Высохший осадок перетирали в ступке, взвешивали и прокаливали в фарфоровом тигле на горелке до прекращения изменения цвета с голубого цвета на черный цвет (или темно-коричневый). После этого смесь еще раз перетирали и отправляли на отжиг в печь на 900 и 1200 градусов. Полученные образцы были отправлены на рентгенофазовый анализ. Результаты были в дальнейшем обработаны.



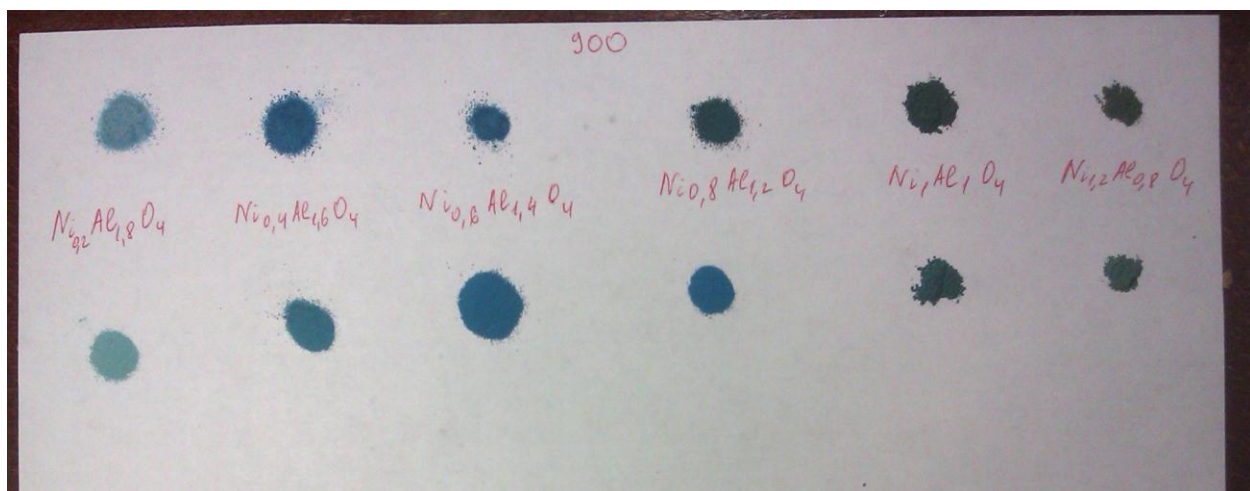
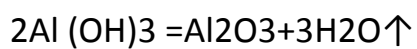
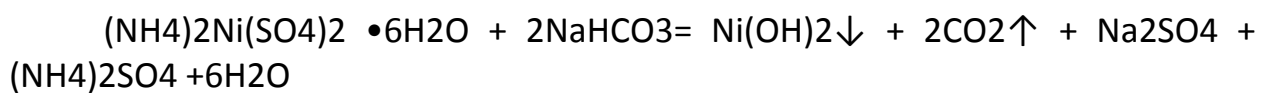
Уравнения реакций:

Синтез рубина $(\text{Cr}_x\text{Al}_{(2-x)})_2\text{O}_3$





Синтез системы Al_2O_3 -NiO:



Соосаждение с оксалатом аммония.

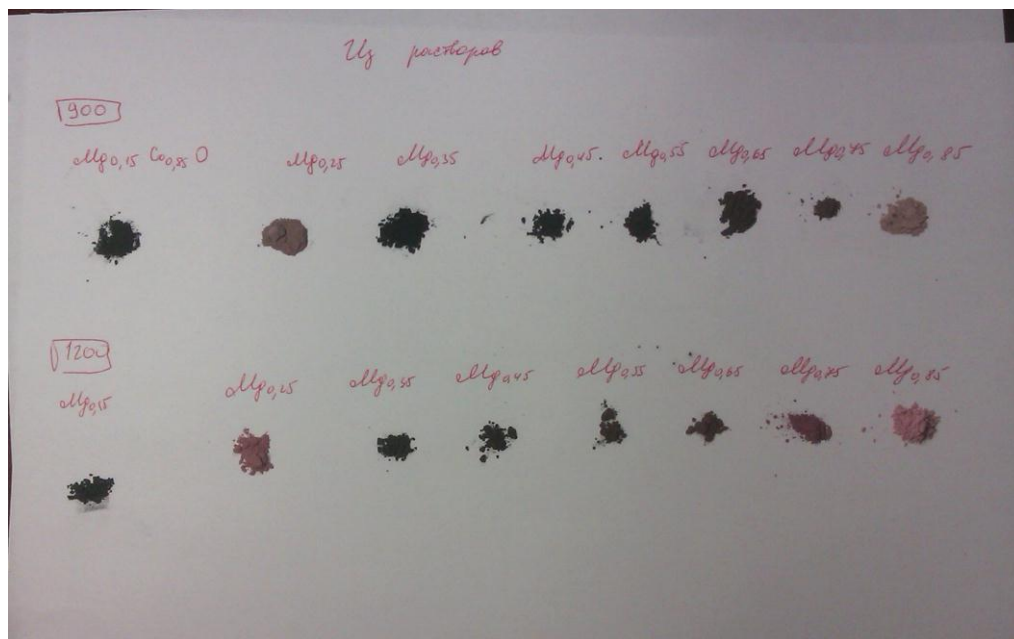
Получение системы $\text{Mg}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}$:

При получении данной системы мы пользовались двумя способами: осаждение системы из растворов оксалатов и получение прекурсоров (оксалат магния и кобальта), а затем их прокаливание на горелке.



Рассмотрим первый способ. Для этого нужно сделать насыщенные растворы шенитов магния и кобальта, взятых стехиометрически, и оксалат аммония. Горячие насыщенные растворы слить, сразу заметно выпадение осадка оксалатов магния и кобальта. Осадок отфильтровать на стеклянном фильтре, сначала промывая его дистиллированной водой, а затем небольшим количеством спирта. Высушенный осадок переносили в фарфоровый тигель и прокаливали до прекращения выделения газа и изменения цвета. Из

фарфорового тигля смесь переносили в алундовый тигель и ставили в печь на 900 и 1200 градусов.

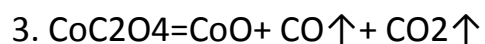
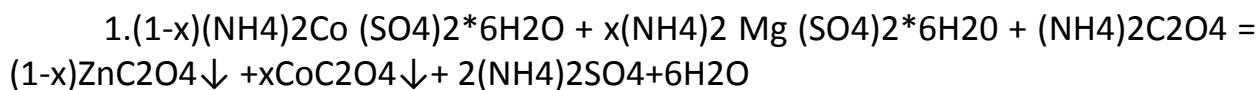




Второй способ. Нужно получить отдельно оксалат магния и отдельно оксалат кобальта. А потом навесить нужное количество оксалатов и также прокалить на горелке и далее в печи на 900 и 1200. Так образцы получались намного чище, и цвет был более выражен. Заметьте изменение цвета после сливания растворов оксалатов на фотографиях, представленных ниже.



Уравнения реакций:





Результаты:

Синтез $Mg_xNi_{(1-x)}Al_2O_4$

X	Способ гомогенизации	$m_{\text{теор}}$, г	$m_{\text{прак}}$ т, г	Вы- ход, %
0,1	сплавле- ние	0,7	0,62	88,5
0,3	сплавле- ние	0,7	0,67 4	96,2 8
0,5	сплавле- ние	0,7	0,67	95,7
0,7	сплавле- ние	0,7	0,66	94,2 8
0,9	сплавле- ние	0,7	0,68 8	98,2 8

Синтез $(Cr_xAl_{(2-x)})_2O_3$

X	Способ гомогенизации	$m_{\text{теор}}$, г	$m_{\text{прак}}$ т, г	Вы- ход, %
0,05	соосажд.	0,5	0,48	96

	с NaHCO_3			
0,15	соосажд. с NaHCO_3	0,5	0,49	98
0,25	соосажд. с NaHCO_3	0,5	0,47 8	95,6

Синтез $\text{Mg}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}$

X	Способ гомогенизации	$m_{\text{теор}}$, г	$m_{\text{прак}}$ т, г	Вы- ход, %
0,15	оксалат- ное соосажд., первый способ	0,3	0,25	83
0,25	оксалат- ное соосажд., первый спо- соб*	0,3	0,28	93,3 3
0,35	оксалат- ное соосажд., первый способ	0,3	0,27	90
0,45	оксалат- ное соосажд., первый способ	0,3	0,28	93,3 3
0,55	оксалат- ное соосажд., первый способ	0,3	0,27 6	92
0,65	оксалат- ное соосажд., первый способ	0,3	0,28 8	96
0,75	оксалат- ное соосажд., первый способ	0,3	0,29	96,6 7
0,85	оксалат- ное соосажд., первый способ	0,3	0,28 9	96,3 3

*-создание насыщенного раствора из шенитов

Синтез $\text{Mg}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}$

Х	Способ гомогенизации	$m_{\text{теор}}$, г	$m_{\text{прак}}$ т, г	Вы- ход, %
0,25	оксалат- ное со- осаж.,второй способ*	0,3	0,27	90
0,35	оксалат- ное со- осаж.,второй способ*	0,3	0,28	93,3 3
0,55	оксалат- ное со- осаж.,второй способ*	0,3	0,29	96,7
0,75	оксалат- ное со- осаж.,второй способ*	0,3	0,27 6	92
0,85	оксалат- ное со- осаж.,второй способ*	0,3	0,28 7	95,6 6

* - создание насыщенного раствора оксалата магния и оксалата ко-
бальта, а затем их сливание.

Синтез $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$

Х	Способ гомогенизации	$m_{\text{теор}}$, г	$m_{\text{прак}}$ т, г	Вы- ход, %
0,2	соосаж. с NaHCO_3	0,7	0,67	95,7 1
0,4	соосаж. с NaHCO_3	0,7	0,66 7	96,2
0,6	соосаж. с NaHCO_3	0,7	0,69	98,5 7
0,8	соосаж. с NaHCO_3	0,7	0,68	97,1 4
1,0	соосаж. с NaHCO_3	0,7	0,68 8	98,2 8
1,2	соосаж. с NaHCO_3	0,7	0,67	95,7 14

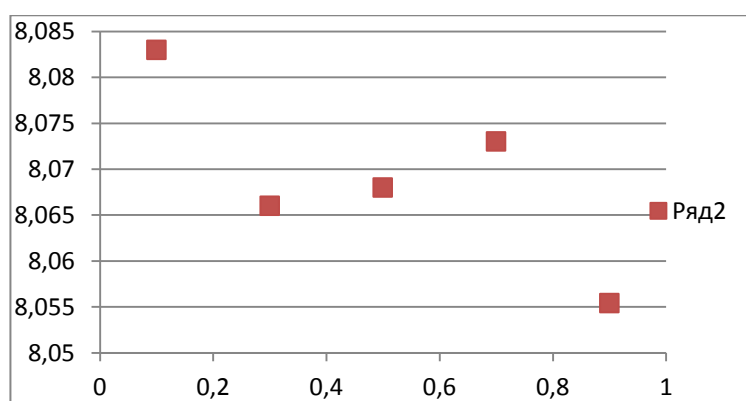
V Выводы:

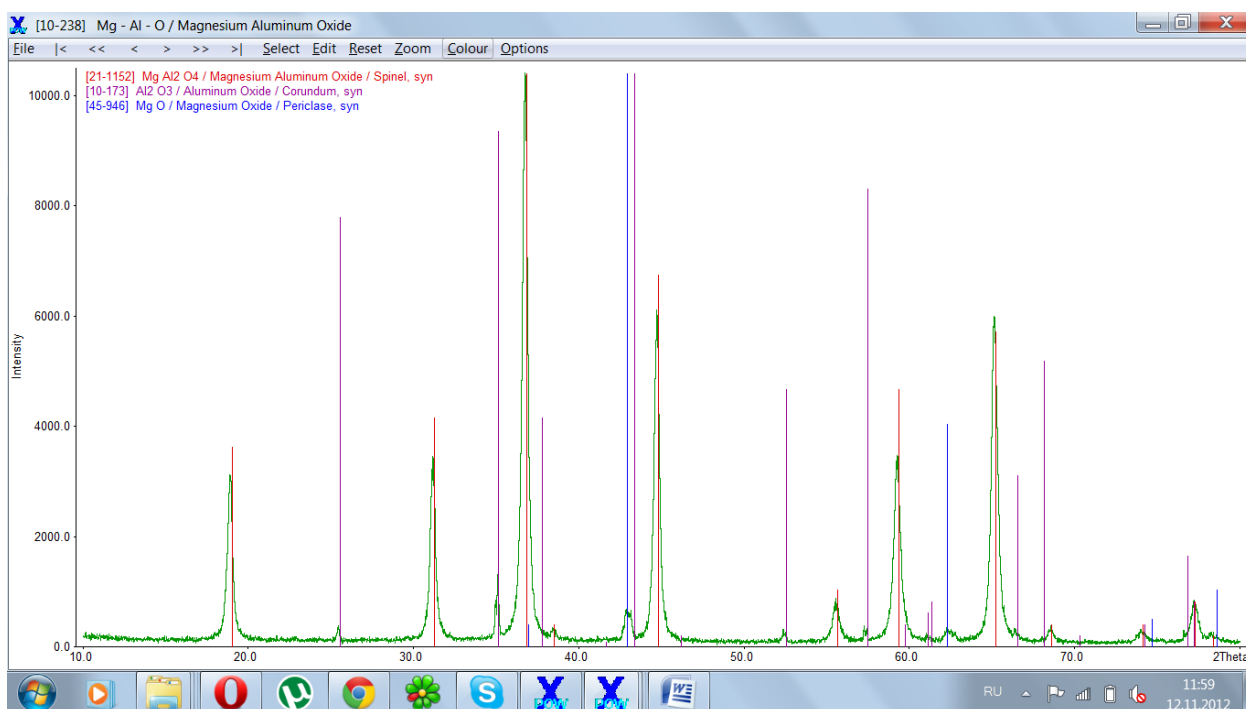
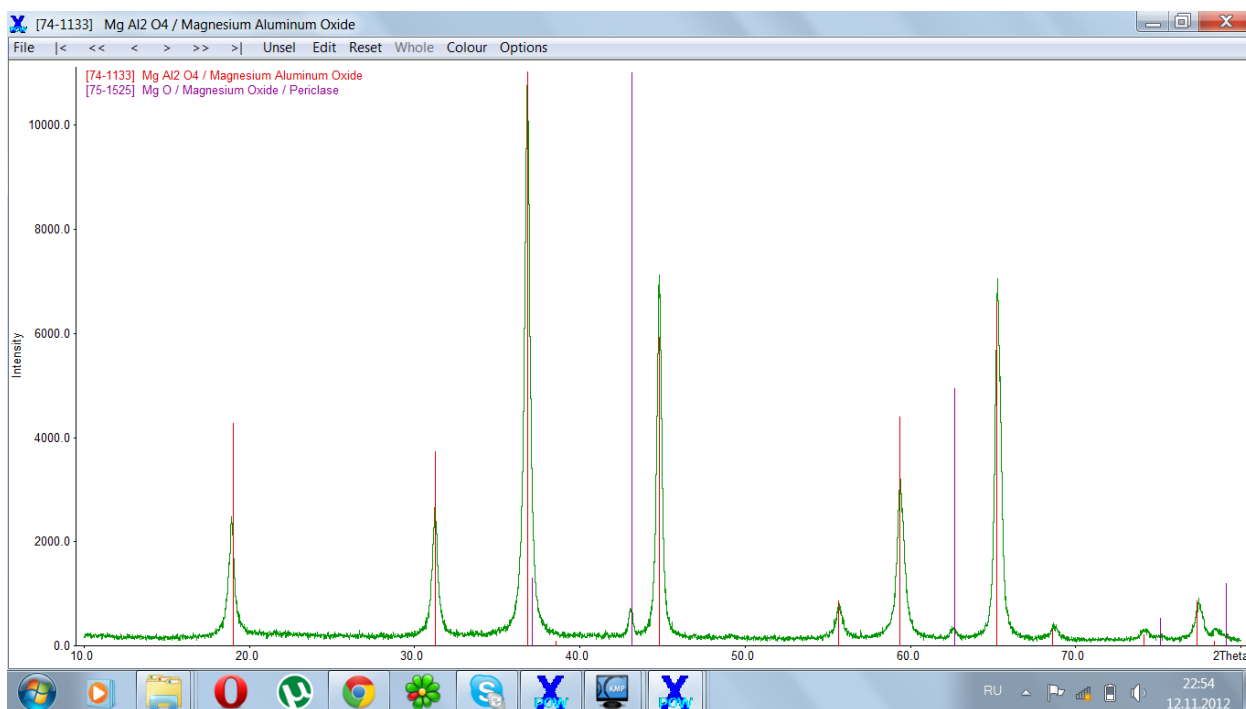
Синтез $\text{Mg}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Al}_2\text{O}_4$

Мы синтезировали благородную шпинель, в которой замещали никель на алюминий. Изначально планировалось замещать никелем магний, никель должен был встать в тетраэдрические пустоты и цвет шпинели должен был получиться желтым. Но так как шпинель получилась голубой, то никель стал в октаэдр и заместил алюминий. Образцы имеют закономерно усиливающуюся интенсивность цвета. По результатам рентгенофазового анализа можно утверждать, что мы получили благородную шпинель практически без примесей. Вот некоторые из рентгенофазовых диаграмм:

На первой диаграмме представлен образец $\text{Mg}_{0,5}\text{Ni}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$, где основные пики принадлежат благородной шпинели MgAl_2O_4 , а также есть примесные пики оксида магния, который скорее всего до конца не вступил в реакцию. Практически такая же диаграмма и у всех остальных образцов, кроме первого $\text{Mg}_{0,1}\text{Ni}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$, у которого помимо пиков благородной шпинели присутствуют также пики оксида магния и оксида алюминия (см. 2 диаграмму ниже).

При помощи программы WinXPow мы рассчитали параметры ячеек нашей шпинели и составили график, где видно, что закон Вегарда выполняет только для образцов с $X=0,3$, $0,5$ и $0,7$. Образцы с $X=0,1$ и $0,9$ скорее всего вышли из области гомогенизации.

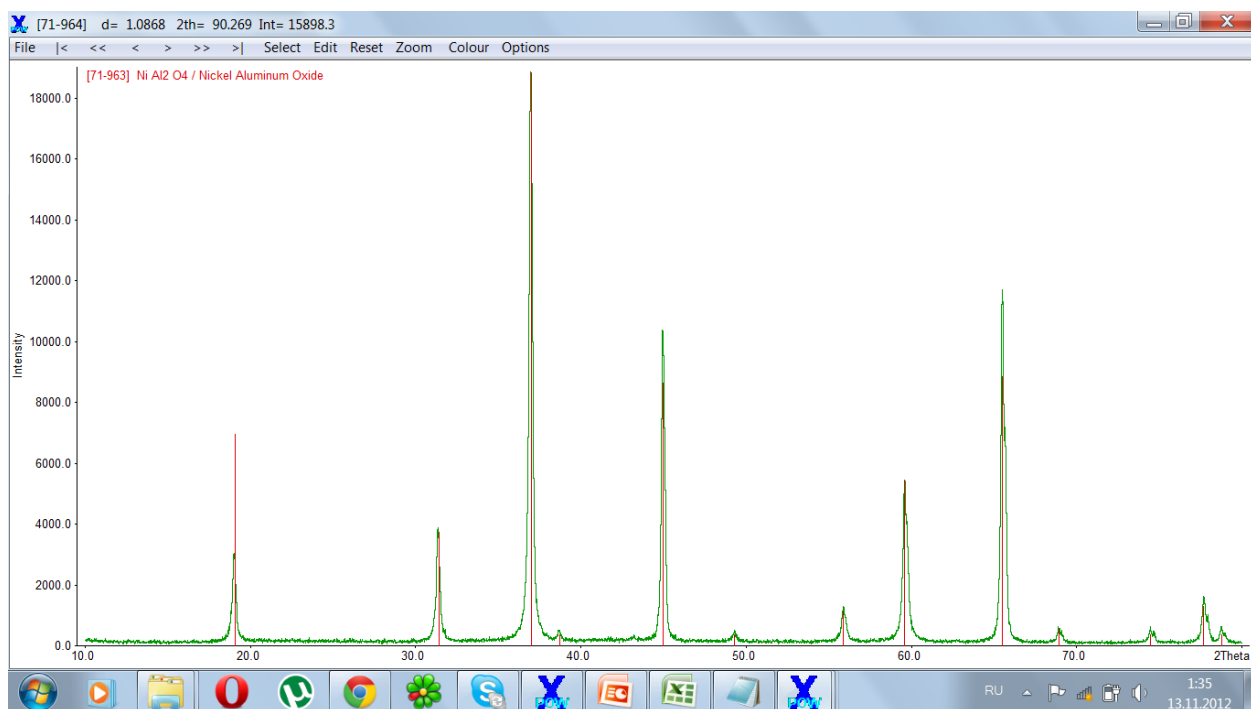




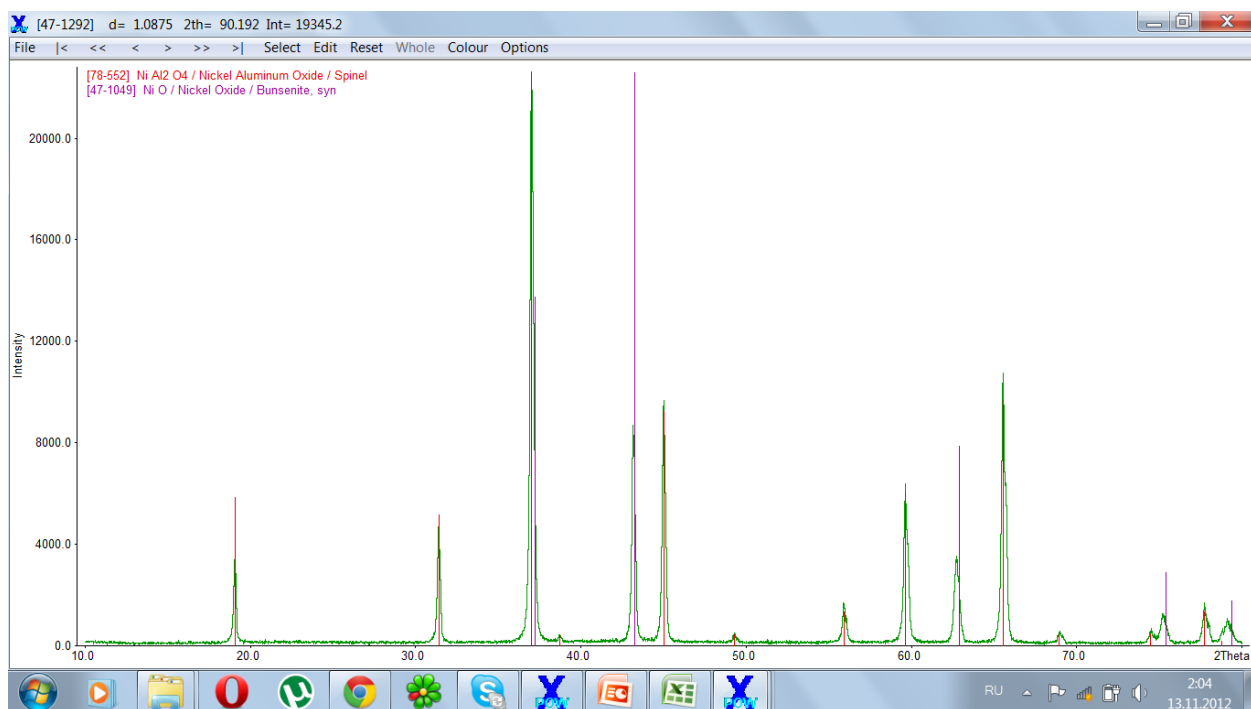
Синтез Al₂O₃-NiO

Мы получили образцы путем карбонатного соосаждения. Образцы имеют закономерно усиливающуюся интенсивность окраски. При помощи рентгенофазового анализа было обнаружено, что во всех образцах присутствует шпинель NiAl₂O₄, а также присутствует оксид алюминия, оксид никеля.

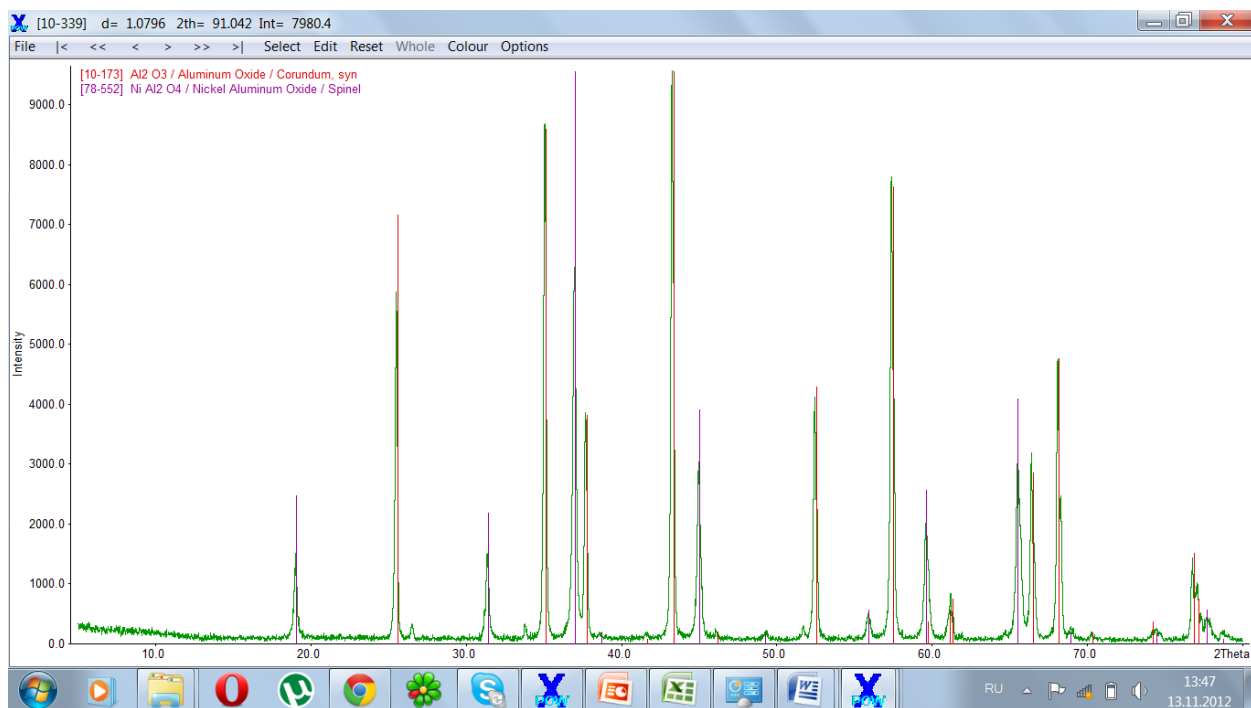
Образец $\text{Ni}_{0,8}\text{Al}_{1,2}\text{O}_4$ получился без примесей, присутствует только фаза шпинели(1 диаграмма):



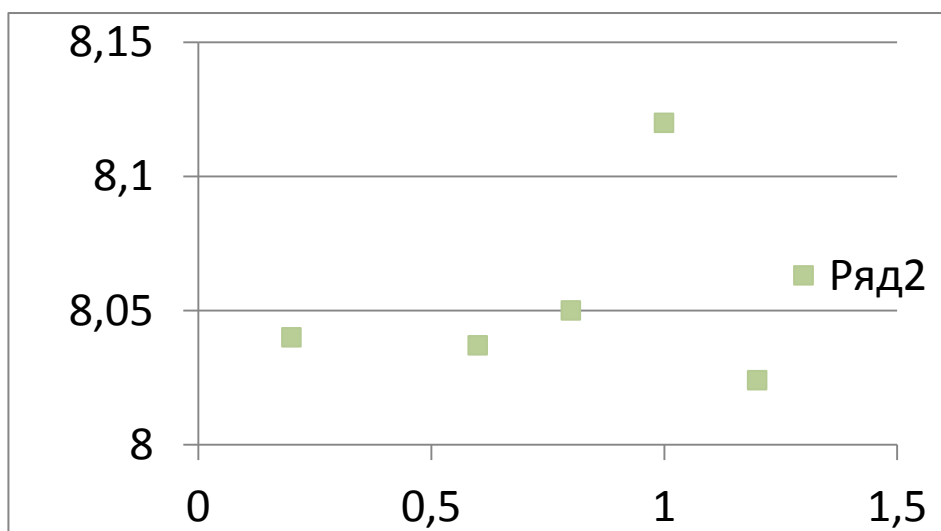
Примесь оксида никеля в образце $\text{Ni}_1\text{Al}_1\text{O}_4$ и $\text{Ni}_{1,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}_4$:



Примесь оксида алюминия в образце $\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{1,8}\text{O}_4$:



Были вычислены параметры ячейки образцов:

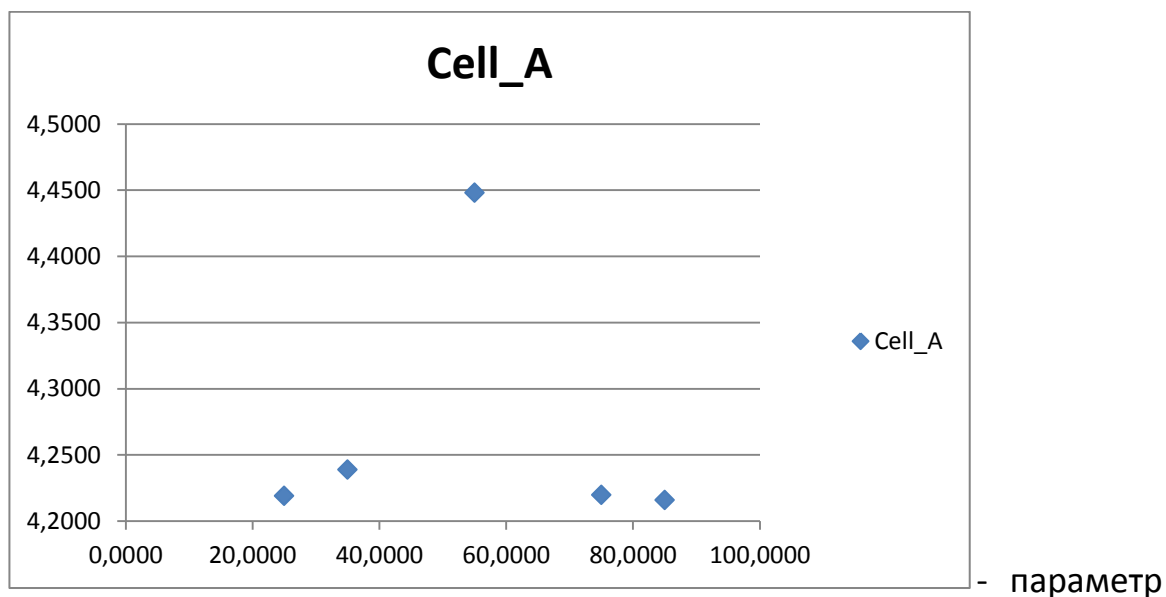


Мы видим, что параметр ячейки от 0,2 до 1 растет, а потом резко падает. Так как параметр ячейки растет с увеличением доли никеля, то выполняется закон Вегарда.

Синтез $\text{Mg}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}$

Синтез веществ этого состава был проведен двумя способами: оксальным соосаждением и спеканием оксалатов магния и кобальта. Видно, что цвет меняется в зависимости от содержания магния от темно-коричневого к бежевому при большом содержании магния. Рентгенофазовый анализ показывает, что полученное вещество имеет структуру оксида магния или кобаль-

та, а расчет параметров ячейки не позволяет говорить о выполнении закона Вегарда:

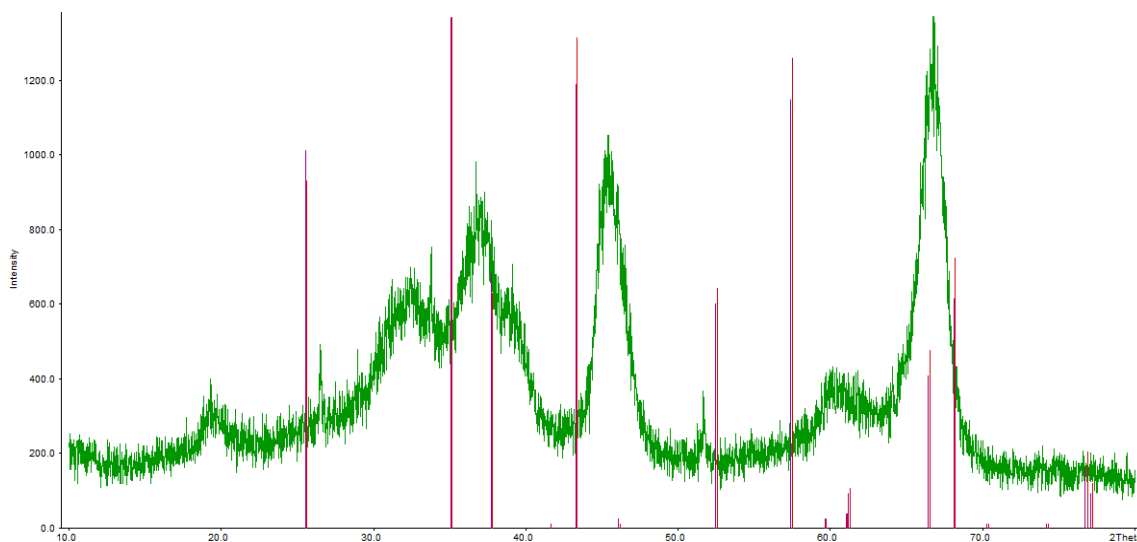


ячейки для веществ, полученных оксалатным соосаждением.

У веществ, полученных спеканием оксалатов, наблюдается такой же разброс параметров ячейки. Это может говорить о том, что магний и кобальт не образуют гомогенных твердых растворов, а остаются в смеси чистых оксидов.

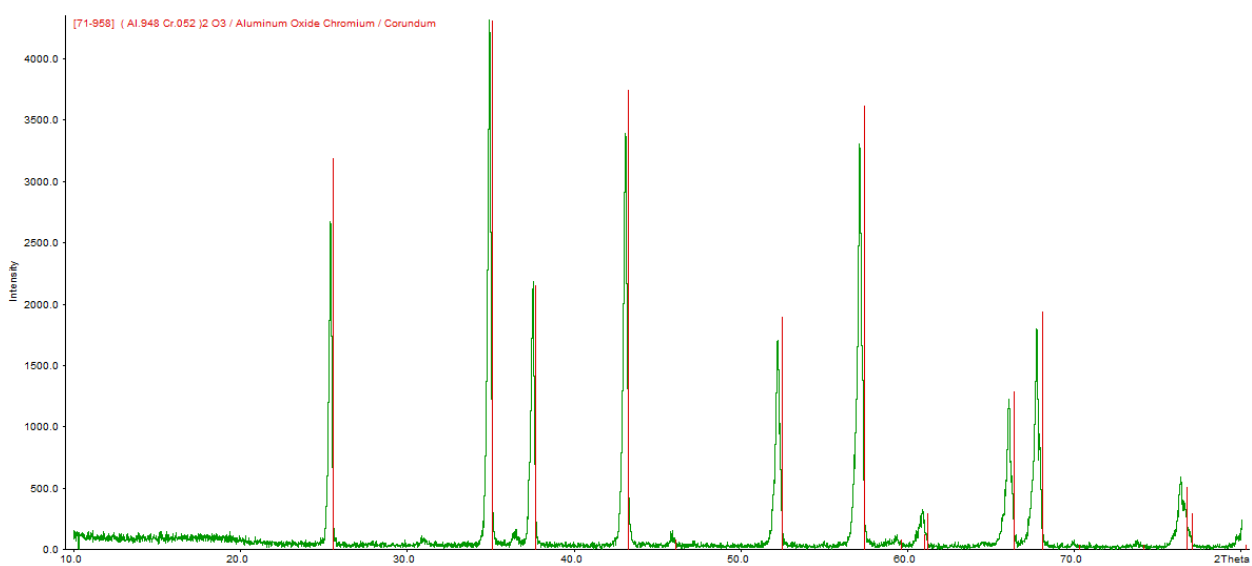
Синтез $(\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x})_2\text{O}_3$

Вещества состава $(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ (состав рубина) были получены путем карбонатного соосаждения. Видно изменение окраски от зеленой к красной в образцах, полученных при обжиге при 900 и 1200 градусах. Рентгенофазовый анализ показывает, что девятисот градусов было недостаточно для окончательного спекания оксидов и появления однофазного твердого раствора:



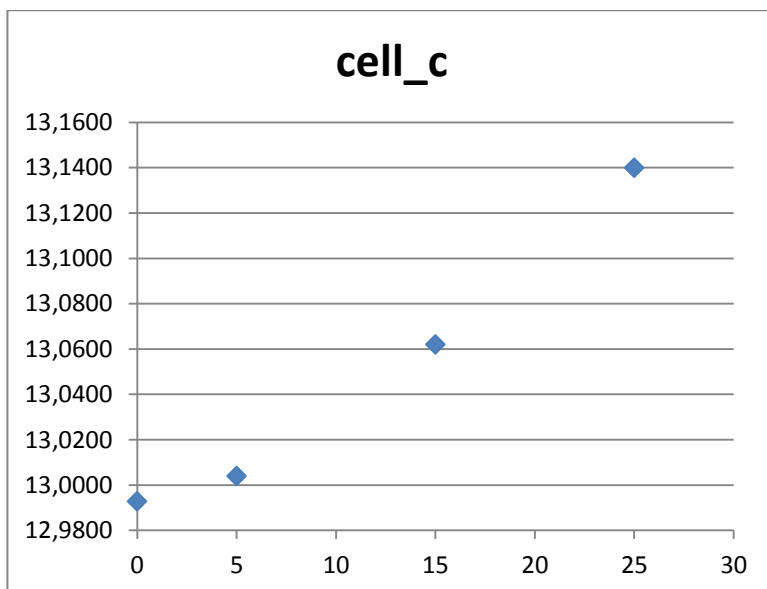
- пики выражены не так четко и не соответствуют структуре корунда, который мы хотели получить

После обжига при 1200 градусах порошок приобретал красноватую окраску. Рентгенофазовый анализ показывает, что это вещество имеет структуру корунда (тригональная сингония).



- все пики соответствуют веществу со структурой корунда.

Расчет параметров ячейки показывает, что закон Вегарда выполняется:



Этот эксперимент показывает, что путем карбонатного соосаждения мы получили достаточно чистое вещество с верными количественными отношениями компонентов.

VI Заключение.

Нами были получены и исследованы шпинели состава $Mg_xNi_{(1-x)}Al_2O_4$, системы Al_2O_3-NiO , $Mg_{(1-x)}Co_xO$ и рубина $(Cr_xAl_{(2-x)})_2O_3$.

Исследована зависимость параметра ячейки от количества допирующего агента.

Мы определили, что самым быстрым и удобным методом получения оксалатов является спекание оксалатов, но он не является самым эффективным.

Самым эффективным методом является метод карбонатного соосаждения, хотя и самым трудоемким.

Мы научились несколькими методами получения шпинелей разного состава и получения различных систем оксидов.

Мы научились обрабатывать результаты рентгенофазового анализа, находить параметр ячейки.

Список литературы

1. Большая советская энциклопедия
2. Практикум по неорганической химии: учеб. Пособие для студ. высш. учеб. Заведений
3. Справочник химика том 3. Никольский Б.П.
4. Химия твердого тела. А. Вест

Благодарности.

Выражаем благодарность нашим преподавателям Жирову Александру Ивановичу, Брылеву Олегу Александровичу, Гаршеву Алексею Викторовичу, Григорьевой Анастасии Вадимовне, Дорофееву Сергею Геннадьевичу работникам практикума.