

Отчёт по десятинедельному практикуму

Синтез и исследование шпинелей состава



Выполнили: студенты 1 курса

Баев Виктор

Тутанцев Андрей

Научные руководители:

Жиров Александр Иванович

Брылёв Олег Александрович

Григорьева Анастасия Вадимовна

Трусов Лев Артёмович

Оглавление

I.Цели и задачи

II.Обзор литературы:

- 1.Шпинели и родственные соединения
- 2.Структура шпинели
- 3.Общие свойства
- 4.План работы

III. Экспериментальная часть:

- 1.Синтез прекурсоров
 - 1.1. Синтез цинкаммонийного шенита
 - 1.2.Синтез хромоаммонийных квасцов
- 2.Синтез шпинелей
 - 2.1. Методы синтеза
 - 2.2. Синтез шпинелей
- 3.РФА

IV.Заключение. Результаты и выводы

V.Список литературы

VI.Благодарности

I.Цели и задачи

Цели:

- получить начальные навыки и опыт, необходимые для последующих практикумов, а так же работ в лабораториях
- научиться работать в коллективе
- научиться обрабатывать результаты рентгенофазового анализа

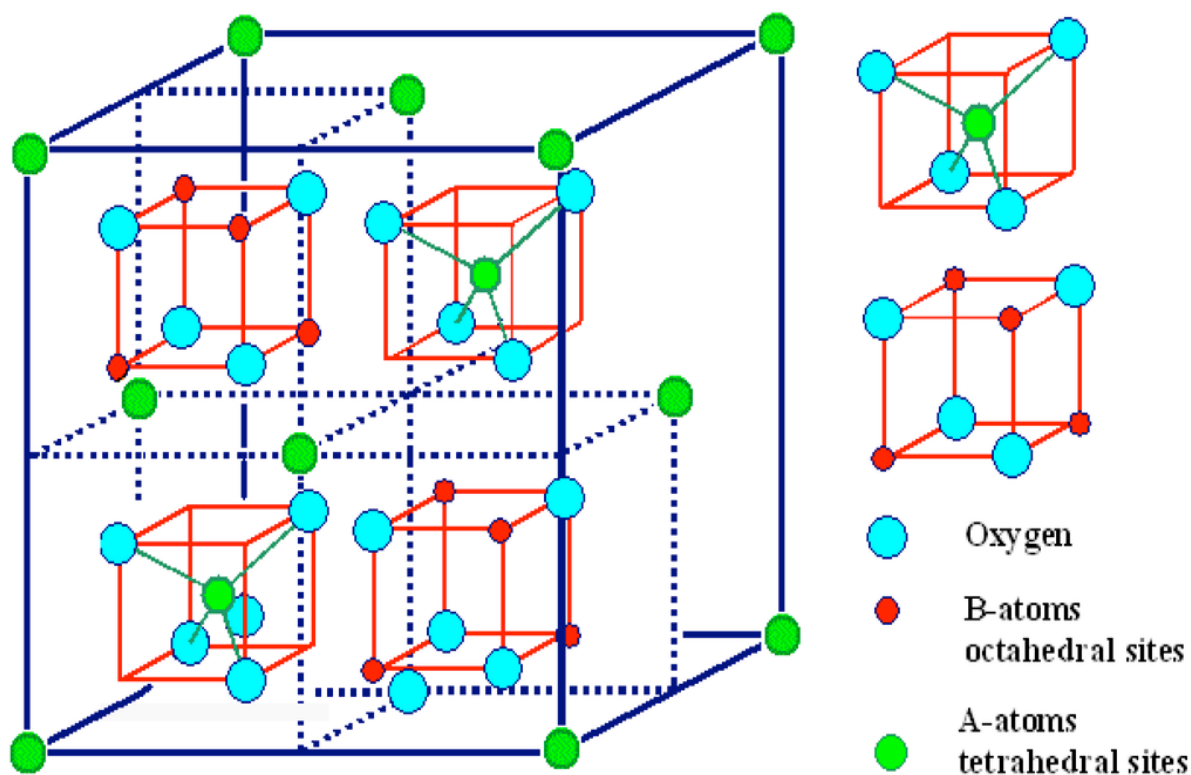
Задачи:

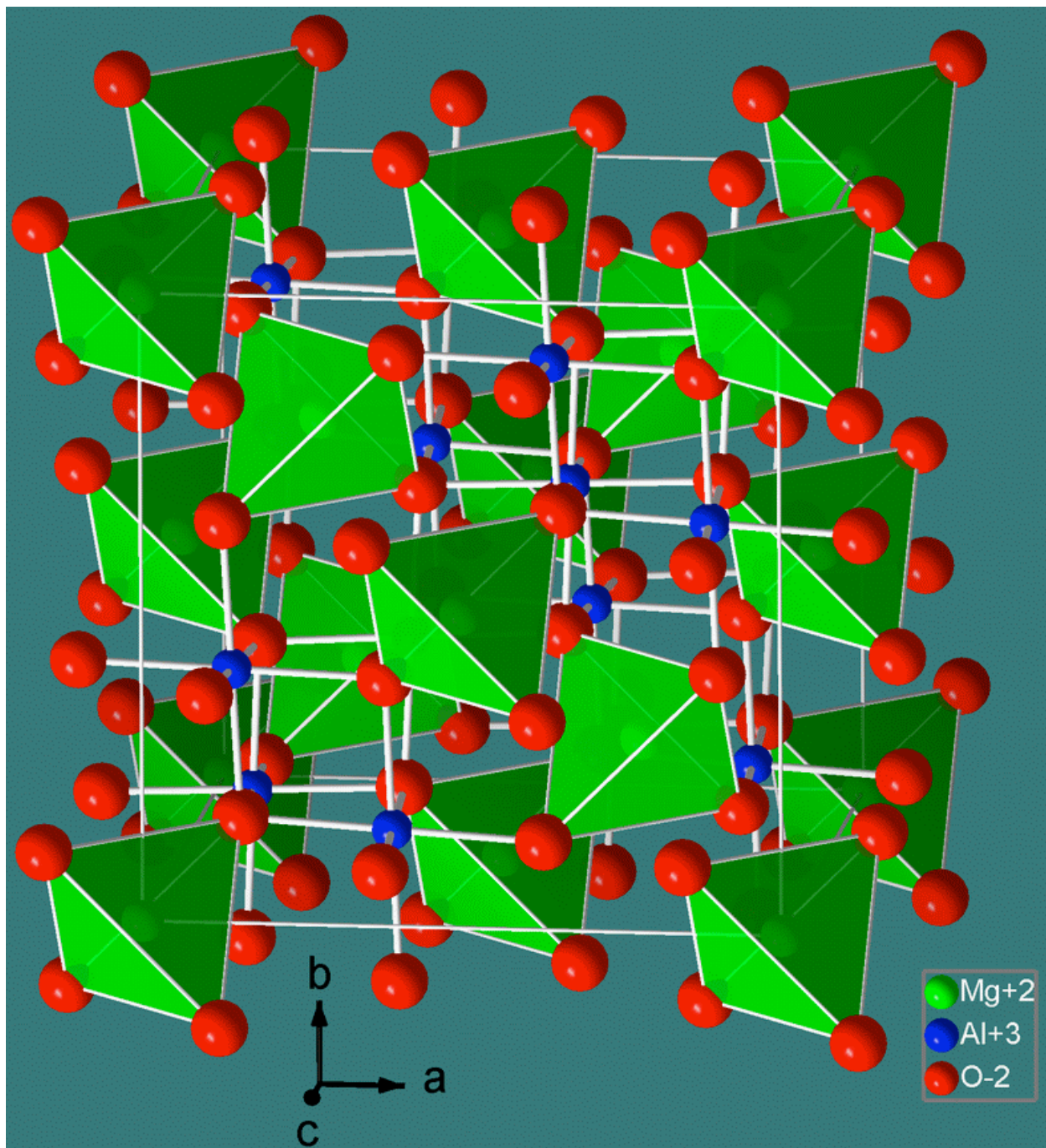
- изучить химический состав шпинелей и их кристаллическую структуру
- получить разные виды шпинелей с разными степенями замещения
- исследовать зависимость цвета образцов от степени замещения
- исследовать зависимость параметра решетки от степени замещения

II. Обзор литературы

1. Шпинели и родственные соединения

Шпинели (нем. spinell) образуют большой класс соединений, чьи кристаллические структуры родственны собственно минералу шпинели MgAl_2O_4 . Общая формула AB_2X_4 ; кристаллизуясь в кубической сингонии, образует 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), т.е. Формулу можно представить в виде $\text{A}_8\text{B}_{16}\text{O}_{32}$. В структуре нормальной шпинели 8 атомов металла А занимают тетраэдрические позиции, а 16 атомов металла В – октаэдрические позиции.





2. Структура шпинели

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);
- промежуточные шпинели.

Нормальная структура свойственна $ZnFe_2O_4$, $FeAl_2O_4$, $(Mn, Fe) Al_2O_4$ и др. Обращенная структура характерна для Fe_3O_4 , $MgFe_2O_4$, Fe_2TiO_4 и др. Известно большое число минералов с промежуточным типом структуры. К структурному типу шпинели относятся структуры некоторых сульфидов состава RX_2S_4 , где R^{2+} - Co, Ni, Fe, Cu, а X^{3+} - Co, Ni, Cr.

Два фактора определяют, какие комбинации атомов могут привести к образованию структуры типа шпинели:

- а) общий формальный катионный заряд;
- б) относительные размеры двух катионов по сравнению друг с другом и с анионом.

Шпинели представляют собой системы твёрдых растворов с широко развитым изоморфизмом катионов А и В. В зависимости от преобладания катиона В различают:

- алюмошпинели (собственно шпинель $MgAl_2O_4$, герцинит $FeAl_2O_4$, галаксит $MnAl_2O_4$, ганит $ZnAl_2O_4$);
- ферришпинели (магнезиоферрит $MgAl_2O_4$, магнетит Fe_3O_4 , якобит $MnFe_2O_4$, франклинит $ZnFe_2O_4$, треворит $NiFe_2O_4$);
- хромшпинели (хромит $FeCr_2O_4$, магнезиохромит $MgCr_2O_4$);
- титаношпинели (ульвешпинель Fe_2TiO_4 , магнезиальный аналог ульвешпинели Mg_2TiO_4);
- ванадиошпинели (кульсонит FeV_2O_4).



3. Общие свойства

Для всех минералов характерны высокая твердость (5-8 по минералогической шкале твердости - шкале Мооса), отсутствие спайности, 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 всех шпинелей характерны высокотемпературные условия образования, а в поверхностных условиях они устойчивы к выветриванию и сохраняются в россыпях.

Многие шпинели - важные руды хрома, железа, марганца, титана, цинка; применяются при производстве керамики, огнеупоров, термоустойчивых красок.

4. План работы.

Можно выделить несколько крупных этапов работы, необходимых для достижения поставленных целей:

- Сбор информации о предстоящем синтезе из различных источников.
- Синтез прекурсоров, в частности $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.
- Синтез целевых продуктов.
- Анализ полученных веществ различными методами.

В качестве целевых продуктов были определены шпинели ZnAl_2O_4 с частичным замещением атомов алюминия на атомы хрома.

III. Экспериментальная часть

1. Получение прекурсоров.

Исходя из наличия реактивов, знаний и оборудования в практикуме, было принято

решение попробовать следующие методы синтеза целевых веществ:

- Гомогенизация расплавом на воздуходувной горелке.
- Химическое соосаждение (гидрокарбонатное).

Для всех трех перечисленных методов синтеза в качестве реагентов можно использовать квасцы и шениты.

Итак, было необходимо получить достаточное для дальнейшего синтеза количество алюмоаммонийных и хромоаммонийных квасцов, а также цинкаммонийного шенита.

Алюмоаммонийные квасцы было решено не синтезировать в связи с наличием больших запасов в практикуме.

1.1. Синтез цинкаммонийного шенита.

Методика получения. Наблюдения. Расчёты.

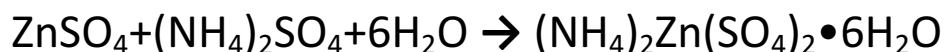
Для получения использовался насыщенный при комнатной температуре раствор ZnSO_4 и кристаллический $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Взяли около 40 мл раствора ZnSO_4 . При 80 градусах Цельсия был приготовлен насыщенный раствор сульфата аммония, к нему прилили насыщенный раствор ZnSO_4 . После сливания начал выпадать белый осадок шенита. (Приливали раствор ZnSO_4 к раствору $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Затем охлаждали в кристаллизаторе с холодной водой при постоянном помешивании стеклянной палочкой. После этого осадок отфильтровали на водоструйном насосе, промыли и оставили сушиться при комнатной температуре. После высыхания получился блестящий порошок шенита, белого цвета.

Расчёт вёлся на 45 г целевого продукта:

	ZnSO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Молярная масса г/моль	161	132	401
Количество, моль	0,112	0,112	0,112
Масса, г	18,07	14,81	45

Таблица 1. Результаты расчета реагентов и продукта для синтеза цинкаммонийных шенитов.

Уравнение реакции:



Теоретические данные:

$S((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 94,1\text{г}$ (при 80 °C) $S_1(\text{ZnSO}_4) = 67,2\text{г}$ (при 80 °C) $S_2(\text{ZnSO}_4) = 54,1\text{г}$ (при 20 °C)

Расчеты:

Рассчитаем массу р-ра ZnSO_4 , необходимого для получения шенита:

$$m(\text{ZnSO}_4)/m(\text{р-ра}(\text{ZnSO}_4)) = S_2(\text{ZnSO}_4)/(S_2(\text{ZnSO}_4) + 100) = \omega(\text{ZnSO}_4)$$

$$m(\text{р-ра}(\text{ZnSO}_4)) = 18,07/\omega(\text{ZnSO}_4) = 51,47\text{г} \text{ (приблизительно 40 мл р-ра)}$$

Рассчитаем объём воды, необходимой для приготовления горячего (при 80°C) раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, зная массу $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:

$$94,1/100 = 14,81/m \text{ (m – масса воды)} \quad m = 15,74\text{г} \quad V = 15,74 \text{ мл}$$

Выход:

После фильтрования и высушивания получили 30,81г $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Выход составил примерно 68,47%. Небольшой выход хромоаммонийных квасцов может быть объяснен неполной кристаллизацией из раствора и потерями при промывании.

1.2. Синтез хромоаммонийных квасцов

Методика получения. Наблюдения. Расчеты.

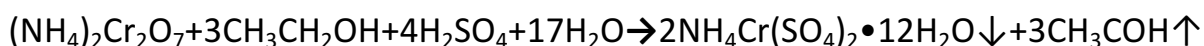
В качестве исходных веществ для получения хромоаммонийных квасцов были взяты: дихромат аммония $((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$; этиловый спирт $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$; концентрированная серная кислота (H_2SO_4) ; дистиллированная вода.

В стакан объёмом 50 мл налили 30 мл дистиллированной воды и растворили 7,91 г дихромата аммония при комнатной температуре. При растворении раствор немного охладился. Получили прозрачный раствор оранжевого цвета. При комнатной температуре растворился не весь дихромат аммония (из-за охлаждения). Полученный раствор поставили в кристаллизатор с холодной водой, и прилили тонкой струйкой в полуторном избытке (по сравнению с теоретическими расчетами) концентрированную серную кислоту (под тягой). При этом раствор сильно нагрелся, не растворившийся в воде дихромат аммония растворился. Раствор приобрел красно-оранжевую окраску. Охладили смесь дихромата аммония с серной кислотой в кристаллизаторе, сменили воду (в кристаллизаторе) на холодную, и, не вынимая стакан с раствором из кристаллизатора, стали медленно, по каплям приливать (при перемешивании) к раствору спирт (температура реакции не должна превышать 40°C).

После завершения реакции раствор приобрел зеленую окраску (обусловленную ионами Cr^{3+}). В ходе этого процесса ощущался характерный запах продуктов окисления спирта, ацетальдегида (прелых яблок) и уксусной кислоты. При приливании спирта раствор сильно нагревался, воду в кристаллизаторе пришлось менять несколько раз. Спустя некоторое время из раствора стали выпадать мелкие фиолетовые кристаллы. Через 6 дней количество выпавших кристаллов увеличилось. Раствор с кристаллами был отфильтрован на водоструйном насосе с использованием стеклянного фильтра и промыт, сначала небольшим количеством дистиллированной воды, а затем 70% спиртом (чтобы кристаллы быстрее высохли и не потеряли кристаллизационную воду). Кристаллы были оставлены в фарфоровой чашке, закрыты фильтровальной бумагой и оставлены сушиться при комнатной температуре. Спустя день кристаллы высохли. Сухие квасцы имели бледно-фиолетовый цвет.

	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	H_2SO_4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Молярная масса г/моль	252	98	46	478
Количество, моль	0,0314	0,126	0,0941	0,0628
Масса, г	7,91	12,35	4,33	30
Пересчет в объем, мл		Теор. – 6,7 Взято – 10	Теор. – 5,4 Взято – 10	

Уравнение реакции:



Теоретические данные:

$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}$ $M(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 46 \text{ г/моль}$ $M((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 252 \text{ г/моль}$

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

$\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ г/мл}$ $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,84 \text{ г/мл}$ $\rho(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 0,79 \text{ г/мл}$ $S((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 35,6 \text{ г на } 100 \text{ мл } \text{H}_2\text{O}$

Расчеты:

$m((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 7,91 \text{ г}$ $n((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,0314 \text{ моль}$ $m(\text{H}_2\text{O}) = 30 \text{ г}$ (для растворения $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) $V(\text{H}_2\text{O}) = 30 \text{ мл}$

$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,126 \text{ моль}$ (по уравнению реакции)

$n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 0,0941 \text{ моль}$

$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,188 \text{ моль}$ (с учетом избытка)

$n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 0,174 \text{ моль}$

(с учетом избытка)

$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 18,42 \text{ г}$ (с учетом избытка) $m(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 8,004 \text{ г}$ (с учетом избытка)

$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ мл}$ (с учетом избытка) $V(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 10 \text{ мл}$ (с учетом избытка)

$n(\text{H}_2\text{O}) = 0,534 \text{ моль}$ $m(\text{H}_2\text{O}) = 9,61 \text{ г}$

$V(\text{H}_2\text{O}) = 9,61 \text{ мл}$ (по реакции)

$n(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 0,0628 \text{ моль}$

$m(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 30 \text{ г}$

Было получено 22,8 г хромоаммонийных квасцов.

Выход продукта составил 76%.

2. Синтез шпинелей.

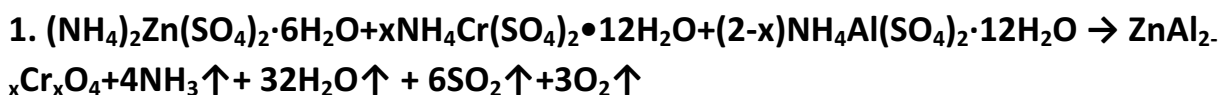
2.1. Методы синтеза.

2.1.1. «Сухой» метод синтеза.

Суть этого метода синтеза заключается в том, что прекурсоры при нагревании разлагаются до оксидов металлов. Для достижения лучшей гомогенизации, смеси полученных веществ взятые в стехиометрических количествах были перетерты в ступке. Затем смесь прекурсоров подвергалась термической обработке:

1) На газовой горелке; 2) На воздуходувной горелке; 3) В высокотемпературной печи.

Формальное уравнение реакции синтеза:



1. Смесь прокаливалась в фарфоровом тигле на газовой горелке под тягой, до прекращения выделения газов (выделялся белый дым, который был замечен невооруженным глазом). При нагревании смесь плавилась, из-за большого количества кристаллизационной воды содержащейся в исходных шенитах. После прекращения выделения газов тигель охлаждали, а затем перетирали содержимое в ступке и засыпали получившийся порошок в алундовый тигель. Потеря массы после данного этапа термической обработки соответствовала полной потере кристаллизационной воды, полному разложению сульфата аммония и частичному разложению сульфатов металлов.

2. Далее смесь прокаливалась в алундовом тигле на воздуходувной горелке. Прокаливание проводили под тягой до тех пор, пока не прекращалось выделение газов и изменение цвета образца. После прокаливании образцы снова перетирали в ступке (для лучшей гомогенизации).

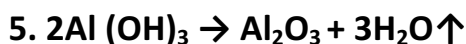
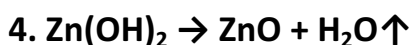
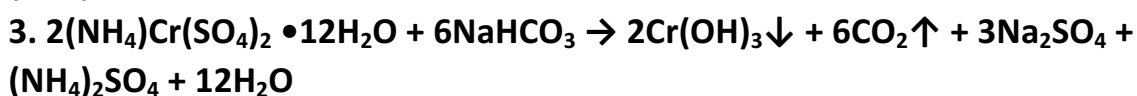
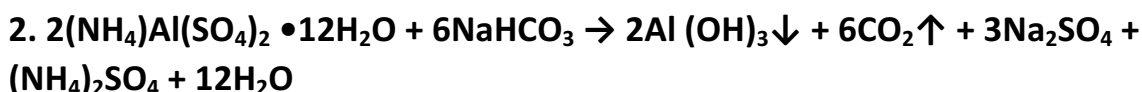
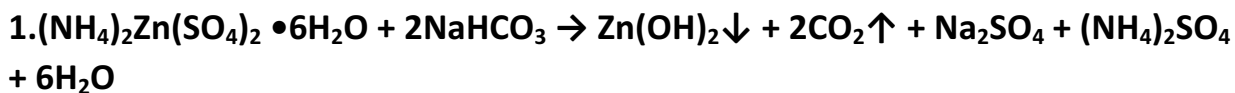
3. После следовал обжиг в высокотемпературной печи при 1200 градусах.

2.1.2 «Мокрый» способ синтеза.

Соосаждение с гидрокарбонатом натрия.

В кипящую воду при перемешивании на магнитной мешалке высыпали перемешанную стехиометрическую смесь прекурсоров и рассчитанного количества сухого гидрокарбоната натрия. Выпадал хлопьевидный осадок гидроксидов. Затем осадок декантировали до полного удаления карбонат- и сульфат-ионов из раствора. Наличие сульфат- и карбонат-анионов?(каким образом?) в растворе проверяли проводя качественную реакцию с хлоридом бария (при наличии данных анионов наблюдалось выпадение белого осадка). Когда пробный раствор не давал помутнения с хлоридом бария, осадок фильтровали на бумажном фильтре. После фильтр с осадком сушили в сушильном шкафу до полного высыхания. Затем смесь тщательно перетирали в ступке и отжигали в фарфоровом тигле на газовой горелке. Получившуюся смесь повторно перетирали и отжигали в печи.

Формальные уравнения реакций синтеза:



	$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{г}$	$(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}, \text{г}$	$(\text{NH}_4)\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}, \text{г}$	$\text{NaHCO}_3, \text{г}$
$\text{ZnAl}_{1,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_4$	1,08	2,32	0,13	0
ZnAlCrO_4	0,96	1,09	1,15	0
ZnCr_2O_4	0,86	0	2,05	0

Расчёты данных 3 шпинелей были на 0,5 г целевого продукта

$\text{ZnAl}_{1,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_4$	1,28	2,6	0,3	3,08
$\text{ZnAl}_{1,6}\text{Cr}_{0,4}\text{O}_4$	1,25	2,25	0,59	3,01
$\text{ZnAl}_{1,4}\text{Cr}_{0,6}\text{O}_4$	1,22	1,92	0,87	2,93
$\text{ZnAl}_{1,2}\text{Cr}_{0,8}\text{O}_4$	1,19	1,61	1,13	2,86
ZnAlCrO_4	1,15	1,31	1,38	2,8
$\text{ZnAl}_{0,8}\text{Cr}_{1,2}\text{O}_4$	1,13	1,02	1,62	2,73
$\text{ZnAl}_{0,6}\text{Cr}_{1,4}\text{O}_4$	1,1	0,75	1,84	2,66
$\text{ZnAl}_{0,4}\text{Cr}_{1,6}\text{O}_4$	1,08	0,49	2,06	2,6
$\text{ZnAl}_{0,2}\text{Cr}_{1,8}\text{O}_4$	1,06	0,24	2,26	2,55

Расчёты данных 9 шпинелей были на 0,6 г целевого продукта

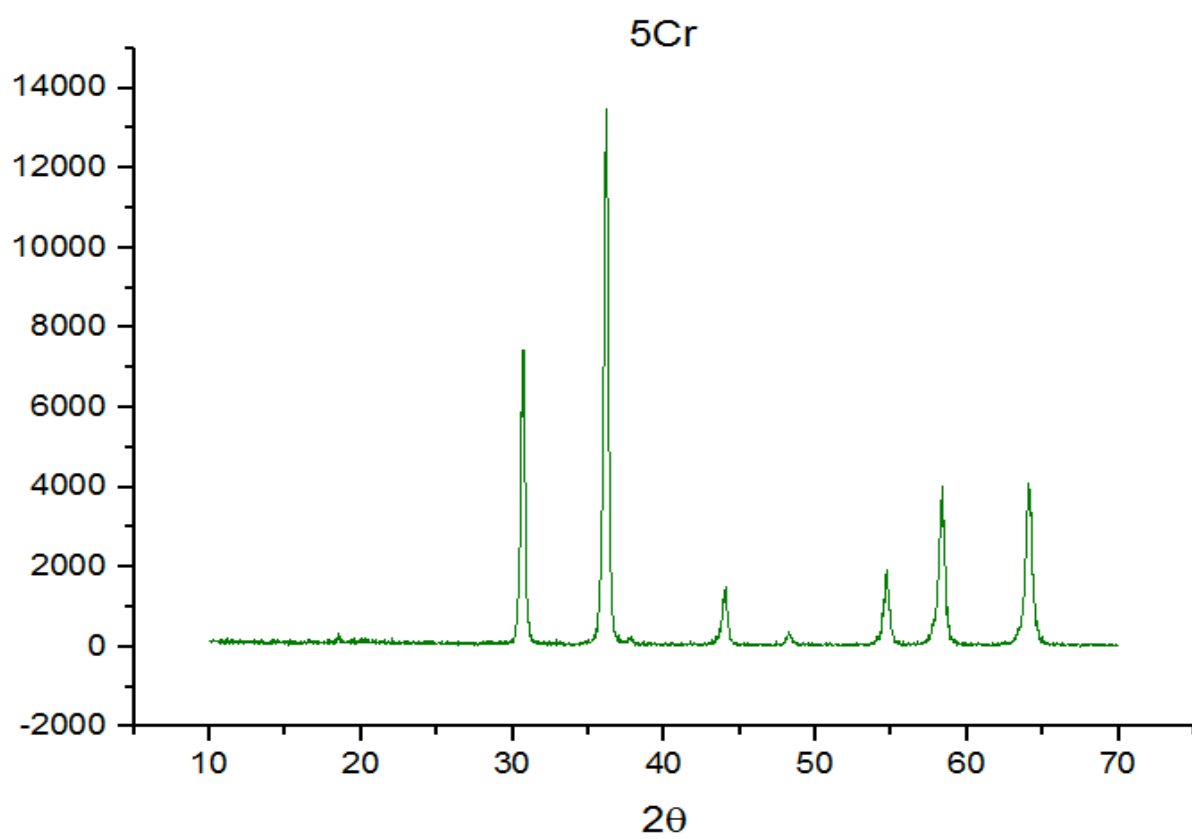
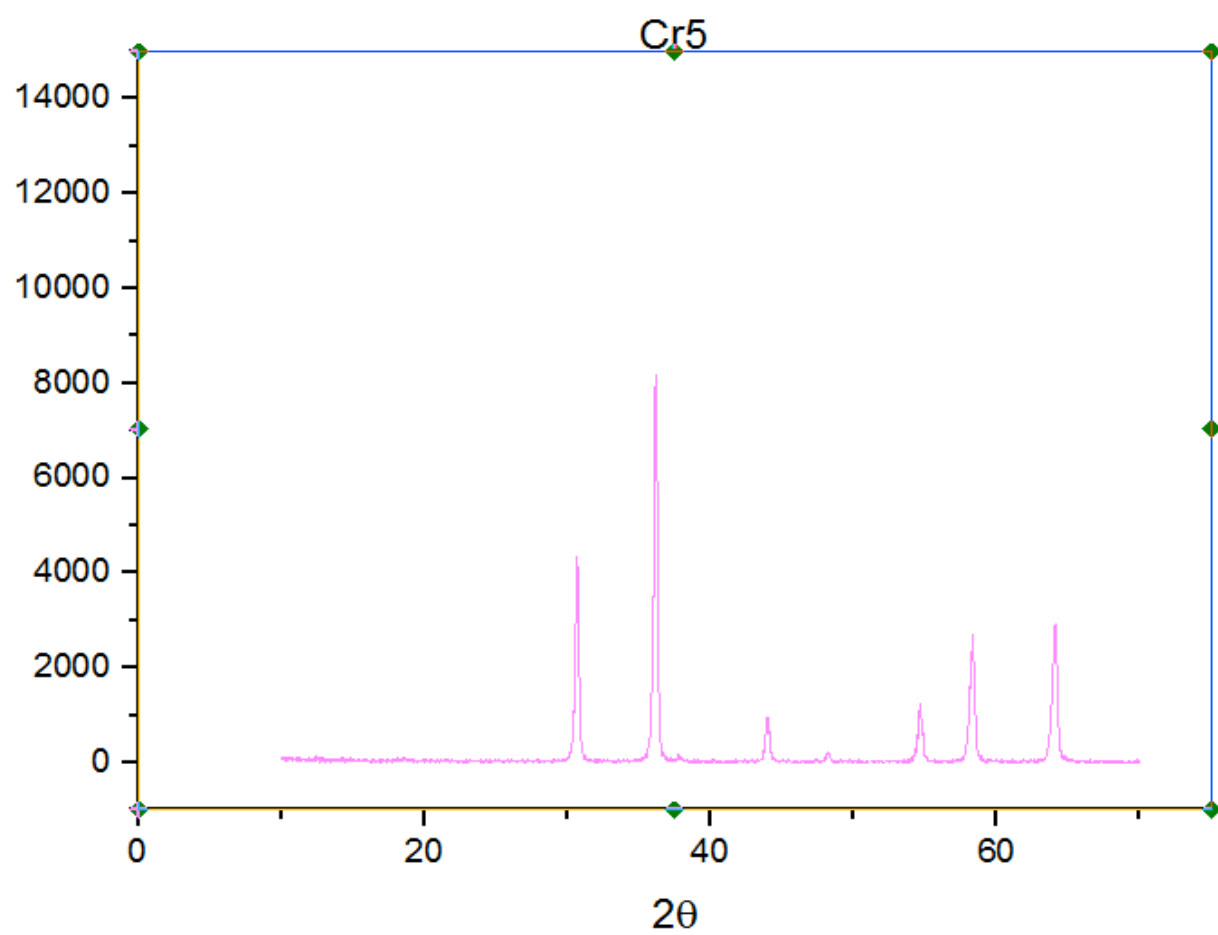
	Масса продукта, г	Выход от теоретического, %	Приблизительный цвет
«Сухой» метод			
$\text{ZnAl}_{1,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_4$	0,46	92	
ZnAlCrO_4	0,4	80	
ZnCr_2O_4	0,46	92	
«Мокрый» метод			
$\text{ZnAl}_{1,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_4$	0,3	50	
$\text{ZnAl}_{1,6}\text{Cr}_{0,4}\text{O}_4$	0,44	73	
$\text{ZnAl}_{1,4}\text{Cr}_{0,6}\text{O}_4$	0,48	80	
$\text{ZnAl}_{1,2}\text{Cr}_{0,8}\text{O}_4$	0,45	75	
ZnAlCrO_4	0,4	67	
$\text{ZnAl}_{0,8}\text{Cr}_{1,2}\text{O}_4$	0,44	73	
$\text{ZnAl}_{0,6}\text{Cr}_{1,4}\text{O}_4$	0,5	83	
$\text{ZnAl}_{0,4}\text{Cr}_{1,6}\text{O}_4$	0,4	67	
$\text{ZnAl}_{0,2}\text{Cr}_{1,8}\text{O}_4$	0,5	83	

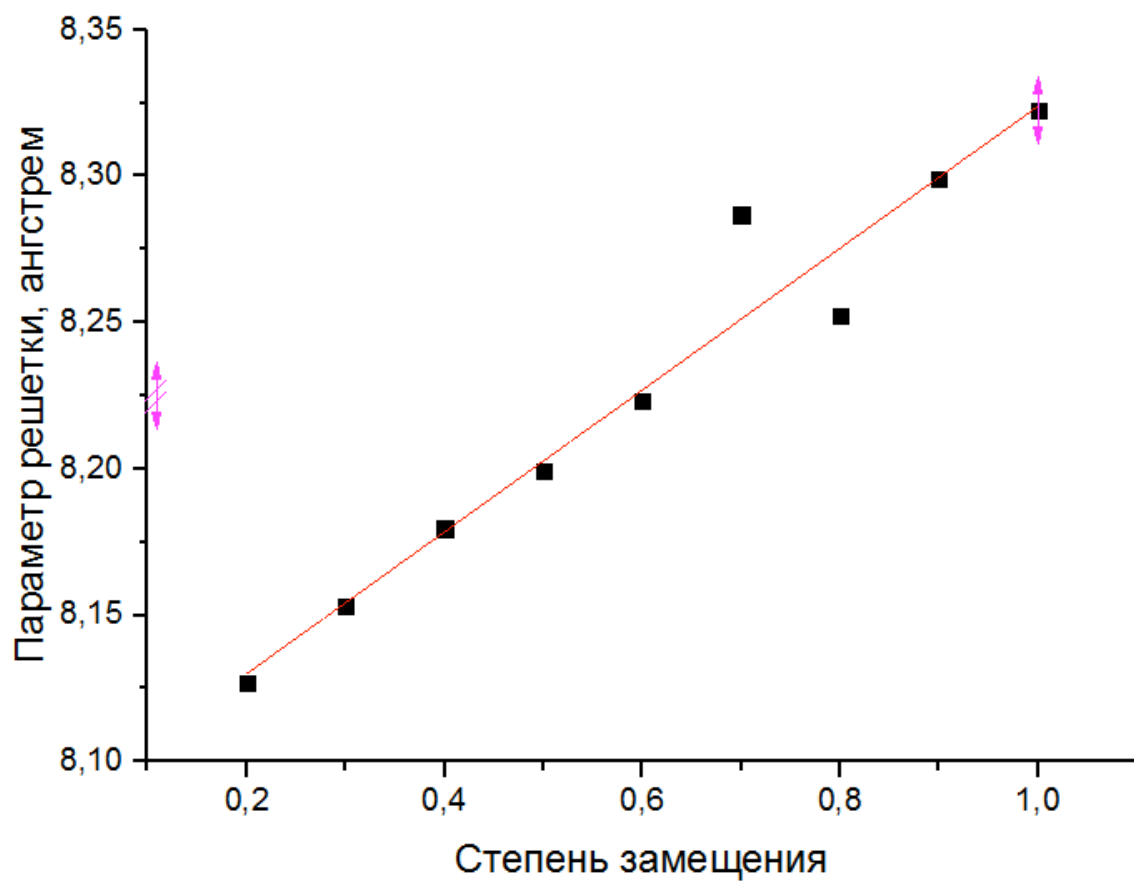
Обработка экспериментальных данных.

Рентгенофазовый анализ образцов.

Образцы шпинелей со степенью замещения хромом ($x=0,1\ 0,2\ 0,3\ 0,4\ 0,5\ 0,6\ 0,8\ 0,9\ 1$) были отправлены на рентгенофазовый анализ (далее РФА). По данным этого эксперимента, было выяснено, сколько фаз присутствует в образцах и какие они. Данные были обработаны в программе WinXPow. Так же данные РФА помогут в сравнении двух методов : «сухого» и «мокрого».

Далее показаны рентгенограммы двух образцов с одинаковой степенью замещения. ($x=0,5$). Сиреневый график-рентгенограмма образца полученного «мокрым» способом. Зеленый график-рентгенограмма образца полученного «сухим» способом.





По графику зависимости параметра решетки от степени замещения видно, что линейная зависимости соблюдается с долей погрешности. Следовательно, соблюдается и закон Vegarda.

3.Результаты.

На рентгенограммах полученных образцов не было обнаружено присутствия других фаз, кроме шпинели. Некоторые пики становились совсем незаметными, почти сливались с шумом, но это можно объяснить тем, что интенсивность образцов различная при одинаковых углах.

Параметр элементарно решетки возрастал примерно линейно, следовательно выполнялся закон Вегарда, и образцы действительно однофазные, как это было сказано в предыдущем пункте. Если бы присутствовала другая фаза, то на графике бы образовалось плато, и это означало бы, что больше не может происходить замещение.(или образец недоотожжен)

Так же была получена зависимость цвета образца от содержания дапирующего агента: от бледно-розового с содержанием хрома $x=0,05$ до зеленого, где $x=1$.

Мы не смогли выбрать, какой метод лучше подходит для гомогенизации прекурсоров данной шпинели:оба занимают одинаковое время, но «мокрый» метод можно проводить без использования воздушной горелки, которая присутствовала на практикуме в количестве одного экземпляра.

IV. Выводы.

- 1) Цвет данной шпинели зависит от количества хромофора в ней.
- 2) Два способа синтеза шпинелей примерно одинаковы по выходу и времени, следует выбирать тот, для проведения которого все приборы доступны.
- 3) Параметр решетки зависит от количества дапирующего агента.

Пожелания будущим студентам.

Вести журнал для себя!

V.Список литературы.

1. Хинней Н. Химия твердого тела. Изд. «Мир», 1971
2. Б.Ф. Ормонт Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. Изд. «Высшая школа» ,1982
3. Практикум по химии. Под редакцией Ю. Д. Третьякова
4. «Начала химического эксперимента» Д. О. Чаркин, А. И. Баранов, П. С. Бердоносов ,изд. ФНМ 2007

VI. Благодарности.

Хотим поблагодарить за ценные советы в практикуме Жирова Александра Ивановича, Брылева Олега Александровича и Смирнова Евгения Васильевич. За помощь с РФА отдельная благодарность Тарасову Алексею Борисовичу.