

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА
ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

Отчет по десятинедельному практикуму:
**Синтез неорганических соединений на основе оксидов цинка,
никеля и алюминия.**

Выполнили студенты ФНМ МГУ
1-ого курса:
Яковлев М.В.
Слепцова А.Е.

Руководители:
Жиров Александр Иванович
Брылев Олег Александрович
Трусов Лев Артемович
Григорьева Анастасия Вадимовна



Москва, 2015

Оглавление

1. Введение	2
1.1. Цели работы.....	2
1.2. Литературный обзор	2
2. Экспериментальная часть.....	3
2.1. Синтез никельаммонийного шенита	3
2.2. Синтез $Zn_{1-x}Ni_xO$ методом оксалатного соосаждения	4
2.3. Синтез шпинели $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$	5
2.3.1. Способ №1. Метод твёрдофазного спекания	5
2.3.2. Способ №2. Метод гидрокарбонатного осаждения.....	6
2.4. Попытка получения шпинелей $Zn(Ni_xAl_{1-x})_2O_4$	7
2.5. Получения соединений $Ni_{1+x}Al_{2-x}O_{4-0,5x}$	7
3. Исследование полученных образцов.....	8
3.1. Итоги синтеза сложных оксидов $Zn_{1-x}Ni_xO$	8
3.2. Итоги синтеза шпинели $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$	10
3.3. Итоги синтеза $Zn(Ni_xAl_{1-x})_2O_{4-0,5x}$	14
3.4. Итоги синтеза $Ni_{1+x}Al_{2-x}O_{4-0,5x}$	15
3.5. Выводы	16
4. Благодарности	17
5. Список использованной литературы	18

1. Введение

1.1. Цели работы:

- Выявить общие закономерности замещения в шпинелях в различные положения кристаллической решетки (октаэдрическое и тетраэдрическое)
- Оценить границы существования твердых растворов оксидов цинка и никеля
- Оценить границы соотношений прекурсоров, при которых наблюдается замещение в октаэдрические и тетраэдрические позиции
- Проверить выполнение Закона Вегарда
- Овладеть навыками работы в практикуме
- Овладеть навыками обработки данных РФА
- Научиться ставить перед собой исследовательские задачи и искать пути их решения

1.2. Литературный обзор

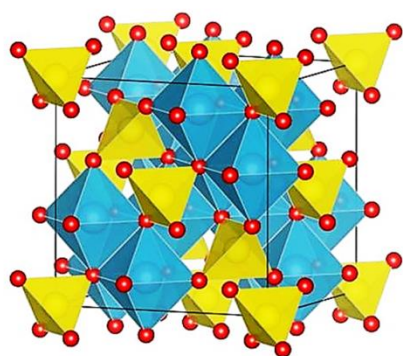


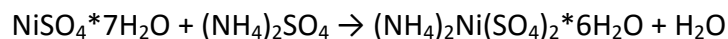
Рис. 1 Структура шпинели. Красные ионы – O^{2-} , центры желтых тетраэдров – ионы A^{2+} , центры синих октаэдров – ионы B^{3+}

Шпинель – сложный оксид состава AB_2O_4 . Ион А может замещаться ионом двухвалентного металла, элемент В – ионом трехвалентного металла. Кристаллическая решётка всех минеральных видов группы шпинели имеет довольно сложный вид. Кислородные ионы плотно упакованы в плоскостях, параллельных граням октаэдра. В этой упаковке на один ион кислорода приходится 2 тетраэдрические и 1 октаэдрическая пустота. По характеру распределения катионов в занятых тетраэдрических и октаэдрических позициях выделяют следующие типы шпинелей:

- нормальные ($1/8$ тетраэдров занято катионами A^{2+} , $1/2$ октаэдров — катионами B^{3+})
- обращенные ($1/8$ тетраэдров занято B^{3+} , $1/4$ октаэдров — ионами B^{3+} и $1/4$ октаэдров - ионами A^{2+} , причём катионы B^{3+} и A^{2+} в октаэдрических пустотах могут распределяться как статистически, так и упорядоченно)
- промежуточные

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез никельаммонийного шенита:



- $m(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 14.05 \text{ г}$
- $m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 6.6 \text{ г}$
- $m_{\text{ожд.}} = 19.735 \text{ г}$

Получение:

- Приготовили горячие насыщенные растворы сульфата никеля в одном стакане и сульфата аммония – в другом (Данные по растворимости были взяты из справочника химика т.3).
- Горячие растворы солей слили вместе.
- Раствор охладили сначала до комнатной температуры, а потом в кристаллизаторе с холодной водой. При этом начал выпадать голубовато-зеленый осадок шенита
- Полученный осадок отфильтровали на фильтре Шотта, промыв 2 раза водой и один раз спиртом. После этого готовый продукт оставили сушиться при комнатной температуре в течение нескольких дней

Выход синтеза составил 71.2% (получено 14.06 г шенита для дальнейших синтезов)

2.2. Синтез $Zn_{1-x}Ni_xO$ методом оксалатного соосаждения

Весь синтез можно описать следующими уравнениями реакций:

- $x(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O + (1-x)(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O + 2(NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow$
 $xNiC_2O_4 \cdot 2H_2O + (1-x)ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O + 4(NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$
- $xNiC_2O_4 \cdot 2H_2O + (1-x)ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O \rightarrow xNiO + (1-x)ZnO + 2CO_2 + 2CO + 4H_2O$
- $xNiO + (1-x)ZnO \rightarrow Zn_{1-x}Ni_xO$

x	$(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (г)	$(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (г)	$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ (г)	Ожидаемая масса продукта (г)	Фактическая масса (г)	Выход (%)
0.2	0.395	1.604	1.065	0.399	0.28	70.2
0.4	0.790	1.203	1.065	0.392	0.26	66.3
0.6	1.185	0.802	1.065	0.386	0.31	80.3
0.8	1.580	0.401	1.065	0.380	0.31	81.5

Таблица 1. Расчет выходов и необходимых навесок

Ход работы:

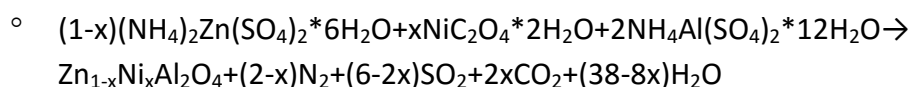
- Рассчитанные количества шенитов перетираем в ступке, растворяем в кипящей воде, перемешивая до полного растворения. В отдельном стакане готовим кипящий раствор оксалата аммония в 1.5 избытке.
- Приливаем раствор шенитов к оксалату аммония, даем остыть при комнатной температуре, после чего ставим в кристаллизатор с холодной водой. Постоянно перемешиваем смесь и трем стеклянной палочкой до полного выпадения осадка (р-р над осадком станет прозрачным)
- Фильтруем на фильтре Шотта, промывая сначала водой, а потом и спиртом.
- Полученную смесь оксалатов прокаливаем в фарфоровом тигле до полного прекращения выделения газов
- Полученную смесь перетираем и отдаем на обжиг в печь

Выход по данному методу составил 66-81%

2.3. Синтез шпинели $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$

2.3.1. Способ №1. Метод твердофазного спекания.

Синтез описывается следующим уравнением реакции:



x	$(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (г)	$NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (г)	$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (г)	Ожидаемая масса продукта (г)	Фактическая масса (г)	Выход (%)
0.1	0.903	0.046	2.265	0.456	0.440	96.5
0.2	0.803	0.091	2.265	0.455	0.445	97.8
0.5	0.502	0.228	2.265	0.450	0.423	93.3
0.8	0.201	0.366	2.265	0.445	0.421	94.4
0.9	0.1	0.412	2.265	0.443	0.429	96.8

Таблица 2. Расчет выходов и необходимых навесок

Как видно, оно немного нестандартно тем, что вместо никелевого шенита был взят оксалат. Это можно объяснить тем, что на тот момент шенит никеля еще не был нами синтезирован. Взаимозаменяемость шенита на оксалат предварительно была уточнена у руководителей практикума.

Ход работы:

- Смесь шенитов никеля и цинка и алюмоаммонийных квасцов, взятых в нужном соотношении, тщательно перетираем в ступке.
- Полученный порошок прокаливаем в фарфоровом тигле на газовой горелке до образования желтой - зеленой пористой полусферы.
- Снова перетираем нашу смесь в ступке и ставим прокаливаться в алундовом тигле на воздуходувной горелке до полного выделения газов.
- В последний раз перетираем смесь в ступке и отправляем в печь на 900°C и 1200°C



Выходы по данному методу были самыми высокими (93-97%)

2.3.2. Способ №2. Метод гидрокарбонатного осаждения

Синтез описывается следующими уравнениями реакции:

- $(1-x)(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + x(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 8\text{NaHCO}_3 \rightarrow$
 $(1-x)\text{Zn}(\text{OH})_2 + x\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 4\text{Na}_2\text{SO}_4 + 8\text{CO}_2 + 30\text{H}_2\text{O}$
- $(1-x)\text{Zn}(\text{OH})_2 + x\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$

x	$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$ *6H ₂ O (г)	$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$ *6H ₂ O (г)	$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ *12H ₂ O (г)	NaHCO ₃ (г)	Ожидаемая масса продукта (г)	Фактическая масса (г)	Выход (%)
0.1	0.099	0.902	2.265	1.694	0.456	0.22	48,2
0.3	0.296	0.702	2.265	1.694	0.453	0.33	72.8
0.7	0.691	0.301	2.265	1.694	0.446	0.29	65.0

Таблица 3. Расчет выходов и необходимых навесок

Для сравнения результатов РФА и выходов были взяты точка, которая была ранее выполнена методом твердофазного спекания ($x = 0.1$). Другие две точки ($x = 0.3$ и $x = 0.7$) являются новыми.

Ход работы:

- Смесь шенитов никеля и цинка и алюмоаммонийных квасцов, взятых в нужном соотношении, тщательно перетираем в ступке.
- В 1л горячей воды засыпаем полученный порошок, далее небольшими порциями добавляем гидрокарбонат натрия с избытком в 10%. При этом раствор размешиваем с помощью магнитной мешалки.
- После осаждения рыхлого хлопьевидного осадка смеси гидроксидов проводим декантацию. Заливаем горячую дистиллированную воду в стакан и снова проводим декантацию. Данный процесс повторяем 5-6 раз до полного удаления сульфат-ионов. Их наличие регистрируем с помощью хлорида бария.
- Раствор фильтруем на бумажном фильтре и сушим в сушильном шкафу.
- Высушенное вещество перетираем в ступке и прокаливаем в фарфоровом тигле на газовой горелке до прекращения выделения газов.
- Снова перетираем нашу смесь в ступке и отправляем на обжиг в печь на 900°C и 1200°C

Выходы оказались значительно меньше первого метода (48-73%)

2.4. Попытка получения шпинелей $Zn(Ni_xAl_{1-x})_2O_{4-0,5x}$

По цвету первой серии образцов получения шпинелей состава $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ мы смогли понять, что вместо ожидаемого замещения в тетраэдрическое положение, Ni^{2+} расположился в октаэдрических пустотах. Это стало понятно по цвету образцов. Все они вместо характерного желтого цвета Ni^{2+} в тетраэдре окрашены в цвета от светло-голубого до синего, что соответствует октаэдрическому положению. Мы решили посмотреть, что получится при взятии недостатка алюминия. Ожидалось, что и здесь никель займет октаэдрические пустоты. Было решено использовать метод твердофазного спекания (аналогичная методика, что и при синтезе $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$), поскольку он обеспечивает более высокие выходы.

x	$(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (г)	$NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (г)	$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (г)	Ожидаемая масса продукта (г)	Фактическая масса (г)
0.1	0.802	0.073	1.631	0.379	0.36
0.15	0.802	0.110	1.54	0.385	0.36
0.2	0.802	0.146	1.45	0.391	0.35
0.4	0.802	0.292	1.087	0.417	0.32

Таблица 4. Расчет необходимых навесок

2.5. Получение соединений $Ni_{1+x}Al_{2-x}O_{4-0,5x}$

Как было сказано ранее, в серии образцов с формулой $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ все образцы содержат все ионы никеля в октаэдрических позициях (даже от небольшой примеси тетраэдрического никеля образцы стали бы немного зеленоватыми). Поэтому было предложено продолжать замещение за грань $x=1$ уже абсолютно без цинка. Наше предположение состояло в том, что рано или поздно при определенном количестве ионов никеля часть из них займет тетраэдрические позиции

x	$(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (г)	$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (г)	Ожидаемая масса продукта (г)	Фактическая масса (г)
0.1	1.086	2.152	0.450	0.31
0.3	1.283	1.926	0.465	0.32
0.5	1.480	1.699	0.481	0.33
1	1.973	1.132	0.521	0.49

Таблица 5. Расчет необходимых навесок

3. Исследование полученных образцов

3.1. Итоги синтеза сложных оксидов $Zn_{1-x}Ni_xO$

- Оксалатным методом с высоким выходом было получено 4 образца с $x=0,2$; $x=0,4$; $x=0,6$; $x=0,8$.
- Результаты РФА показали, что образцы с $x = 0,2$ и $x = 0,8$ оказались однофазными, а промежуточные – двухфазными. Из этого можно сделать вывод о том, что граница существования твердого раствора NiO в ZnO лежит после 20%-ного содержания, но меньше 40%. По нашим данным, примерно такое же соотношение наблюдается и для растворимости ZnO в NiO, но это опровергается наличием в базе данных программы WinXPOW карточки сложного оксида состава $Zn_{0,6}Ni_{0,4}O$. Из этого можно сделать вывод о том, что граница существования твердого раствора ZnO в NiO лежит после 40%-ной отметки, а нашему образцу с аналогичным соотношением оксида не хватило температуры или времени обжига.



Рис.2. Серия образцов $Zn_{1-x}Ni_xO$

В двухфазных образцах все пики соответствуют шпинели состава $Zn_{0,2}Ni_{0,8}O$, а также пикам оксида цинка (см. графики РФА далее)

Смещение пиков в образце $Zn_{0,8}Ni_{0,2}O$ в сторону меньших углов относительно пиков $Zn_{0,4}Ni_{0,6}O$ полностью согласуется с уравнением Брэгга-Вульфа:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Так как можно принять, что $n\lambda = \text{const}$, то при уменьшении $\sin\theta$ увеличивается d , то есть увеличивается и параметр решетки, что действительно верно, поскольку ионный радиус Zn^{2+} больше ионного радиуса Ni^{2+}

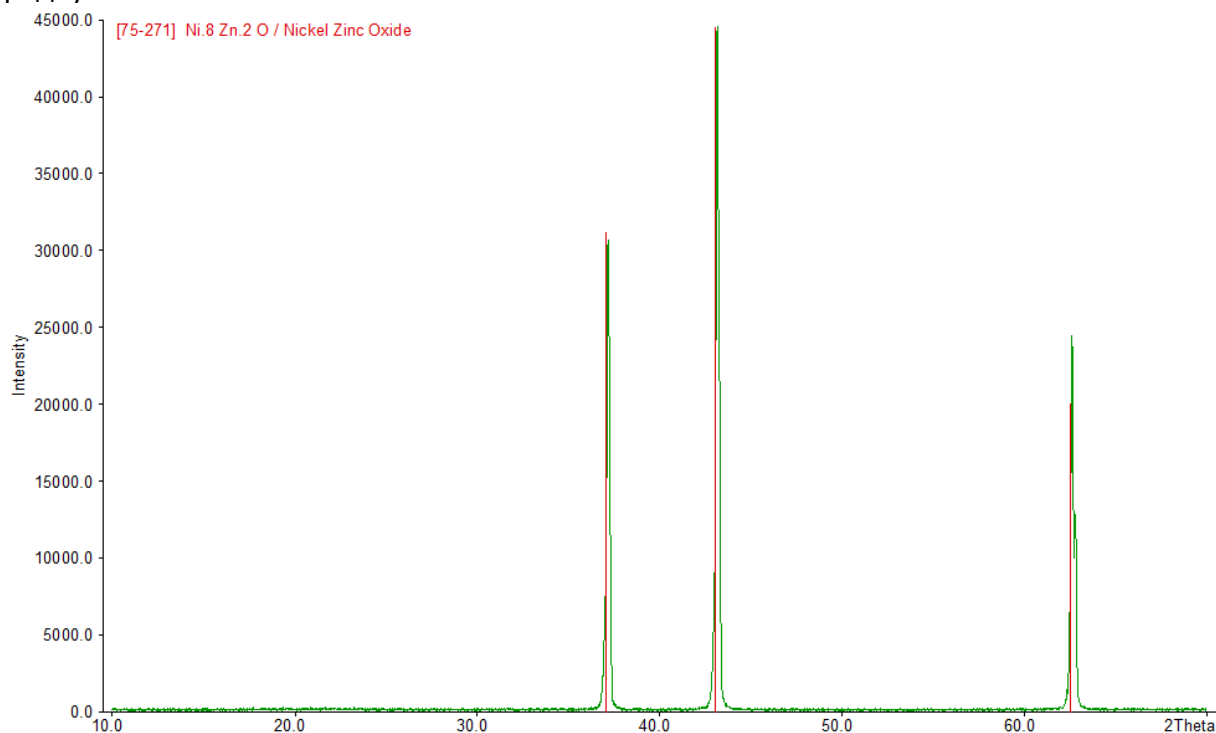


Рис.3. РФА $Zn_{0,8}Ni_{0,2}O$

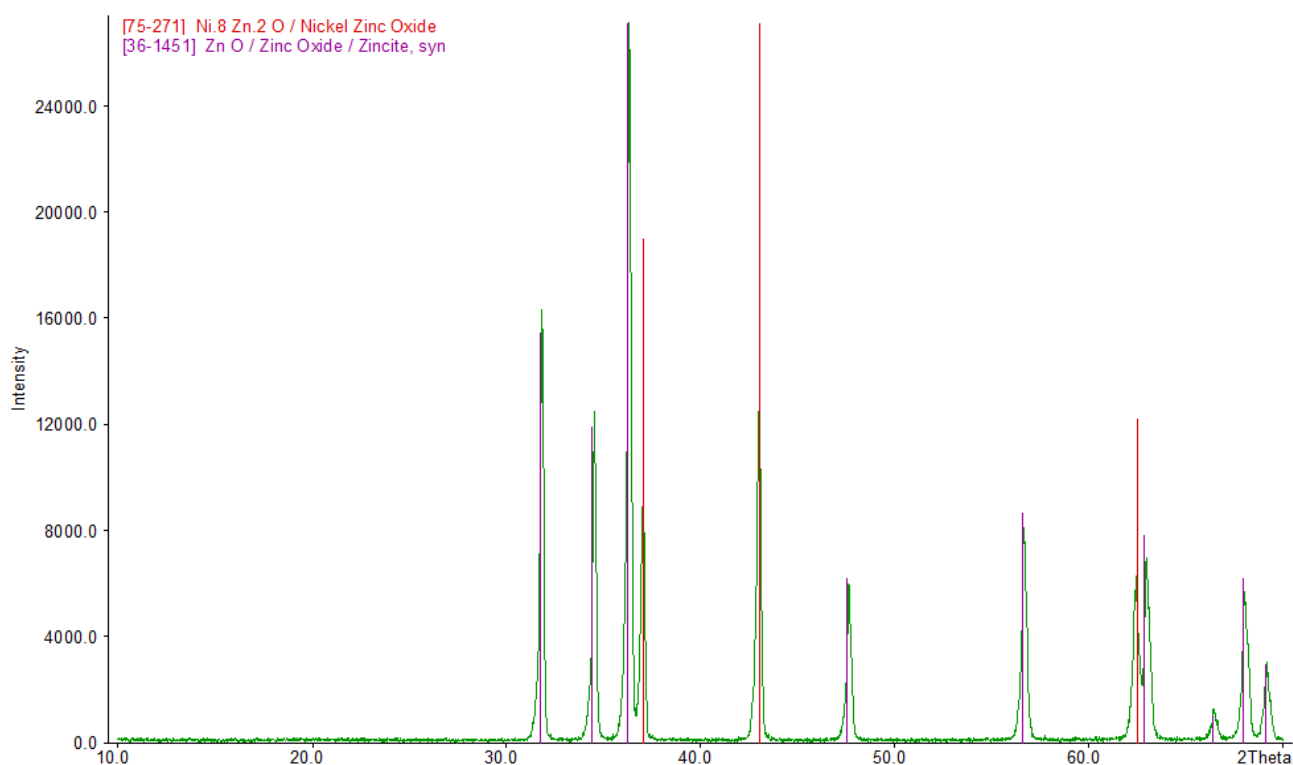


Рис.4. РФА $Zn_{0,6}Ni_{0,4}O$

3.2. Итоги синтеза шпинели $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$

- В сумме было получено 8 образцов:
 - 5 – твердофазным спеканием ($x=0.1$; $x=0.2$; $x=0.5$; $x=0.8$; $x=0.9$)
 - 3 – гидрокарбонатным спеканием ($x=0.1$; $x=0.3$; $x=0.7$)
- Образцы, разложенные по возрастанию замещенности, образуют палитру оттенков голубого:

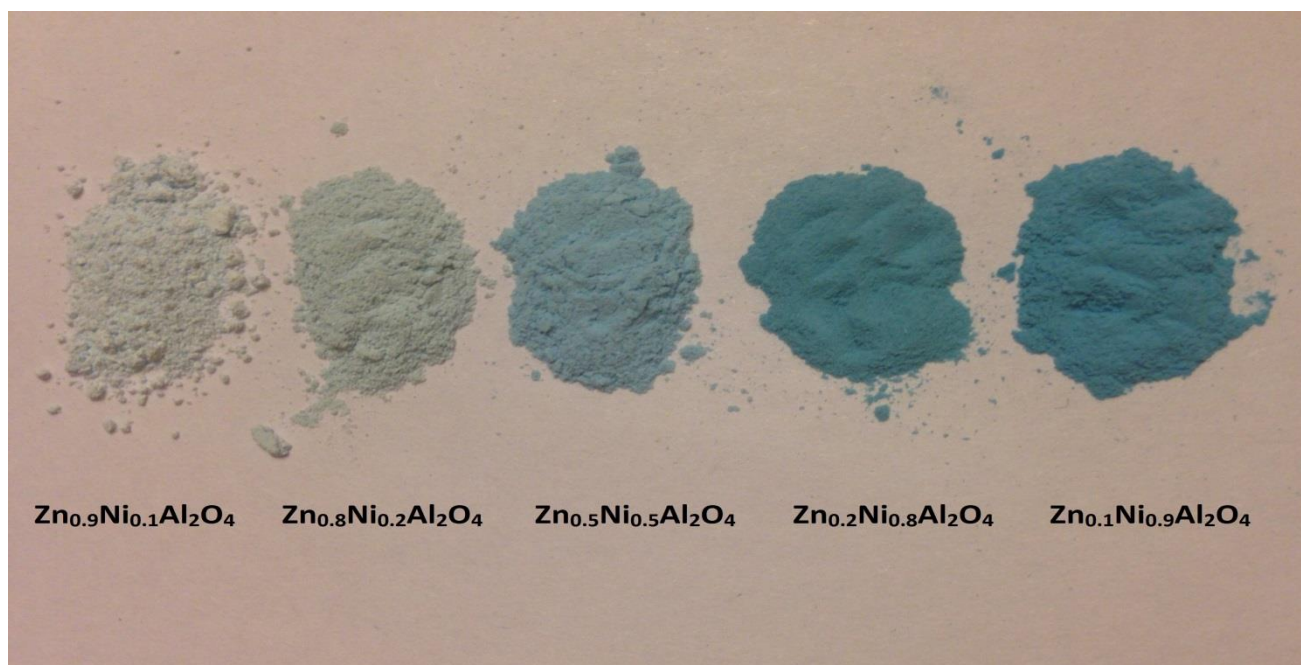


Рис.5. Серия образцов $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$. Твердофазное спекание

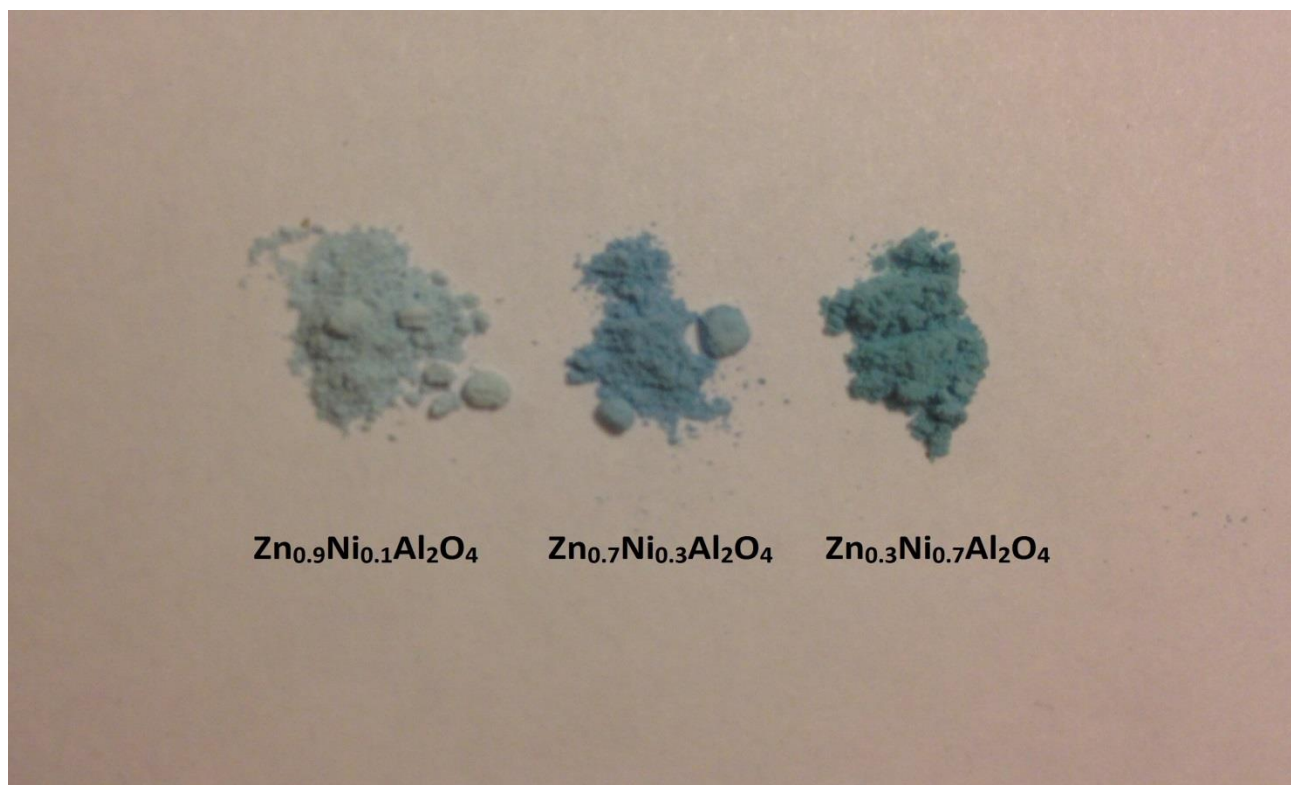


Рис.6. Серия образцов $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$. Гидрокарбонатное осаждение

Результаты РФА всех образцов, кроме $x=0,7$ однофазны, а на его графике РФА видны пики никелевой шпинели и оксида никеля. Это говорит о том, что температуры или времени нагрева оказалось недостаточно для спекания оксидов в шпинель в этом случае.

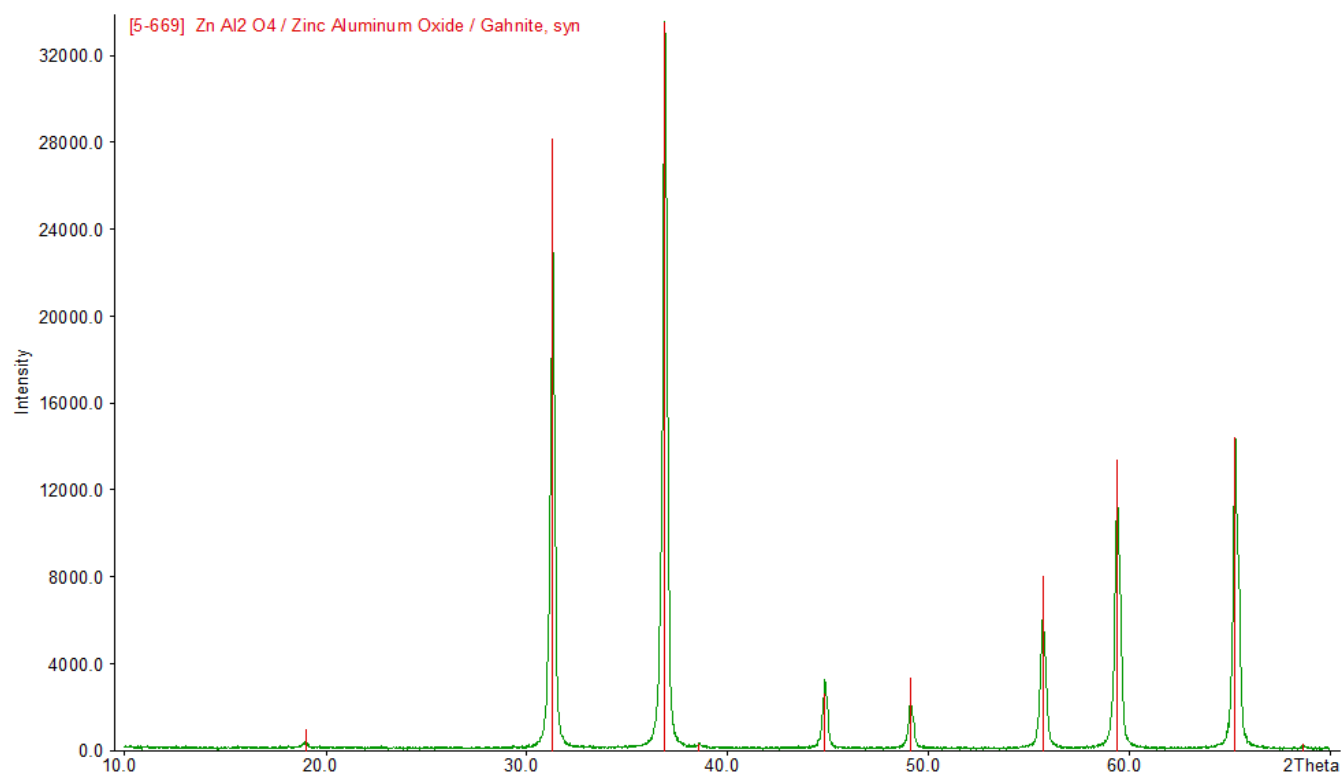


Рис.7. РФА $Zn_{0.9}Ni_{0.1}Al_2O_4$

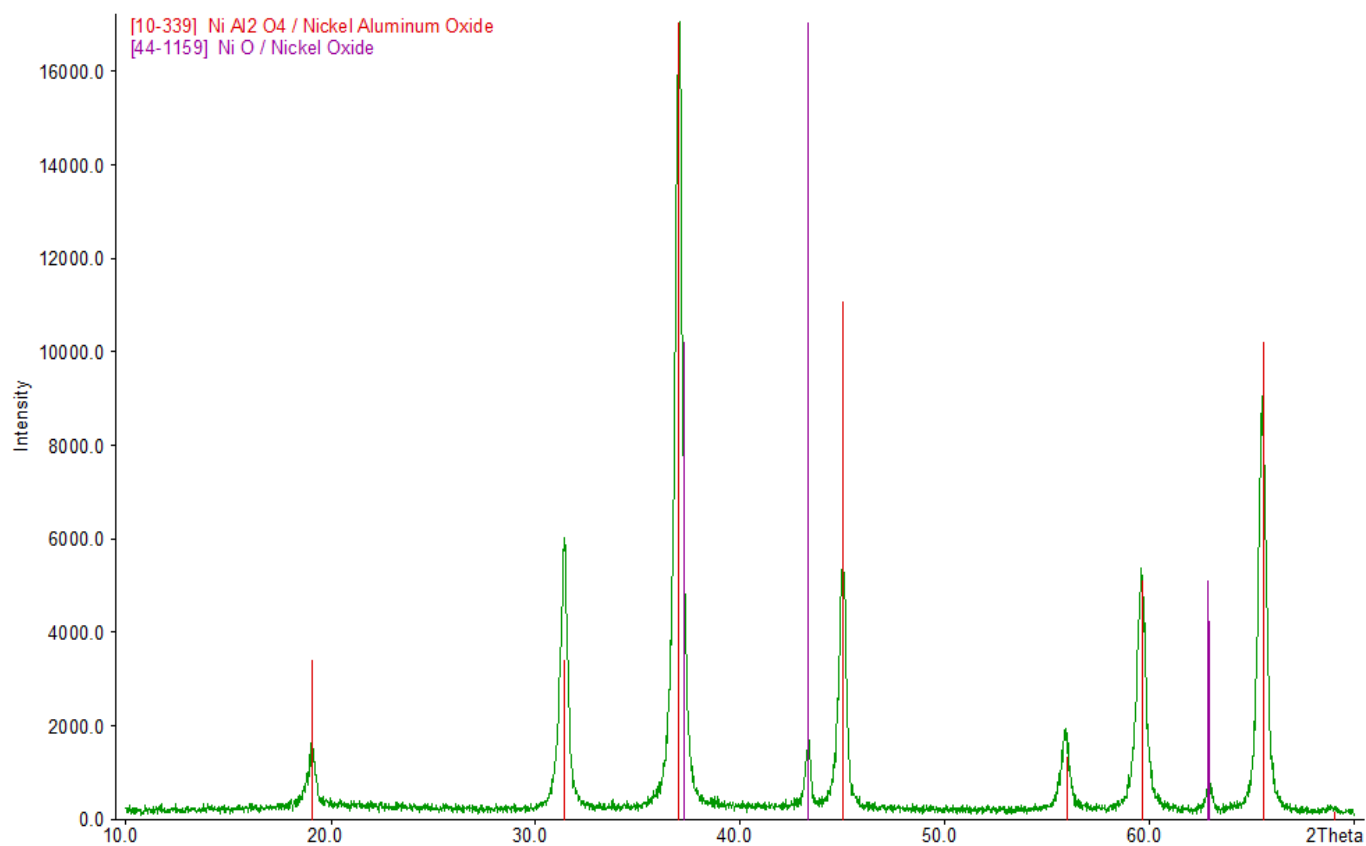


Рис.8. РФА $Zn_{0.3}Ni_{0.7}Al_2O_4$

Если наложить все графики РФА полученных шпинелей, то мы видим, что один из пиков справа постепенно исчезает, если смотреть снизу вверх. С левой стороны наоборот имеется пик, который возрастает при переходе снизу вверх. Это можно объяснить тем, что исходная цинковая шпинель содержит пик справа, но не содержит пик слева, а конечная никелевая – содержит левый пик, но не имеет правого. Таким образом, мы можем наглядно видеть переход графиков РФА в графики незамещенной шпинели с изменением степени замещенности цинка на никель:

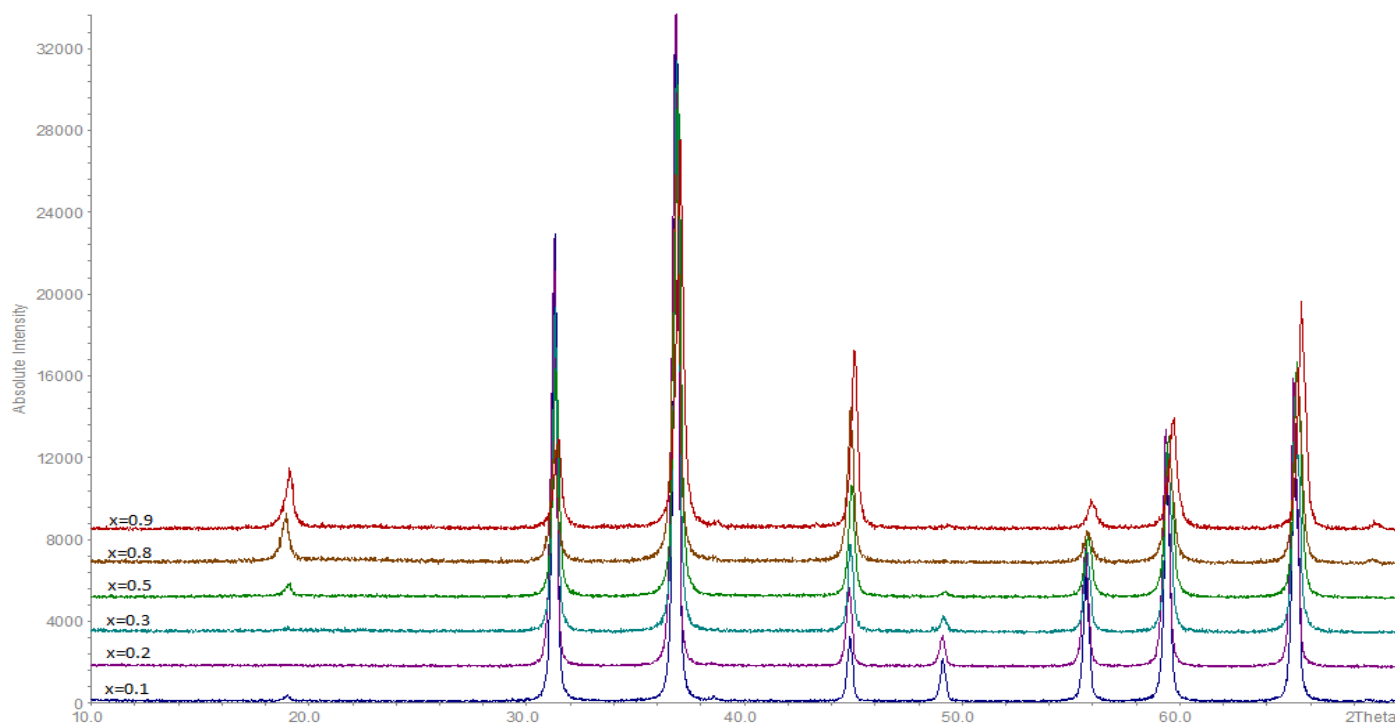
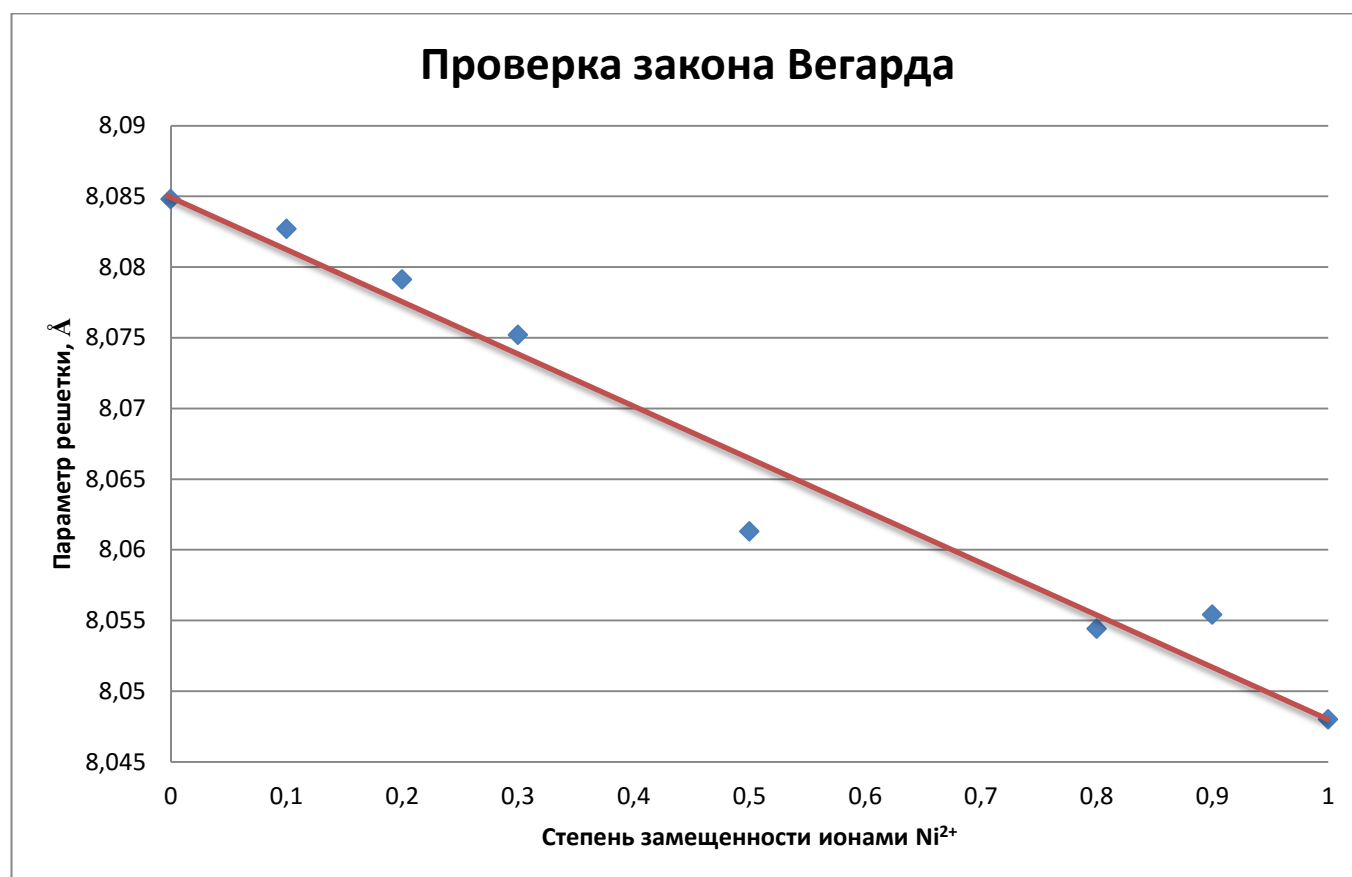


Рис.9. РФА $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$

Подтверждение закона Вегарда

Закон Вегарда — аппроксимированное эмпирическое правило, которое гласит, что существует линейная зависимость при постоянной температуре между свойствами кристаллической решётки сплава и концентрацией отдельных его элементов

На основе данных, полученных нами экспериментально, были рассчитаны параметры решеток для всех однофазных составов. Для этого был использован специальный модуль программы WinXPOW. В качестве крайних точек взята параметры решеток незамещенных шпинелей Результаты представлены в виде графика ниже:



Как можно увидеть, Закон Вегарда действительно выполняется для данной серии образцов с некоторой погрешностью

3.3. Итоги синтеза $Zn(Ni_xAl_{1-x})_2O_{4-0,5x}$

- Получено 4 образца ($x=0,1$; $x=0,15$; $x=0,2$; $x=0,4$)
- Во всех образцах мы видим пики незамещенной цинковой шпинели, примесь сложных оксидов и оксид цинка. Это явно говорит нам о том, что методика, примененная нами для синтеза, не дала нужного результата. Вероятно, исходное предположение о занятии ионами никеля октаэдрических пустот было неверно
- Интересным фактом стало то, что цвет всех полученных соединений абсолютно идентичен. Это может объяснено тем, что единственным окрашенным веществом в их составе является сложный оксид определенного состава, а цинковая шпинель и оставшийся оксид цинка не дают смеси никакого окраса



Рис.10. Серия образцов $Zn(Ni_xAl_{1-x})_2O_{4-0,5x}$. Твердофазное спекание

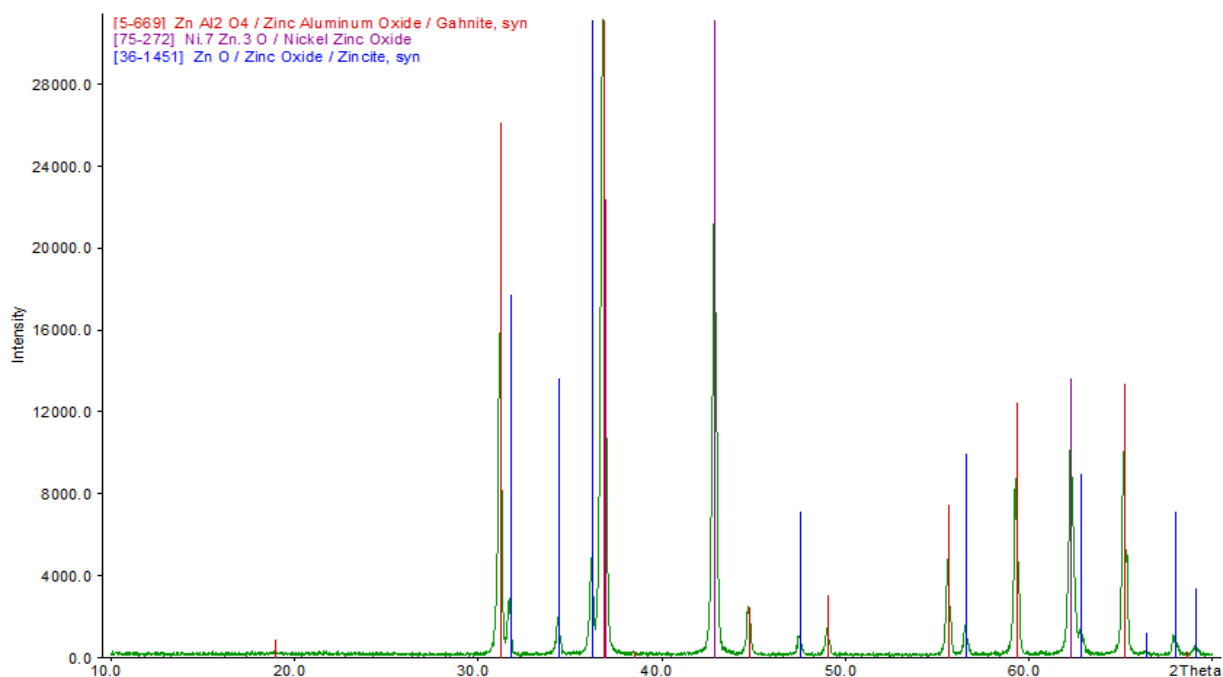


Рис.11. РФА $Zn(Ni_{0,4}Al_{0,6})_2O_{3,8}$

3.4. Итоги синтеза $Ni_{1+x}Al_{2-x}O_{4-0.5x}$

- Получено 4 образца ($x=0,1$; $x=0,3$; $x=0,5$; $x=1$)
- Во всех образцах обнаружены оба типа шпинели: обращенная и нормальная, т.е. ионы никеля частично заняли тетраэдрические позиции!!!
- Это подтверждается не только результатами РФА, но и цветами соединений (из синих они переходят в зеленоватые, потому что часть ионов заняла тетраэдрические позиции, а часть – октаэдрические, желтый + синий=зеленый)

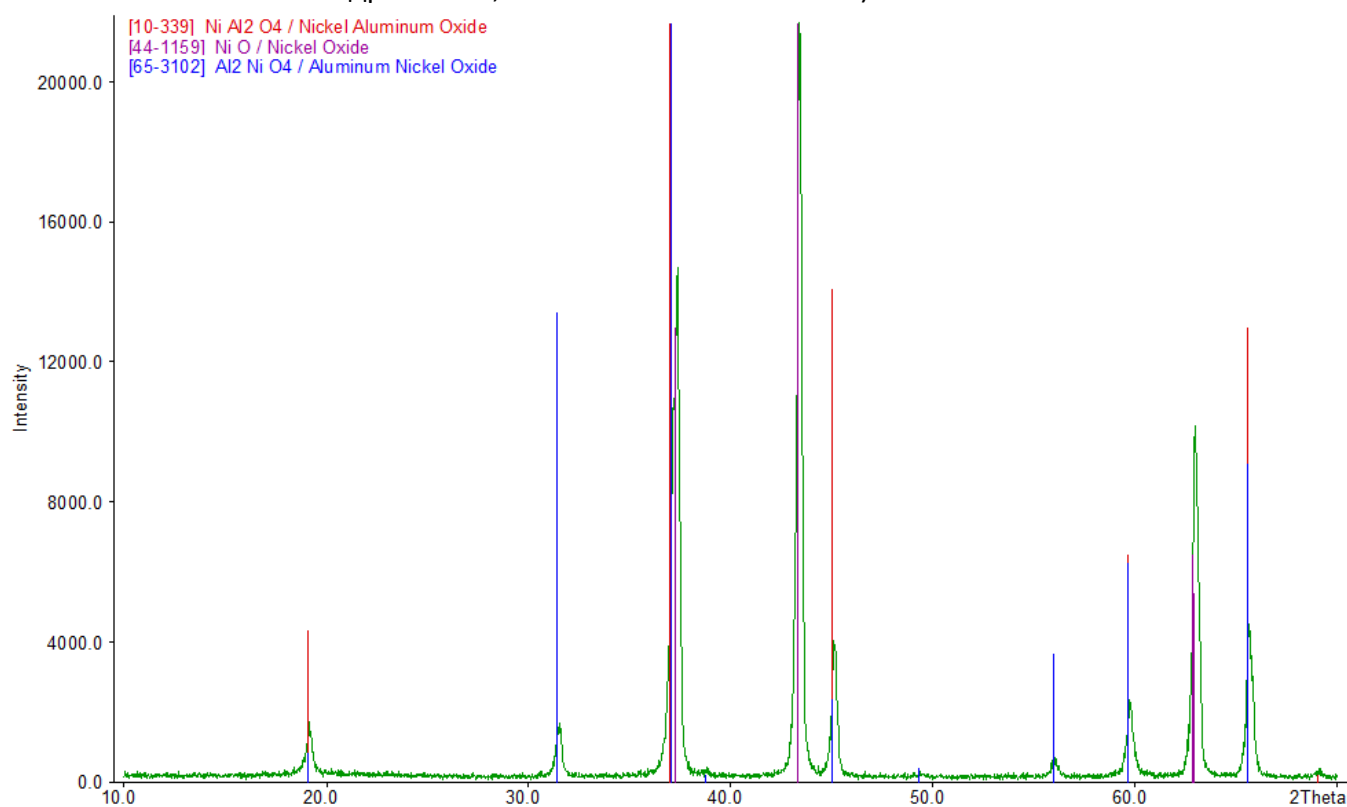


Рис.12. РФА $Ni_{1.5}Al_{1.5}O_{3.75}$



Рис.13. Серия образцов $Ni_{1+x}Al_{2-x}O_{4-0.5x}$. Твердофазное спекание

3.5. Выводы

- Для системы сложных оксидов граница растворимости по нашим данным составляет более 20%, но менее 40% для систем NiO в ZnO и ZnO в NiO
- Образцы, получаемые при синтезе шпинели $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$, являются обращенными шпинелями со всеми ионами никеля в октаэдрическом положении
- Для шпинелей состава $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ закон Вегарда выполняется
- При попытке получить $Zn(Ni_xAl_{1-x})_2O_{4-0,5x}$ вместо ожидаемого ионов никеля в октаэдрических пустотах образуется смесь сложного оксида определенного состава, оксид цинка и незамещенная цинковая шпинель.
- Никель в тетраэдрическом положении можно получить при синтезе соединений состава $Ni_{1+x}Al_{2-x}O_{4-0,5x}$ методом твердофазного спекания. Пики обращенной шпинели появляются уже и при $x=0,1$, но видимые изменения в цвете заметны только при $x = 0,3$ и выше.

4. Благодарности

За ценные советы и ответы на многие вопросы хотелось бы поблагодарить наших руководителей: Жирова А.И., Брылёва О.А., Трусова Л.А. и Григорьеву А.В. Также хотелось бы сказать спасибо Береговой Г.Д. и Смирнову Е.В. за оказание помощи в практикуме и Дорофееву С.Г. за проведение обжига образцов. Особую благодарность хотелось бы выразить Лебедеву В.А. и Елисееву А.А. за помощь в обработке результатов РФА.

5. Список использованной литературы

1. Методическая разработка к практикуму «Начала химического эксперимента» Д.О. Чаркин, А.И. Баранов, П.С. Бердоносов, издательство МГУ, 2015
2. Справочник химика (2-ое издание) т.3, «Химия», 1965
3. «Химия твёрдого тела», т.1 А. Вест, издательство «Мир», 1988
4. В.А. Алешин, К.М. Дунаева, А.И. Жиров и др.; под редакцией Ю.Д. Третьякова. Практикум по неорганической химии: Учебное пособие для студентов высших учебных заведений. М.: Издательский центр «Академия», 2004
5. Отчёты студентов ФНМ по десятинедельному практикуму прошлых лет