

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Московский государственный университет имени  
М.В.Ломоносова»

Отчет по десятинедельному практикуму

**Синтез шпинелей состава  $Zn_xNi_{1-x}Al_2O_4$  и  $Zn_xCo_{1-x}Al_2O_4$  и  
оксидных систем  $SnO_2-Cr_2O_3$**

Выполнили студенты первого курса:

Гришаев В.Ю

Забиров Ш.А

Сизов Г.Н

Руководители:

Жиров А.И.

Брылев О.А.

Трусов Л.А.

Григорьева А.В.

Москва 2016

## Оглавление

1. Введение.....	3
2. Теоретическая часть.....	3
3. Экспериментальная часть.....	5
3.1 Синтез $Zn_xNi_{1-x}Al_2O_4$ методом спекания квасцов и шенитов. ....	5
3.2 Синтез $Co_xNi_{1-x}Al_2O_4$ методом гидрокарбонатного соосаждения.....	5
3.3 получение твердых растворов состава $XSnO_2*Cr_2O_3$ методом спекания оксалатов.....	5
4. Анализ результатов.....	6
4.1 Анализ $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ .....	6
4.2 Анализ $Co_xNi_{1-x}Al_2O_4$ .....	8
4.3 Анализ $XSnO_2*Cr_2O_3$ .....	9
5. Фотоотчет.....	9
7. Результаты.....	14
8. Выводы.....	14
9. Список литературы.....	14

## 1. Введение

Цель работы состояла в исследовании возможности образования твердых растворов на основе  $ZnAl_2O_4$  при допировании его атомами никеля, кобальта. Также мы изучали систему твердых растворов  $Cr_2O_3$  в  $SnO_2$ .

Твердые растворы получали спеканием в печи смеси твердых оксидов. Кинетика твердофазных реакций лимитируется диффузией. Чтобы увеличить скорость реакции, необходимо было провести химическую гомогенизацию смеси. Для этого были использованы различные методы: гидрокарбонатное соосаждение, сплавление кристаллогидратов и оксалатов.

После получения системы растворов мы изучали рентгенограммы полученных образцов. Шпинели — основные носители магнитных свойств горных пород. В связи с разнообразной цветовой гаммой структуры  $ZnAl_2O_4$ , допированной атомами других металлов (например: Co, Ni), алюмоцинковые шпинели используют в промышленности в качестве красителей.  $SnO_2$  используют в виде порошков и керамики в производстве прозрачных, электропроводящих и теплоотражающих материалов, также как белый пигмент в производстве стекла и жаропрочных эмалей и глазури.  $SnO_2$  — катализатор реакций замещения и гидролиза. Пленки  $SnO_2$ , напыленные на стеклянные и полиэтиленовые подложки, используются в качестве антиобледенителей в самолетах, автомобилях и других видах транспорта, теплоизоляционных окнах в помещениях обогреваемых солнечным светом, прозрачных проводящих покрытий в электронных приборах. Касситерит — сырье в производстве олова.

## 2. Теоретическая часть

Шпинели-минералы класса сложных оксидов общей формулы  $AB_2O_4$ , где А и В это двухзарядные и трехзарядные катионы соответственно. Шпинели – системы твердых растворов с широким изоморфизмом катионов А и М; в пределах каждого изоморфного ряда взаимная растворимость минералов полная, между членами различных рядов ограниченная. Шпинели кристаллизуются в кубической сингонии, образуя главным образом октаэдрические кристаллы. 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.

Шпинели образуют кубическую сингонию. Элементарная ячейка содержит 32 атома кислорода в почти правильно КПУ. В структуре нормальной шпинели 8 атомов металла занимают тетраэдрические позиции, а 16 атомов металла В-октаэдрические позиции.

Алюмоцинковая шпинель обладает параметрами ячейки  $a = 8.062 \text{ \AA}$ , кубической сингонией. Нерастворима в воде. В природе встречается в виде минерала гангита.

Все шпинели отличаются высокой твердостью (5-8 по шкале Мооса), термической и химической стойкостью. Большинство шпинелей растворимы в концентрированных кислотах и все растворимы в растворах  $\text{KHSO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Нормальные шпинели имеют низкую электропроводность, обращенные – высокую.

$\text{SnO}_2$  - бесцветные кристаллы, кристаллическая решетка тетрагонального типа рутила ( $a=4,738 \text{ \AA}$ ,  $c=3,188 \text{ \AA}$ ). Нерастворим в воде, устойчив в водных растворах кислот, солей и щелочей. В природе встречается в виде минерала касситерита. Поликристаллический  $\text{SnO}_2$  получают прокаливанием солей олова (IV) на воздухе, осаждением оловянных кислот из растворов солей олова и их последующим прокаливанием на воздухе при температуре до  $1230 \text{ }^\circ\text{C}$ . Монокристаллы  $\text{SnO}_2$  получают выращиванием из паровой фазы с использованием процессов окисления, пиролиза или гидролиза соединений Sn, из растворов гидротермальным синтезом. Пленки  $\text{SnO}_2$  получают окислением пленок Sn, методом химических транспортных реакций из хлоридов Sn или оловоорганических соединений с их последующим пиролизом или гидролизом на подложках, конденсацией  $\text{SnO}_2$  в вакууме из паровой фазы, содержащей олово, кислород и оксид олова (II).

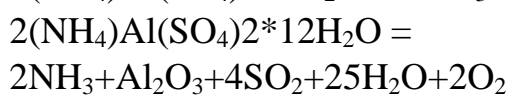
$\text{Cr}_2\text{O}_3$  (минерал эсколаит) имеет структуру типа корунда. Сингония тригональная, параметры ячейки:  $a=0,049576 \text{ нм}$ ,  $c=1,35874$ ,  $z=6$ , пространственная группа  $R\bar{3}c$ ; температура плавления  $2334 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $T_{\text{кип}}=3000 \text{ }^\circ\text{C}$ ); плотность  $5,21 \text{ г/см}^3$ ;  $C_p=119 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$ ;  $\Delta_f H=-1141 \text{ кДж/моль}$ ;  $S_{298}=81 \text{ кДж/(моль}\cdot\text{K)}$ . Его цвет меняется от светло-зеленого в тонкодисперсном материале до почти черного в больших кристаллах. Используют  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  для получения металлического хрома и его карбидов. Также  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  используют как пигмент, катализатор в органическом синтезе (окисление крекинг, гидрирование и дегидрирование), полировальный материал, компонент огнеупоров, ферритов.

### 3. Экспериментальная часть.

#### 3.1 Синтез $Zn_xNi_{1-x}Al_2O_4$ методом спекания квасцов и шенитов.

Перед работой необходимо было провести синтез прекурсора  $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ . Шенит получали по реакции:  $NiSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O = (NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ . Кипящий раствор сульфата никеля и раствор сульфата аммония слили в один сосуд и поставили в кристаллизатор. Через некоторое время выпал бледно-голубой осадок шенита.

Для получения замещенной шпинели в ступке растиралась стехиометрическая смесь никелеаммонийного шенита, цинкоаммонийного шенита и алюмоаммонийных квасцов. Смесь прокаливалась в фарфоровом тигле на газовой горелке до прекращения выделения газов



Смесь полученных оксидов отправляли в печь в начале при 900 С, после при 1200 С.

Таким образом были получены шпинели  $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$  с содержанием никеля  $x=0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1$ .

#### 3.2 Синтез $Co_xNi_{1-x}Al_2O_4$ методом гидрокарбонатного соосаждения

В ступке смешивалась стехиометрическая смесь сульфата кобальта, сульфата цинка, алюмоаммонийных квасцов и гидрокарбоната натрия (10 % избыток). Полученная сухая смесь растворялась в горячей воде. После чего нагревался до прекращения выделения углекислого газа. Происходил необратимый гидролиз:

$CoSO_4 + NaHCO_3 = Co(OH)_2 + CO_2 + Na_2SO_4$  в водной среде (аналогично для цинка и алюминия)

Осадок из гидроксидов декантировался до тех пор, пока проба на барий не стала отрицательной.

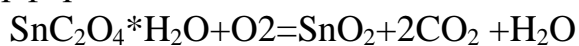
Осадок фильтровали на бумажном фильтре. Растирали в ступке и прокаливали в фарфоровом тигле на горелке. После чего прокаливали в печи при 900 и 1200 градусах.

Получены твердые растворы с  $x=0,25; x=0,50; x=0,75; x=1,00$

#### 3.3 получение твердых растворов состава $XSnO_2 \cdot Cr_2O_3$ методом спекания оксалатов

Перед началом работы мы получали моногидрат оксалата олова(II). Для этого в подкисленной серной кислотой воде растворяли сульфат олова. Отфильтровывали полученный раствор от продуктов гидролиза и приливали к нему раствор оксалата аммония. Через некоторое время выпадал белый осадок оксалата.

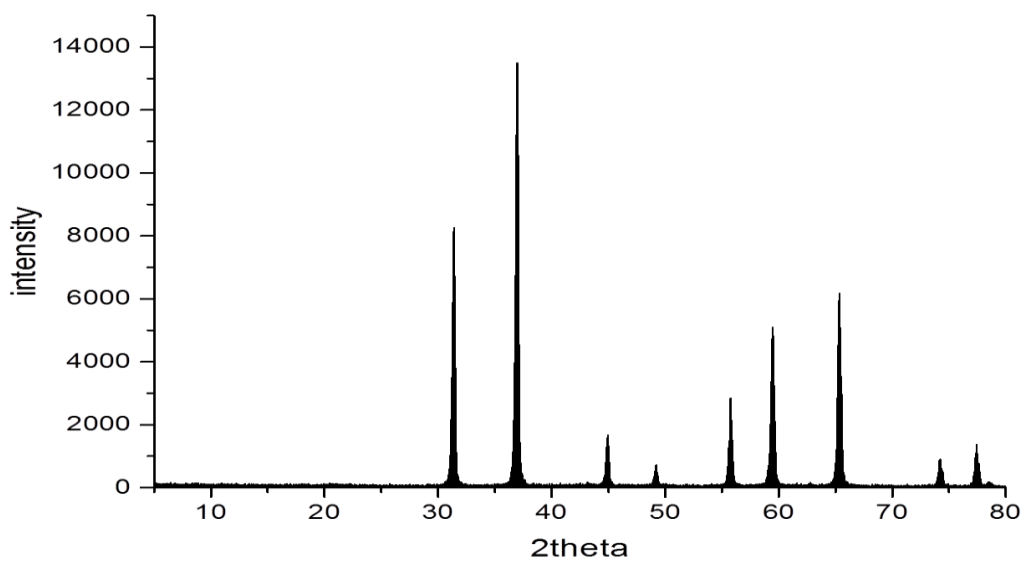
В ступке мы растирали смесь оксалатов хрома и олова и прокаливали их в фарфоровом тигле:



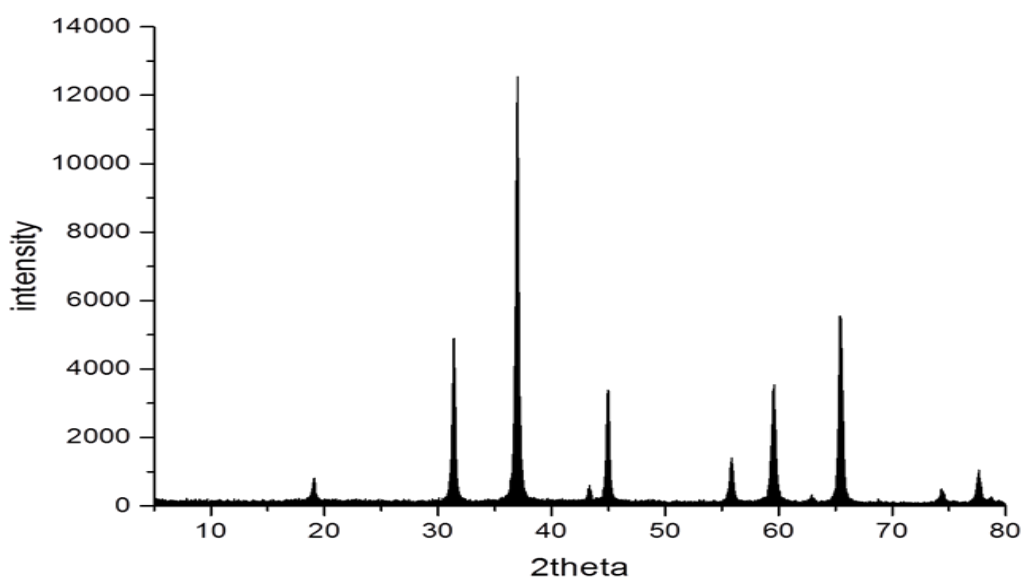
Получены растворы с  $x=10, 12, 14, 16, 20$

## 4. Анализ результатов

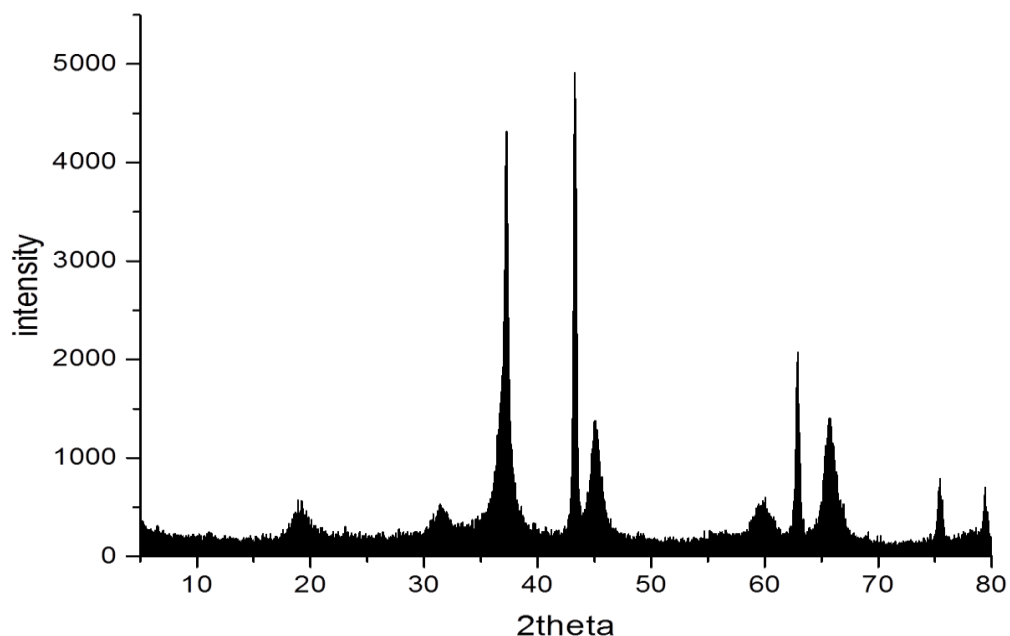
### 4.1 Анализ $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$



*Рентгенограмма  $\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Al}_2\text{O}_4$  (1)*



*Рентгенограмма  $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Al}_2\text{O}_4$  (2)*

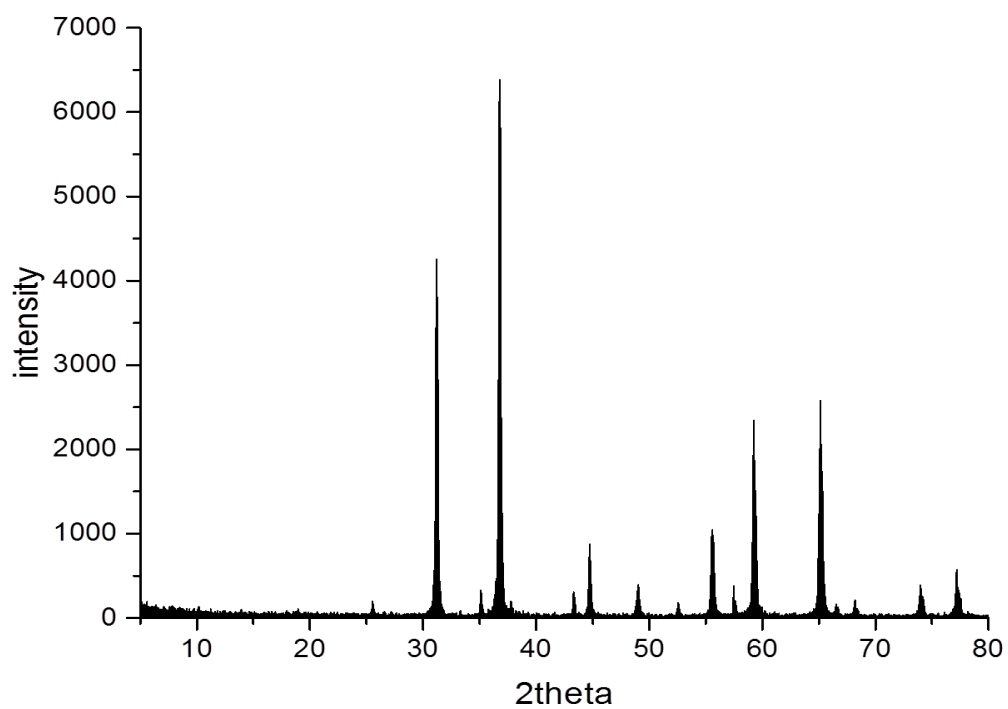


### *Рентгенограмма $NiAl_2O_4(3)$*

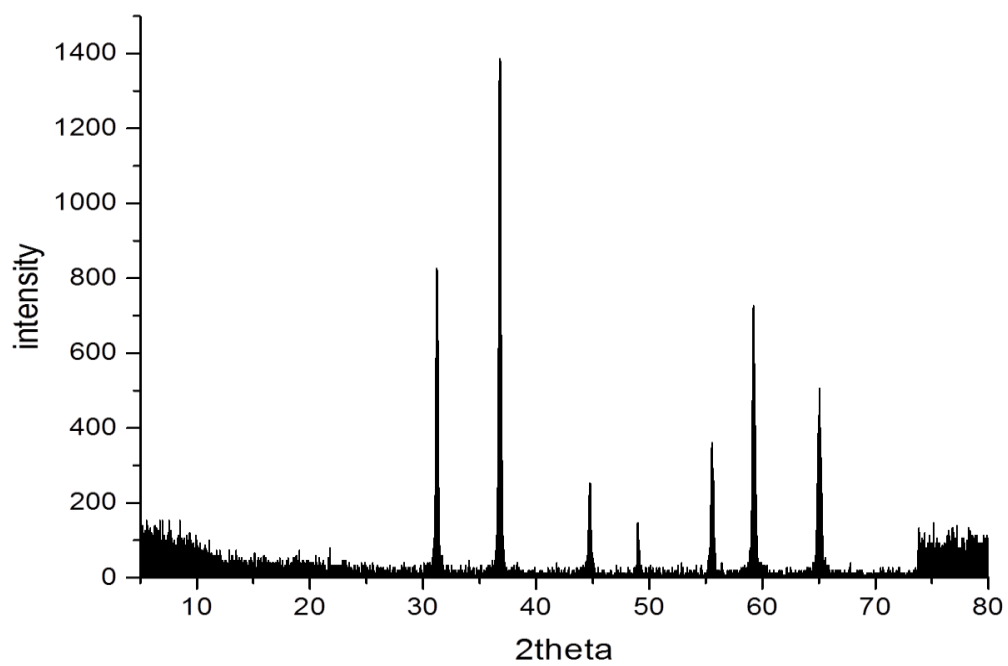
При изучении рентгенограмм образцов наблюдалось уменьшение интенсивностей пиков, соответствующих алюмоцинковой шпинели при увеличении концентрации никеля в исходной смеси. Это свидетельствует о появлении атомов никеля в решетке шпинели (можно видеть на примере представленных рентгенограмм).

С увеличением содержания никеля в исходной смеси, значительно увеличивается ширина пиков шпинели, что говорит о несовершенстве кристалла. К тому же, сильно увеличивается интенсивность примесных пиков оксида никеля. Вероятно, температура оптимального протекания реакции увеличивается при увеличении концентрации никеля в системе.

## 4.2 Анализ $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$



*Рентгенограмма  $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$  (4)*





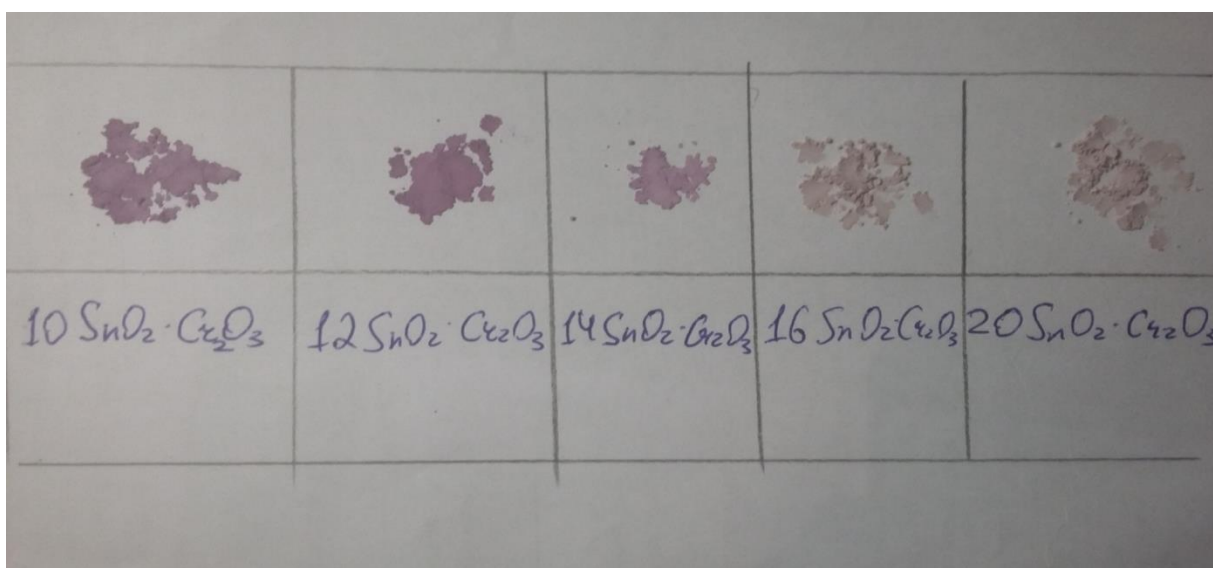
### Рентгенограмма $\text{CoAl}_2\text{O}_4(5)$

При допировании кобальтом мы наблюдали те же явления, что и при допировании никелем. Интенсивность пиков уменьшается, их ширина увеличивается.

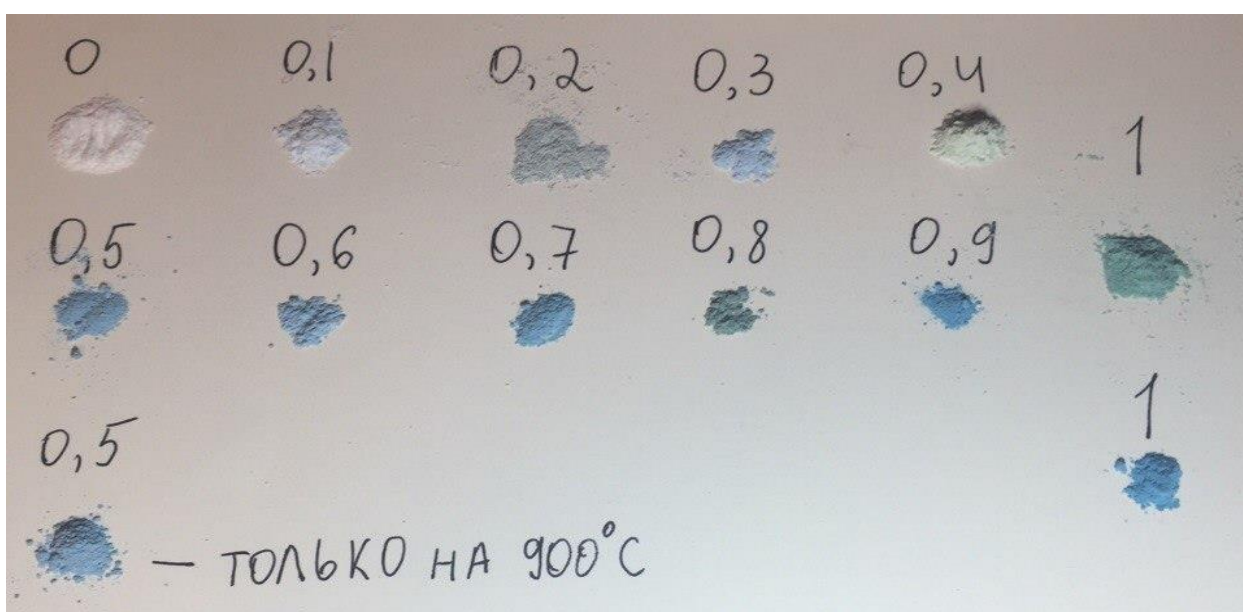
#### 4.3 Анализ $\text{XSnO}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$

Аналогично 4.1 и 4.2

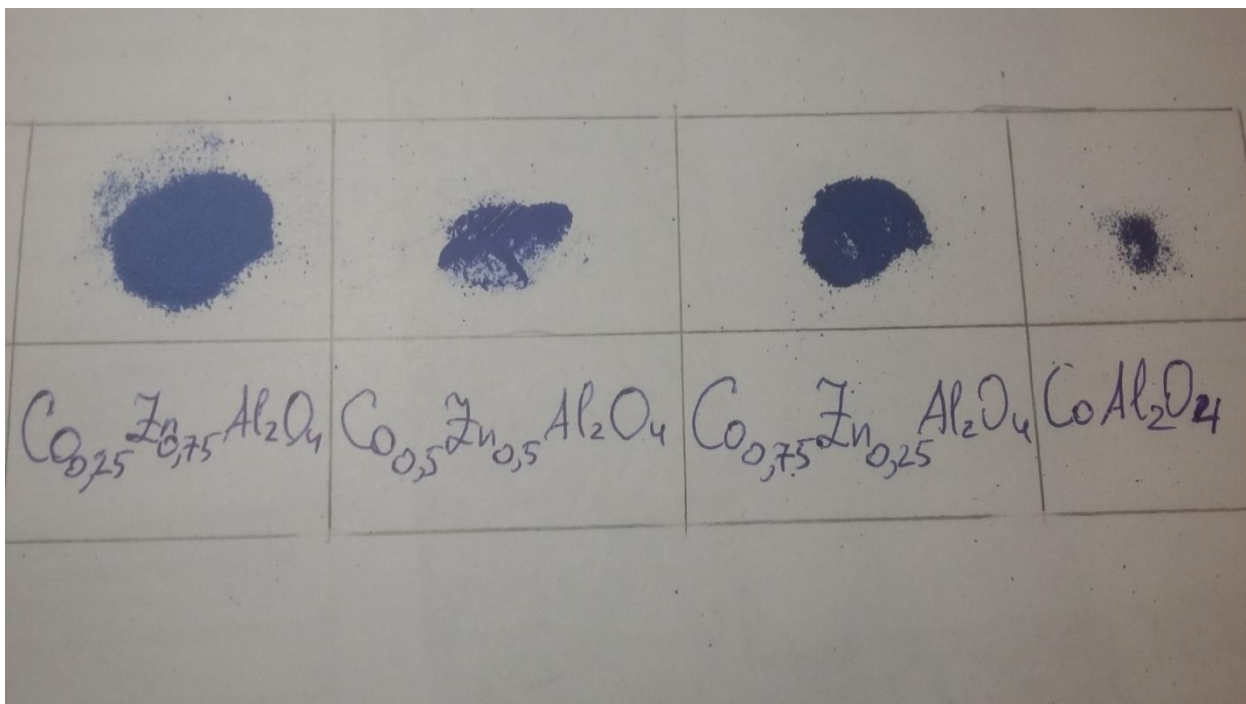
#### 5. Фотоотчет



Окраска раствора  $\text{SnO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  при различной концентрации хрома



Окраска раствора  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  при различном содержании никеля



*Окраска раствора  $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  при различном содержании кобальта*



*«Сопелька» Осажденные гидроксида кобальта, алюминия и цинка*





*Получение моногидрата оксалата олова*





*Прокаливание никелевого шенита, алюмоаммонийных квасцов и цинкового шенита*





*Почти перетертая «зефирина»*

## 7. Результаты

1. Получены шпинели составов  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Al}_2\text{O}_4$  и  $\text{Co}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Al}_2\text{O}_4$
2. Получены навыки обработки результатов рентгенофазового анализа с помощью программы WinXPow.
3. Получены твердые растворы на основе  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{SnO}_2$ , истинность которых была проверена законом Вегарда
4. Получение опыта работы в лаборатории

## 8. Выводы

С помощью методов гидрокарбонатного соосаждения и механической гомогенизации возможно получение шпинелей.

Образование твердых растворов на основе  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{SnO}_2$  методом осаждения оксалатов реально.

## 9. Список литературы

1. Практикум по неорганической химии (под руководством Третьякова Ю.Д) Издательский центр «Академия
2. Вест А., Химия твердого тела, пер. с англ. (под редакцией Ю. Д. Третьякова), М., издательский центр «Мир», 1988
3. Бляссе Ж., Кристаллохимия феррошпинелей, пер. с англ., М., 1968