

## Отчет по десятинедельному практикуму

*Синтез и исследование цинк-оловянной шпинели  
( $Zn_2SnO_4$ ) с частичным замещением Zn и Sn на Ni, Co,  
синтез благородной шпинели( $MgAl_2O_4$ ), допированной  
атомами Cr*

Руководители:

Жиров А. И.

Брылёв О. А.

Трусов Л. А.

Григорьева А.В.

Выполнили:

Пегеев Вячеслав,  
Пчелякова Татьяна

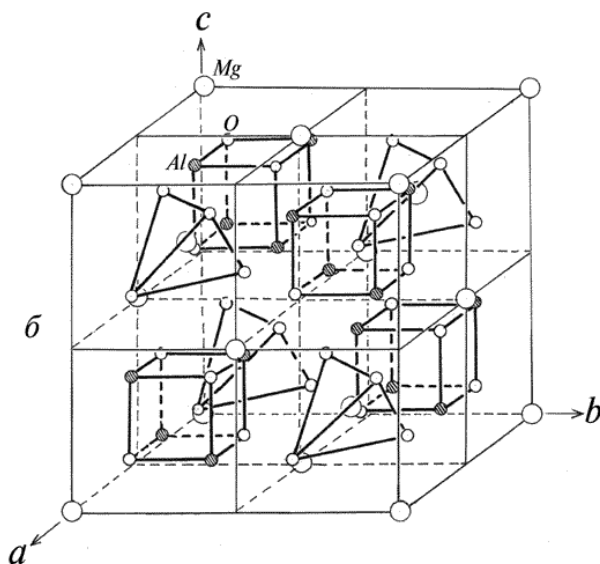
Москва 2016

## Оглавление

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	<b>3</b>
<b>ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ</b> .....	<b>5</b>
<b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b> .....	<b>6</b>
<i>Синтез оксалатов</i> .....	6
СИНТЕЗ ШПИНЕЛЕЙ .....	8
<i>Оловянная шпинель</i> .....	8
<i>Алюмомагниева шпинель</i> .....	8
<b>АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВ</b> .....	<b>10</b>
<b>ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ</b> .....	<b>13</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	<b>14</b>

## Введение

Среди многообразия химических веществ встречаются соединения со структурным типом шпинели, родоначальником которого является группа одноименных минералов класса сложных окислов с общей формулой  $AB_2O_4$ , где А, В —  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$  и другие. Шпинели представляют собой системы твёрдых растворов с широко развитым изоморфизмом катионов А и В. В зависимости от содержания преобладающего катиона М различают группы: алюмошпинели, ферришпинели, хромошпинели, титаношпинели. Шпинели кристаллизуются в кубической сингонии, образуя главным образом октаэдрические кристаллы. Элементарная ячейка включает 32 аниона О, которые образуют плотнейшую кубическую упаковку с 64 тетраэдрическими (катионы занимают 8) и 32 октаэдрическими (занимают 16) пустотами (рис.1). По характеру распределения катионов в тетраэдрических позициях выделяют шпинели: нормальные (8 тетраэдров занято катионами  $A^{2+}$ , 16 октаэдров — катионами  $M^{3+}$ ); обращенные (8 тетраэдров занято  $M^{2+}$ , 16 октаэдров -  $8A^{2+}$  и  $8M^{4+}$ , причем катионы  $A^{2+}$  и  $M^{4+}$  в октаэдрических пустотах могут распределяться как статистически, так и упорядоченно); смешанные.



Замещенные шпинели (атомы одного или нескольких элементов состава заменяются другими) используются как термостойкие красители, т.к. благодаря степени замещения хромофора (замещенного атома, придающего образцу окраску) можно варьировать оттенок. В качестве хромофоров используют ионы переходных металлов (d- и f-элементов). Например, ионы  $Ni^{2+}$ ,  $Pr^{3+}$  и  $U^{4+}$  придают многим материалам различные оттенки зеленого цвета,  $Sm^{2+}$ ,  $Nd^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  — красного,  $Yb^{2+}$  и  $Sm^{3+}$  — желтого,  $Mn^{2+}$ ,  $Rh^{3+}$  и  $Er^{3+}$  — розового и т.д.; ионы  $Co^{2+}$  и  $Cr^{3+}$ , в зависимости от матрицы, могут

окрашивать ее в различные цвета. Природные шпинели представляют ценность как полудрагоценные камни: благородная шпинель ( $MgAl_2O_4$ ), хромовая шпинель – пикотит ( $MgCr_xAl_{2-2x}O_4$ ), цинковая шпинель – ганит ( $ZnAl_2O_4$ ).

Для образования шпинели требуются достаточно высокие температуры, вследствие малой подвижности ионов в твердых телах. Исходя из правила Таммана для реакции между  $MgO$  и  $Al_2O_3$  необходимо достичь температуры  $\sim 1200^\circ C$ . Но скорость реакции между твердыми оксидами крайне мала, т.к. ее лимитирующей стадией является диффузия реагентов в слое продукта, разделяющем исходные вещества. Для замещенных шпинелей температура синтеза, как правило, понижается, а физические и химические свойства таких веществ практически не изменяются, что делает их менее энергозатратными при получении в промышленности.

## Цели и задачи

Мы сформулировали следующие цели:

- 1) Знакомство с работой в химической лаборатории
- 2) Синтез замещенных шпинелей (оксалатный и гидроксидный методы)
- 3) Анализ зависимости цвета образцов от содержания хромофора
- 4) Знакомство с методом рентгенофазового анализа и получение навыков его использования

## Экспериментальная часть

Для получения шпинелей нами предварительно были синтезированы оксалаты Zn, Sn, Ni, Co. Оксалатный метод показался нам достаточно удобным, потому что эти соли разлагаются без твердых остатков, а полученные посредством их разложения оксиды являются более реакционноспособными.

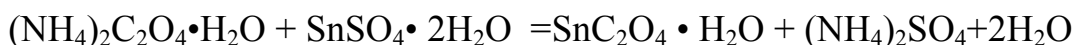
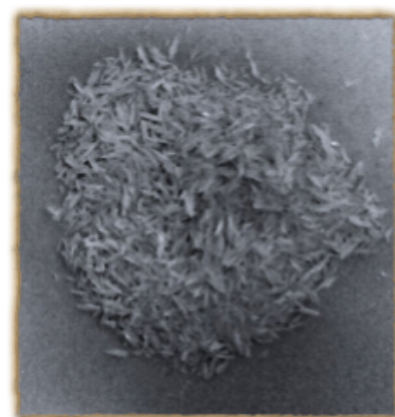
Оловянные шпинели было решено спекать при температуре 1200 °С, т.к. из литературных данных известно, что граница существования твердых растворов находится выше 1100 °С.

Алюмомагниева шпинель также спекалась при 1200 °С, т.к. ее заметная область существования достигается при этой температуре.

### Синтез оксалатов

Для получения оксалата олова (II) мы приготовили 2 раствора: сульфат олова при 90 °С (т.к. его растворимость сильно изменяется с температурой) и оксалат аммония, после чего прилили соль переходного металла к последнему раствору. Осадок желтоватого цвета отфильтровали на стеклянном фильтре, промыли спиртом (для высушивания).

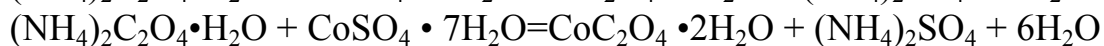
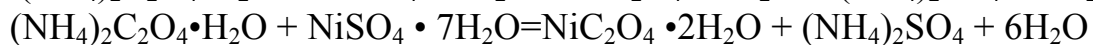
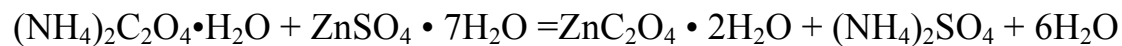
Цвет полученного соединения не соответствовал теоретическому (белому), что навело нас на мысль о наличии в нем примесей. Методика синтеза была изменена: при растворении сульфата олова происходил его гидролиз, поэтому мы подкислили раствор серной кислотой, но желтый осадок всё равно образовывался и мы отфильтровали его на бумажном фильтре, фильтрат использовали для синтеза оксалата олова. Белый осадок отделили на фильтре Шотта, получив кристаллы, похожие на кокосовую стружку. По изменению массы в процессе прокаливания на газовой горелке нами было доказано, что полученное вещество совпадает с формулой  $\text{SnC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .



	$m\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$m(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$m\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
m(г)	23,015	11,36	15,12
	$m\text{SnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$m(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$m\text{SnC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
m(г)	13,14	8,68	13,73
	$m\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$m(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$m\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
m(г)	22,8	8	10,45

	$m\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$m(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$m\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
m(г)	22,8	8	10,24

Оксалаты никеля, цинка и кобальта получали аналогичным методом.



- 1) мы изготовили насыщенные растворы сульфатов Zn, Ni (II), Co (II), Sn(II)
- 2) прилили их к насыщенному раствору  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$
- 3) охладили смесь до комнатной температуры, отфильтровали на стеклянном фильтре и промыли спиртом

## Синтез шпинелей

Были приготовлены навески оксалатов из расчёта на синтез 0,004 моль соединения

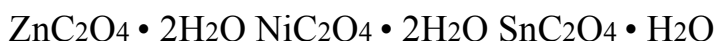
- 1)  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4$ , где  $x=0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.15, 0.2$  (степень замещения до 10%)
- 2)  $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4$ , где  $x=0.1, 0.15, 0.2$  (степень замещения до 10%)
- 3)  $\text{MgCr}_x\text{Al}_{2-x}$ , где  $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$

### Оловянная шпинель

Смесь полученных кристаллогидратов перетиралась в ступке, а после прокаливалась в алундовом тигле на газовой горелке до полного удаления кристаллизационной воды и газов  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , (эти процессы сопровождалось изменением цвета смеси и выделением газов) :



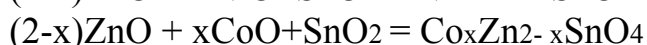
где  $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Zn}$



$x=0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3$



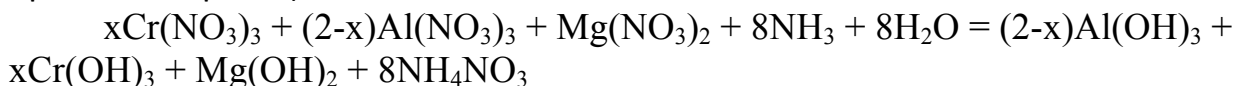
После остывания снова перетиралась и отжигалась в печи при температуре  $900^\circ\text{C}$  и после еще одного перетирания отжигалась при  $1200^\circ\text{C}$ :



### Алюмомагниевая шпинель

Эта шпинель синтезировалась нами другим методом – гидроксидным соосаждением. Способ заключается в получении малорастворимых гидроксидов, из которых путём прокаливании на газовой горелке удаляется вода.

Нами были использованы нитраты соответствующих катионов ( $\text{Mg(II)}$ ,  $\text{Al(III)}$ ,  $\text{Cr(III)}$ ), к которым приливался раствор аммиака до окончания протекания реакции:







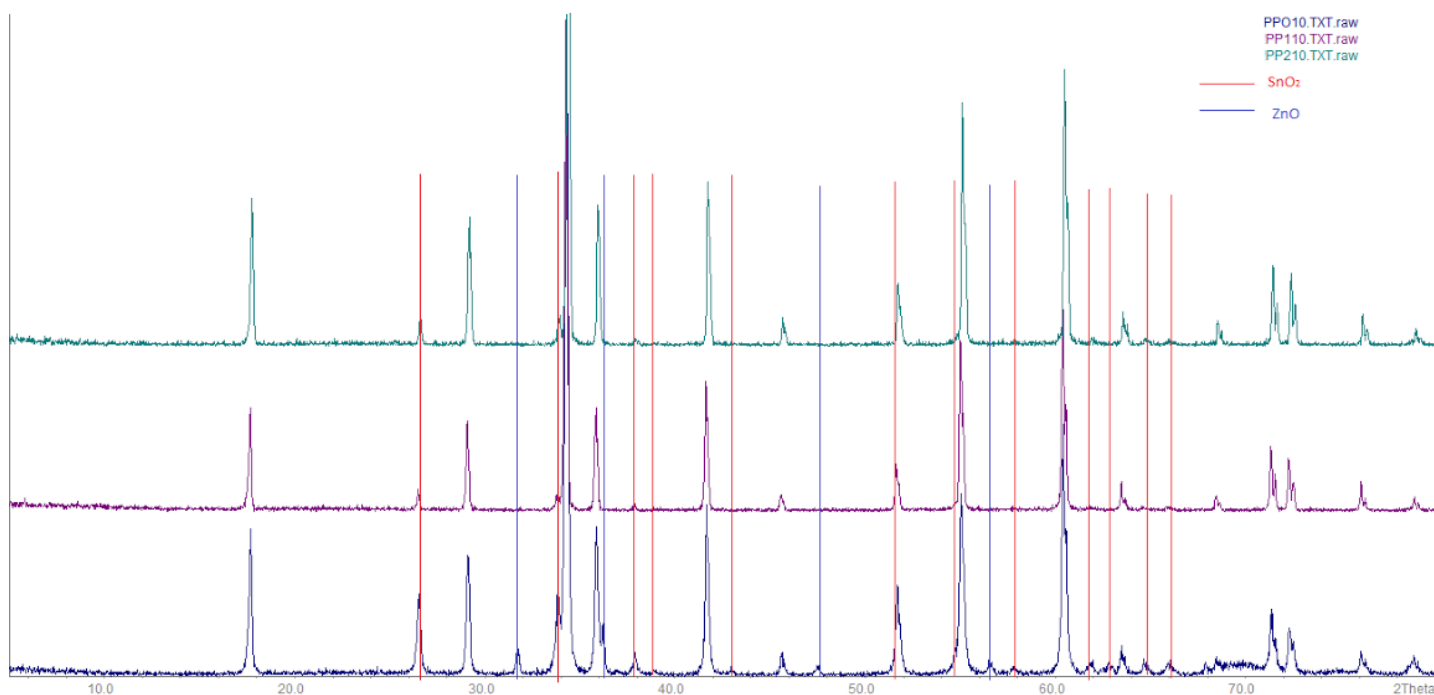
Для этого к раствору необходимых нам навесок нитратов прикапывали аммиак до окончания выпадения аморфного



осадка. После его несколько раз декантировали, отделили на бумажном фильтре и просушили. Смесь гидроксидов прокалили на газовой горелке в тигле до постоянства массы, перетерли и отожгли в печи при  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  
 $2-x\text{Al}_2\text{O}_3 + x\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MgO} = \text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{MgO}_4$

## Анализ веществ

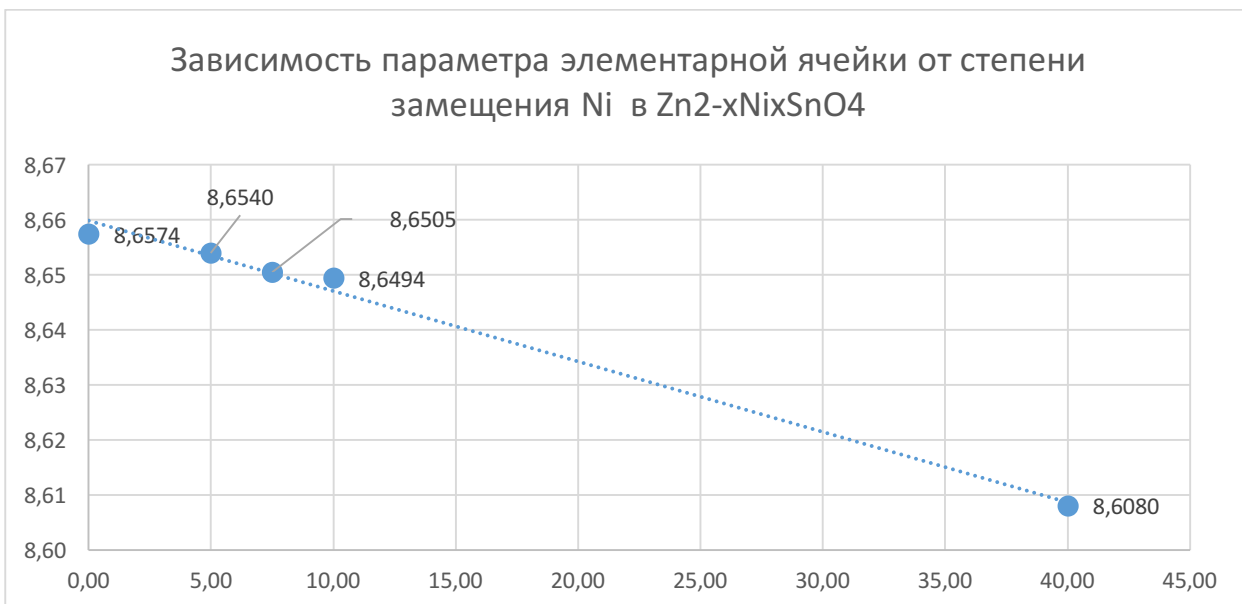
После обжига в печи образцы шпинелей были проанализированы с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Полученные результаты обрабатывались с помощью программы WinXrow. Образцы были исследованы на однофазность, у некоторых из них были рассчитаны параметры элементарной ячейки.



На рисунке три рентгенограммы образца Zn<sub>1.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>SnO<sub>4</sub>, отожженного при 900 °С, 1200 °С и 1200 °С.

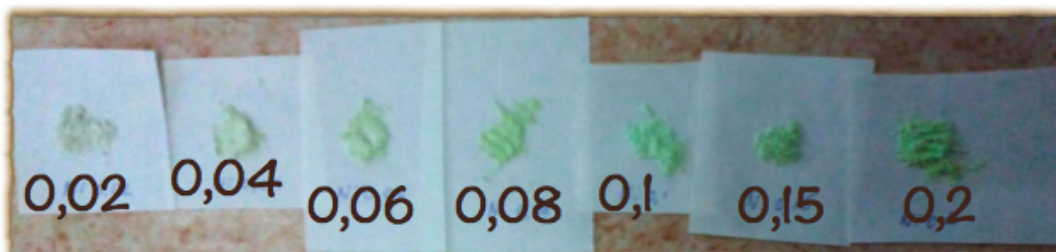
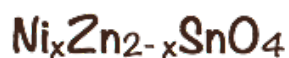
Как видно из графика, отожженная при 900 °С шпинель имеет примеси оксидов ZnO и SnO<sub>2</sub> (что подтверждается наличием пиков этих соединений), которые исчезают при дальнейшем отжиге при более высокой температуре.

Примесь оксида олова (IV) остается во всех образцах данной серии, что говорит о нестехиометрии прекурсоров между собой в процессе синтеза, или это связано с другими причинами, из-за которых SnO<sub>2</sub> остается в избытке. Повторный отжиг при 1200 °С, как видно, не изменил количество примеси.



Из графика видно, что закон Vegarda выполняется (говорить об этом сложно из-за маленькой разницы радиусов атомов и как следствие, небольшого изменения параметра ячейки). Параметры со значениями 0 и 40% замещения взяты из справочных данных библиотеки ICDD. Погрешность составляет примерно  $0,002 \text{ \AA}$  (из расчёта программы).

Образцы с различной степенью концентрации отличаются оттенками:



Как видно на фотографии, при увеличении степени замещения допанта цвет образцов сменяется с желтого на зеленый, что говорит о том, что атомы Ni встраиваются в различные позиции решетки.



Образцы замещенной алюмомагниево-шпинели слева направо в порядке увеличения концентрации Cr:  $x=0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ . Интенсивность цвета увеличивается с бледно-розового до

красноватого, что подтверждает замещение атомов Al на Cr согласно увеличению концентрации.

## Выводы и результаты

- Во время десятидневного практикума нами были синтезированы замещенные шпинели вида  $Zn_{2-x}Ni_xSnO_4$ ,  $Zn_{2-x}Co_xSnO_4$ ,  $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$  оксалатным и гидроксидным методами. При этом мы пришли к выводу, что большая гомогенность образцов достигается при химическом соосаждении гидроксидов (хотя об этом трудно судить, т.к. мы синтезировали разные шпинели разными методиками, вероятно, это зависит и от природы компонентов: неустойчивость Sn (II)). Но стоит отметить, что перетираание и спекание порошков солей – более удобный метод, позволяющий сохранить приближенно исходную стехиометрию (неочевидно, где может нарушиться исходно верное соотношение веществ-прекурсоров), если, конечно, изначальные соли были химически чистыми.
- Мы получили навыки и опыт работы в химической лаборатории, познакомились с методиками синтеза некоторых веществ (шпинелей и прекурсоров, соответственно), такими процессами как фильтрование, кристаллизация, высушивание веществ и их прокаливание.
- По наблюдениям мы сделали вывод, что оловянная шпинель ( $Zn_2SnO_4$ ) – обращенная (исходя из окраски полученных образцов, допированных Ni: из теоретических данных следует, что ион Ni(II) в тетраэдре имеет желтый цвет, в октаэдрическом окружении – синий. Т.к. при таких маленьких степенях замещения (<10%) мы делаем предположение, что Ni заменяет только ионы Zn; полученные образцы имеют зеленый цвет (с увеличением концентрации хромофора он становится только насыщеннее), а это значит, что замещение Ni происходит как в тетраэдрические, так и в октаэдрические пустоты.
- При обработке данных РФА мы установили, однофазны ли образцы, какие примеси в них содержатся и попытались ответить себе, почему они присутствуют. Рентгенограммы оловянной шпинели имеют примеси  $SnO_2$ , что говорит о сложном соблюдении стехиометрии при ее синтезе: окисление Sn (II) происходило еще в растворе при синтезе оксалата, поэтому мы не исключаем, что часть полученной нами соли не отвечала теоретическому составу. Также мы научились с помощью программы WinXrow определять параметры кристаллической решетки образцов и смогли проверить справедливость закона Вегарда для наших шпинелей.

## Список литературы

- 1) «Неорганическая химия», под ред. Ю.Д. Третьякова, т.1 — М.: «Химия», 2001.
- 2) Отчеты по десятинедельному практикуму прошлых лет.
- 3) «Справочник химика», 2-е изд., под ред. Б.П. Никольского, т.3, — М.: «Химия», 1965.
- 4) «Химия твердого тела», А. Вест — М.: «Мир», 1988
- 5) «Рентгенография минералов», М.Ю.Пущаровский,- М.:ЗАО «Геоинформмарк», 2000