

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ДГТУ)

Кафедра «Химия»

**Получение пирофорных порошков металлов методом
термического разложения и изучение их свойств**

Методические указания к выполнению лабораторной работы

Ростов-на-Дону
2023

Составители д-р техн. наук, проф., В. Э. Бурлакова, канд. техн. наук,
доц., Е. Г. Задошенко

УДК 621.3+539.2+542

Получение пирофорных порошков металлов методом термического разложения и изучение их свойств: Метод. указания к выполнению лабораторной работы. Ростов-на-Дону: Издательский центр. 2013. – 8 с.

Печатается по решению методической комиссии факультета
"Биоинженерия и ветеринарная медицина".

© В.Э. Бурлакова, Е.Г. Задошенко, 2023
© Издательский центр ДГТУ, 2023

Для получения самовоспламеняющихся («пирофорных») порошков железа и некоторых других металлов (кобальта, никеля) применяется термическое разложение соли щавелевой, лимонной или муравьиной кислоты соответствующего металла. Тонкие порошки металлов используют для уменьшения пористости при спекании смеси (шихты) в порошковой металлургии, а также для изготовления материалов с уникальными свойствами. На основе высокодисперсных металлических порошков изготавливают металлические фильтры, катализаторы (например, порошок никеля - катализатор гидрирования органических веществ), мембраны для топливных элементов, самосмазывающиеся материалы (твердая смазка, например, графит, сульфиды, селениды, заключена в порах самого изделия) и подшипники скольжения.

Средний размер частиц порошкообразного железа около 5-10 мкм. Их огромная поверхность соприкосновения с воздухом резко повышает скорость окисления железа. При этом выделяется тепло и порошок воспламеняется.

Цель работы: получение пирофорных порошков металлов методом термического разложения и изучение их свойств.

Материалы и оборудование: Штатив с пробирками и подбортные к ним резиновые пробки, пробиркодержатель или штатив, спиртовка, электроплитка, химический стакан, воронка, фильтровальная бумага, вата, огнеупорная подставка, широкая стеклянная трубка, большая фарфоровая чашка, чашка Петри, стеклянная палочка, воронка Бюхнера для фильтрования, предметное или часовое стекло, магнит, установка для фильтрования, состоящая из штатива с кольцом и воронки, лимонная кислота, 1 М сульфат железа (II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, мелкие железные стружки или опилки, 1 М оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ или другой растворимый в воде оксалат (натрия, калия), 1 М сульфат никеля NiSO_4 , муравьиная кислота, 1 М сода (карбонат натрия), 1 М раствор нитрата серебра, 1 М раствор хлорида бария, концентрированные растворы: хлорида кобальта, хлорида марганца, сульфата меди, щавелевой кислоты; пероксид водорода, дистиллированная вода.

Экспериментальная часть

Опыт 1. Получение пирофорного порошка железа из оксалата железа. К 30 мл 1 М раствора FeSO_4 в химическом стакане на 100 мл добавляют 30 мл раствора оксалата аммония. Выпадает лимонно-желтый осадок оксалата железа.

Осадок отфильтровывают, фильтр помещают в чашку Петри или фарфоровую чашку и высушивают в сушильном шкафу.

Сухой порошок оксалата железа засыпают в пробирку на 1/4 ее объема и прокаливают, держа ее в пламени спиртовки с небольшим наклоном в сторону отверстия. Прокаливание ведут при умеренной температуре (150-200 °C). Капли воды снимают со стенок пробирки ватой или трубочкой, свернутой из фильтровальной бумаги. Как только лимонно-желтый порошок почернеет, нагревание прекращают, а пробирку закрывают пробкой.

Еще теплое содержимое пробирки (**не все!!!**) аккуратно высыпают с некоторой высоты в широкую фарфоровую чашку. Что наблюдается? Напишите уравнения всех протекающих реакций.

Опыт 2. Получение пирофорного порошка железа из цитрата железа. В стаканчик на 50 мл вносят 10 мл концентрированного водного раствора лимонной кислоты и небольшими порциями добавляют мелкие железные опилки, смесь нагревают на электрической плитке, помешивая. При этом железо химически растворяется, выделяя водород. Приведите уравнение реакций

Раствор цитрата железа (II) переливают в фарфоровую чашку, упаривают до начала кристаллизации соли в фарфоровой чашке, охлаждают, затем выпавшие красно-коричневые кристаллы отфильтровывают и сушат в сушильном шкафу.

Сухой порошок цитрата железа засыпают в пробирку на 1/4 ее объема и прокаливают, держа ее в пламени спиртовки с небольшим наклоном в сторону отверстия. В ходе разложения воду удаляют, как описано выше. Реакция термического разложения $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ сопровождается выделением монооксида углерода CO и углерода. Приведите уравнения всех протекающих реакций

Опыт 3. Получение наноразмерного порошка никеля из формиата никеля. Для получения никеля в мелкодисперсной форме используют формиат никеля(II). Поскольку никель плохо растворяется в органических кислотах, формиат никеля удобно получать по реакции обмена.

Для осаждения желтовато-зеленого карбоната никеля к 15 мл раствора сульфата никеля в стеклянном стаканчике добавляют соду или 15 мл ее концентрированного водного раствора. При взаимодействии с водой (гидролиз) карбонат никеля частично переходит в гидроксид никеля.

Осадок быстро отфильтровывают, переносят в фарфоровую чашку и растворяют его при нагревании на электроплитке в муравьиной кислоте (**Осторожно! Под тягой!**).

При этом выделяется углекислый газ и образуется зеленоватый раствор формиата никеля $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который кристаллизуется при осторожном упаривании раствора. Кристаллы высушивают в сушильном шкафу, переносят в пробирку и прокаливают при температуре 260 °С, держа пробирку в пламени спиртовки или над электроплиткой с небольшим наклоном в сторону отверстия. В ходе разложения воду удаляют, как описано выше. Как только светло-зеленый порошок почернеет, нагревание прекращают, а пробирку закрывают пробкой.

Опыт 4. Получение наноразмерного порошка кобальта из оксалата кобальта. Для получения кобальта в мелкодисперсной форме используют оксалат кобальта(II) $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (розово-красные кристаллы, разлагаются около 200 °С). Оксалат кобальта получают смешиванием концентрированных горячих растворов хлорида кобальта с полуторакратным раствором щавелевой кислоты или оксалата аммония. После выпадения осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы (проба с нитратом серебра) и высушивают в сушильном шкафу при 50-60 °С. Прокаливание осадка проводят аналогичным образом, как и прокаливание оксалата железа. (См. опыт №1).

Опыт 5. Получение наноразмерного порошка марганца из оксалата марганца. Оксалат марганца получают сливанием горячих концентрированных растворов, содержащих 10 г хлорида марганца и полуторакратный избыток от стехиометрии щавелевой кислоты (или оксалата аммония). Осадок образуется спустя 3-5 минут после сливания. Все последующие операции с осадком: фильтрация, промывание, высушивание и прокаливание проводят аналогичным образом, как при получении оксалата кобальта (См. опыт №4).

Опыт 6. Получение наноразмерного порошка меди из оксалата меди. Оксалат меди получают сливанием горячих концентрированных растворов, содержащих 10 г сульфата меди и полуторакратный избыток от стехиометрии щавелевой кислоты (или оксалата аммония). Осадок образуется спустя 3-5 минут после сливания. После выпадения осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой до отрицательной реакции на сульфат-ионы (проба с хлоридом бария) и высушивают в сушильном шкафу при 50-60 °С.

Прокаливание осадка проводят аналогичным образом, как и прокаливание оксалата железа (См. опыт №1).

Опыт 7. Исследование свойств пирофорных металлов. а) К раствору пероксида водорода добавляют немного полученного тонкодисперсного порошка металла. Что наблюдается? В каком качестве присутствует тонкодисперсный металл в реакции? Напишите уравнение протекающей реакции.

б) Насыпают немного полученных в опытах 1-4 наноразмерных порошков металлов на фильтровальную бумагу, подносят снизу к фильтрам с веществами (опыты №№1-4) брусок постоянного магнита и перемещают его вдоль бумаги. Что наблюдается? Сделайте вывод о свойствах полученных металлов.

Опыт 8. Определение размера частиц методом седиментационного анализа. Определяют размер частиц, полученных при проведении данной лабораторной работы, методом седиментационного анализа. На основе результатов седиментационного анализа строят гистограмму в координатах «размер частиц-процентное содержание» для всех полученных наночастиц металла, пример гистограммы представлен ниже на рис. 1. На основе гистограммы делают вывод о размере наночастиц металлов.

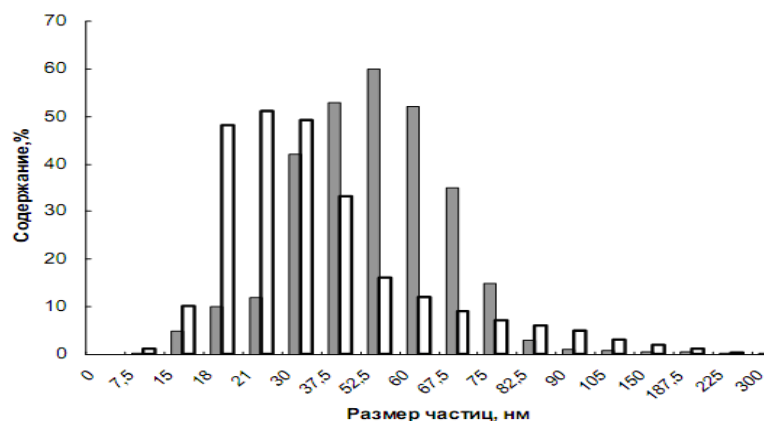


Рис.1. Гистограмма «Дисперсионный состав наночастиц металлов»

Обработка и представление результатов работы

Полученные данные представляются в отчете, который должен содержать:

- Цель работы;
- Методику синтеза наночастиц используемым методом;
- Схемы и уравнения реакций синтеза наночастиц металлов соответствующие каждой стадии синтеза;
- Спектр распределения частиц по размерам;
- Гистограмму распределения частиц синтезированного порошка в координатах «размер частиц- процентное содержание», построенную в MS Excel;
- Выводы о размерах наночастиц, полученных в данной работе.

Контрольные вопросы

1. Какие способы получения пиррофорных наночастицы металлов используются?
2. Какие химические способы получения используются в лабораторной работе?
3. Какие химические реакции протекают при термическом разложении солей органических кислот металлов?
4. Какими свойствами обладают пиррофорные порошки металлов? Объясните, почему?
5. В чем заключается сущность метода седиментационного анализа?

Литература

1. Евдокимов А. А., Мишина Е.Д., Вальдер В.О. и др. / под ред. А.С. Сигова. Получение и исследование наноструктур. Лабораторный практикум по нанотехнологиям. М.: БИНОМ, 2010. – 146 с.
2. Шабанов Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов.: Учеб. пособие. М.: Академкнига, 2006- 306 с.
3. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.:ФИЗМАТЛИТ, 2005- 410с.

Составители д-р техн. наук, проф., В. Э. Бурлакова, канд. техн. наук,
доц., Е. Г. Задошенко

Получение пирофорных порошков металлов методом термического раз-
ложения и изучение их свойств

Методические указания к лабораторной работе

Издательский центр ДГТУ
Адрес университета и полиграфического предприятия:
344000, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1.