

Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова
Факультет наук о материалах

Отчёт по десятинедельному практикуму на тему:
Исследование системы $\text{MgO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

Студентов 1-го курса:

Горожанкина Дмитрия
Воронова Алексея

Научный руководитель:

Баранов А.И.

Москва
2002 г.

Содержание

Цели и задачи	3
Литературный обзор	4-6
Экспериментальная часть и расчёты	7- 11
Анализ результатов	12
Спектры поглощения	13
Диаграммы РФА	14-15
Выводы	16
Список литературы	17

Цели и задачи

Перед группой была поставлена цель синтезировать ряд соединений, задаваемых формулой $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, где $X = 1; 0,8; 0,6; 0,4; 0,2; 0$. Интересно заметить, что соединение CoAl_2O_4 имеет синюю окраску, а соединение MgAl_2O_4 – белую. В связи с этим главной задачей являлся синтез соединения красного оттенка. По замыслу эти цвета должны символизировать собой соответствующие цвета российского флага.

Работа была разделена на несколько этапов:

- написание литературного обзора
- расчет необходимого количества исходных веществ
- синтез $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ при $X = 1; 0,8; 0,6; 0,4; 0,2; 0$
- анализ и оценка промежуточных результатов
- выдвижение предположений о составе вещества красного оттенка
- попытка синтеза этого соединения
- общий анализ результатов и составление отчёта о проделанной работе

Литературный обзор

Вещества общего состава $Mg_xCo_{1-x}Al_2O_4$, предложенные для синтеза нашей группе, относятся к классу шпинелей. Давно известны и хорошо исследованы вещества $MgAl_2O_4$ и $CoAl_2O_4$ (“Тенарова синь”).

Термин «шпинельная структура» происходит от названия минерала $MgAl_2O_4$, который кристаллизуется в кубической системе. Среди природных минералов различают благородную, обыкновенную, хромовую, цинковую шпинели; некоторые разновидности считаются драгоценными камнями.

Структура шпинели была впервые изучена Брэггом и Нишикава, ее элементарная ячейка содержит восемь «молекул» $(A^{II}, B_2^{III})O_4$. Относительно большие ионы кислорода образуют гранецентрированную кубическую решетку. В такой плотно упакованной кубической структуре существуют два вида пустот (мест): тетраэдрические и октаэдрические, окружение которых состоит из четырех и шести ионов кислорода соответственно. На каждые 32 атома кислорода с плотнейшей упаковкой приходится 32 октаэдрические и 64 тетраэдрические пустоты, но в пространственной группе шпинели существуют эквивалентные позиции только для 8 атомов с тетраэдрической и 16 атомов с октаэдрической координацией. Поэтому было бы естественно в тетраэдрические позиции поместить атомы А, а в октаэдрические – атомы В. Шпинели MA_2O_4 , где $M = Mg, Fe, Co, Mn$ или Zn , имеют именно такую структуру, но у некоторых шпинелей атомы А и В расположены по-другому. В таких структурах восемь тетраэдрических позиций заняты не атомами А, а половиной атомов В; остальная половина атомов В вместе с атомами А статистически размещена по 16 октаэдрическим позициям. Такие «обращенные» шпинели обычно обозначают формулой $B(AB)O_4$, чтобы отличить их от шпинелей первого типа AB_2O_4 .

Тип шпинели характеризуется параметром λ , который равен доле атомов В, находящихся в тетраэдрических пустотах; в некоторых работах используется степень инверсии ($\gamma = 2\lambda$). Для обычной шпинели $\lambda = 0$, для обращенной $\lambda = 1$.

Параметр λ может иметь и промежуточные значения, и для данной шпинели не обязательно постоянен, а в некоторых случаях может меняться при соответствующей термической обработке.

Для описания структуры удобно разделить элементарный куб с ребром a на восемь октантов с ребрами, равными $\frac{1}{2}a$, как показано на рис.1. Анионы (ионы кислорода) размещаются одинаково во всех октантах. Каждый октант содержит четыре аниона, которые образуют тетраэдр, как показано на рис. 2. Ребро гранецентрированного куба, образованного ионами кислорода, равно $\frac{1}{2}a$. Октанты в элементарной ячейке, которые имеют только одно общее ребро, в отношении расположения катионов идентичны (см. рис. 1). На рис. 2 показано положение ионов в двух смежных октантах; видно, что тетраэдрические узлы в одном из октантов находятся в его центре и в четырех из восьми вершин. В смежном октанте центральное место ионом металла не занято, но половина угловых мест заполнена. Четыре иона металла располагаются на четырех пространственных диагоналях в положениях, аналогичных, но противоположных (относительно центра куба)

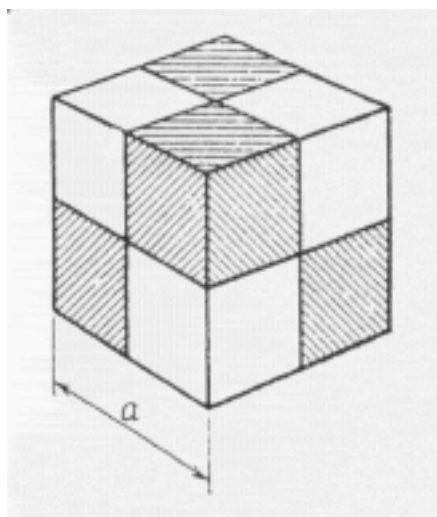


Рис. 1. Схематическое изображение элементарной ячейки шпинельной структуры.

положениям ионов кислорода, то есть на расстояниях, равных одной четверти длины диагонали от вершины куба. Поэтому кислород и «октаэдрические» ионы металла в этом октанте образуют куб с ребром $\frac{1}{2}a$.

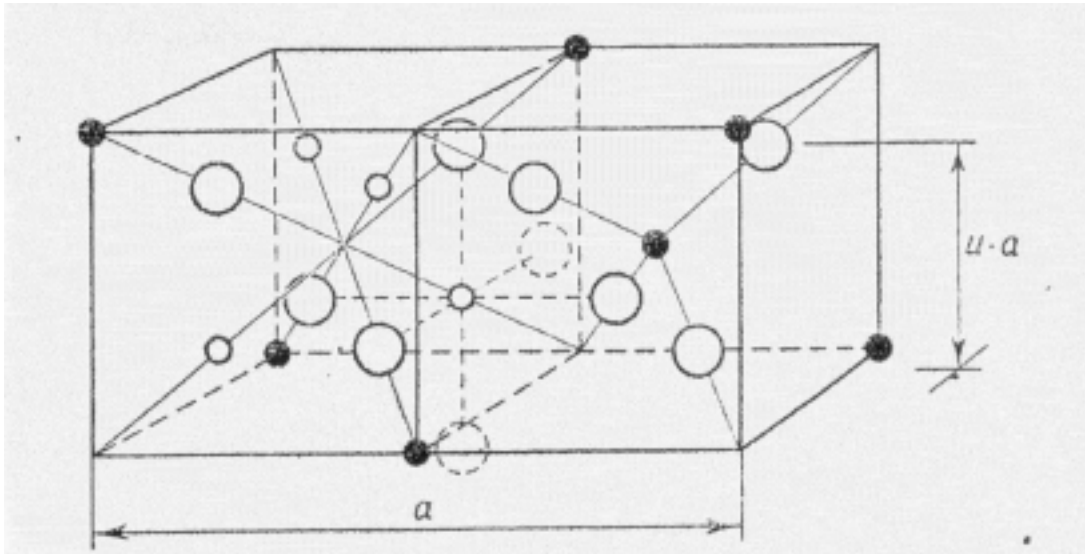


Рис. 3. Два октанта шпинельной структуры.

Большими светлыми кружками обозначены ионы кислорода, малыми светлыми и черными - ионы металла в октаэдрических и тетраэдрических узлах соответственно.

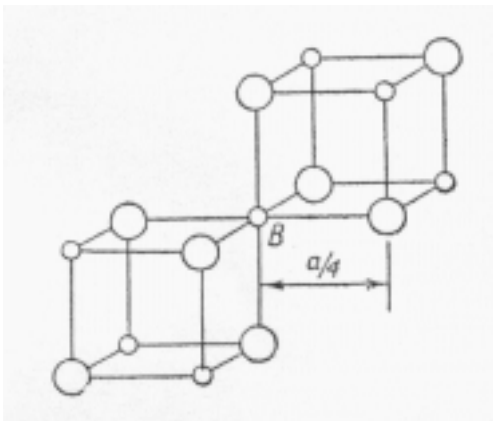


Рис. 2. Ближайшее окружение катиона, находящегося в октаэдрическом узле шпинельной структуры.

Большие кружки - ионы кислорода, малые кружки - ионы металла в октаэдрических узлах.

Окружение иона, находящегося в тетраэдрическом узле, другими ионами имеет строго кубическую симметрию. Этого нельзя сказать об окружении иона в октаэдрическом узле. Окружение «октаэдрических» ионов в идеальной решетке имеет кубическую симметрию в отношении ионов кислорода и не имеет такой симметрии в отношении ближайших ионов металла, что демонстрирует рис. 3.

CoAl_2O_4 имеет структуру нормальной шпинели, а MgAl_2O_4 обращен на 88%, т.е. атомы магния занимают $1/8$ часть тетраэдрических пустот.

Выдвижение предположений о составе вещества красного оттенка

По литературным данным структура MgO и CoO - типа NaCl. $D(\text{Mg} - \text{O})=2,11$, $D(\text{Co} - \text{O})=2,15$. MgO –бесцветный, цвет CoO – от темно-зеленого до черного.

Магний в MgAl_2O_4 имеет тетраэдрическое окружение, а в MgO – октаэдрическое. Однако оба соединения бесцветны. Следовательно, можно предположить, что координация магния не будет влиять на цвет соединения $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$. С другой стороны, кобальт в тетраэдрическом окружении – синий (CoAl_2O_4), а в “октаэдре” часто имеет оттенки красного (CoSO_4). Поэтому логично предположить, что для получения красного цвета в исследуемой нами системе нужно подобрать такие соотношения компонентов, чтобы кобальт имел координационное число шесть. Если такое возможно в системе $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, то шпинель такого состава должна быть обращенной, поскольку только в обращенной шпинели часть атомов Me^{II} занимает позицию Me^{III} , имеющих октаэдрическое окружение. Если эта возможность и реализуется в нашем случае, то с максимальной вероятностью атомы кобальта будут статистически распределены по всем возможным позициям. То есть, даже если часть атомов кобальта перейдет в позиции алюминия, цвет соединения вряд ли будет красным, т.к. много атомов останется в тетраэдрическом окружении.

Известно, что при $x=1$ цвет соединения $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ белый, а при $x=0$ – синий. После синтеза образцов с $x=0,6$ и $x=0,8$, которые имели синий и голубой цвета, было высказано предположение, что присутствие кобальта сильно влияет на окраску соединения. Поэтому было закономерным синтезировать оксид с минимальным содержанием кобальта. Однако цвет $\text{Mg}_{0,96}\text{Co}_{0,04}\text{Al}_2\text{O}_4$ оказался светло-голубым. Далее возникла гипотеза, что для получения оксида красного цвета, из системы MgO - CoO - Al_2O_3 необходимо исключить Al_2O_3 . Рассматривалась структура $\text{Co}_y\text{Mg}_{1-y}\text{O}$. Было решено синтезировать образцы для $y = 0,12; 0,2; 0,3; 0,5$ с целью прослеживания динамики изменения цвета.

Экспериментальная часть

Синтез веществ заключался в получении исходных реагентов (шенитов и алюмоаммониевых квасцов) с двумя методами дальнейшего синтеза: плавлением в собственной кристаллизационной воде(I) и гидрокарбонатным соосаждением(II).

Этапы(I):

- взвешивание исходных реагентов (шенитов и алюмоаммониевых квасцов)
- прокаливание навесок в пламени газовой горелки
- прокаливание навесок в пламени воздуходувной горелки
- отжиг навесок в печи при $t^0 = 900^{\circ}\text{C}$
- отжиг навесок в печи при $t^0 = 1200^{\circ}\text{C}$

Этапы(II):

- взвешивание исходных реагентов (шенитов, алюмоаммонийных квасцов и гидрокарбоната натрия)
- гидролиз смеси в кипящей воде
- промывание осадка
- прокаливание осадка в пламени газовой горелки
- отжиг навесок в печи при $t^0 = 900^{\circ}\text{C}$
- отжиг навесок в печи при $t^0 = 1200^{\circ}\text{C}$

Получение исходных реагентов

Получение исходных реагентов проводили методом перекристаллизации из насыщенного раствора. Необходимо было подобрать оптимальные условия для максимального выхода продукта. Поскольку растворимость большинства солей возрастает с увеличением температуры, ясно, что раствор должен иметь как можно большую температуру. Однако уже при 80°C вода в значительной мере выкипает из раствора, следовательно, изначально она в любом случае должна быть в избытке. Поэтому мы воспользовались следующими данными:

Таблица растворимости в воде используемых солей (в процентах по массе)

	20 °C	60 °C
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	26,6	37,1
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	25,2	35,3
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	26,6	35,5
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	43	46,8
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	15,23	26,02
$\text{MgSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7,18	21,07
$\text{CoSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	11,5	25,1

Получение магниевого шенита

В качестве исходных веществ использовались $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. В стакан на 50 мл налили 24 мл воды и насыпали 12,31 г $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, в другой стакан было налито 8 мл воды и насыпано 6,6 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. В обоих стаканах часть соли растворилась. Насыщенный раствор нагревали до 60°C , непрерывно помешивая. Обе соли полностью растворились. Растворы слили в один стакан. Сразу выпал осадок. Раствор охладили до 20°C ; по мере охлаждения раствора из него выпадали бесцветные кристаллы. Полученный таким образом осадок отфильтровали на вакуумном фильтре, а затем сушили в течение недели при комнатной температуре.

В растворе протекала реакция:



Выход шенита составил около 66%.

Методика получения алюмоаммонийных квасцов и шенитов кобальта аналогична приведенной выше; в некоторых случаях для синтеза конечных продуктов - оксидов – были использованы готовые препараты – продажная форма $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Получение $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$

Получение соединений состава $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ производили двумя способами.

I)

Необходимые количества алюмоаммонийных квасцов и шенитов магния и кобальта были взвешены и тщательно растерты в фарфоровой ступке. Смесь (розовый порошок) поместили в фарфоровый тигель и поставили прокаливаться на газовой горелке в вытяжном шкафу. Порошок в тигле стал оплавляться с краев, далее вещество расплавилось и потемнело (смесь расплавилась в своей кристаллизационной воде), началось бурное выделение газов(1). Процесс продолжали до прекращения выделения газов (определялось визуально). Вещество в тигле из бордовой жидкости превратилось в твердую пористую структуру светло-фиолетового цвета.

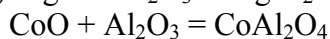
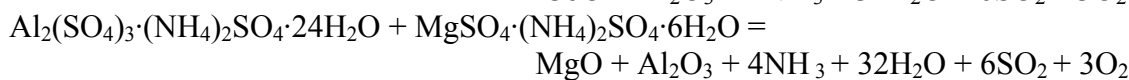
Образец охладили до комнатной температуры; он был растерт в фарфоровой ступке. В некоторых случаях порошок ставили прокаливаться на газовую горелку повторно. После вышеописанных действий смесь пересыпали в огнеупорный (алундовый) тигель и ставили прокаливаться на воздуходувную горелку. Выделялся газ. В процессе прокаливания смесь перемешивалась асбестовой палочкой.

После низкотемпературной обработки образцы ставили на отжиг в муфельную печь сначала при температуре 900°C , а затем при температуре 1200°C (2).

Время термической обработки образцов

	прокаливание на газовой горелке, мин	прокаливание на воздуходувной горелке, мин	Отжиг в печи при 900°C , ч	отжиг в печи при 1200°C , ч
CoAl_2O_4	140	140	3	5
$\text{Co}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$	140	120	3	5
$\text{Co}_{0,6}\text{Mg}_{0,4}\text{Al}_2\text{O}_4$	40	80	3	-
$\text{Co}_{0,4}\text{Mg}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4$	45	90	3	5
$\text{Co}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$	120	100	3	-
$\text{Co}_{0,04}\text{Mg}_{0,96}\text{Al}_2\text{O}_4$	50	110	3	5
MgAl_2O_4	70	120	3	-

Происходили процессы:



II)

Необходимые количества алюмоаммонийных квасцов и шенитов магния и кобальта были взвешены и тщательно растерты в фарфоровой ступке. К смеси был добавлен небольшой избыток гидрокарбоната натрия (порошок NaHCO_3 не растирали, т.к. он был мелкодисперсный); смесь хорошо перемешали стеклянной палочкой. В стеклянную банку налили 500 мл дистиллированной воды и поставили нагреваться. Когда вода закипела, банку поставили на магнитную мешалку с нагреванием. В кипящую воду постепенно высыпали приготовленную смесь; после каждого ссыпания раствор сильно вспенивался с выделением газа (1). Реакционная смесь перемешивалась после добавления порошка еще в течение одной минуты. После этого полученную взвесь розового цвета поставили охлаждаться и отстаиваться. Когда она отстоялась, слили верхний слой раствора и долили дистиллированной воды. Промывание осадка было проделано несколько раз. После каждого промывания, начиная с пятого, делались пробы на сульфат-анион: верхний слой раствора сливался в пробирку, в нее доливался раствор нитрата бария. Выпадал белый осадок (2), который затем промывался соляной кислотой (3). В случае присутствия в растворе сульфат-анионов осадок не растворялся.

Осадок отделялся от раствора центрифугированием. Полученную желеобразную массу розового цвета прокаливали на газовой горелке. В двух случаях из трех образовывался синий порошок.

После прокаливания образцы ставили на отжиг в муфельную печь сначала при 900°C , а затем при 1200°C .

Вышеописанным методом были получены соединения $\text{Mg}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4$, MgAl_2O_4 .

Получение $\text{Mg}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}$

Получение соединений состава $\text{Mg}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}$ производили первым способом. Схема действий совершенно аналогична описанным выше.

Полученный после отжига при 1200°C порошок состава $\text{Mg}_{0,88}\text{Co}_{0,12}\text{O}$ имел бежевый цвет. Образец был спрессован в таблетку при давлении 3 тонны на 1 см^2 , после чего поставлен на повторный отжиг при той же температуре. Вещество получилось розовым.

После прокаливания на газовой горелке навески для получения $\text{Mg}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}$ смесь состояла из темно-красного и черного компонента. После прокаливания на воздуходувной горелке смесь была вся черной.

Расчеты

$$M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 2 \cdot 27,0 + 3 \cdot (32,0 + 4 \cdot 16,0) = \mathbf{342,0} \text{ г/моль}$$

$$M(\text{MgSO}_4) = 24,3 + 96 = \mathbf{120,3} \text{ г/моль} \quad M(\text{CoSO}_4) = 58,9 + 96 = \mathbf{154,9} \text{ г/моль}$$

$$M((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 2 \cdot (14,0 + 4 \cdot 1,0) + 96 = \mathbf{132,0} \text{ г/моль}$$

$$M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}) = 150,0 + 132,0 + 24 \cdot 18 = \mathbf{906,0}$$

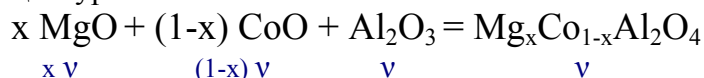
$$M(\text{MgSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 120,3 + 132,0 + 6 \cdot 18 = \mathbf{360,3} \text{ г/моль}$$

$$M(\text{CoSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 154,9 + 132,0 + 6 \cdot 18 = \mathbf{394,9} \text{ г/моль}$$

Из формулы квасцов (шенитов) следует, что сульфаты аммония и данного металла надо брать в количественном соотношении 1:1. Расчеты элементарны и здесь не приводятся.

$\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$

Расчет имеет смысл провести в общем виде, поскольку требуется получить несколько соединений с разными x . Химический процесс, протекающий при спекании, можно выразить следующим уравнением:



Молярная масса данного соединения составляет:

$$M = 24,3 \cdot x + 58,9 \cdot (1-x) + 2 \cdot 27,0 + 4 \cdot 16,0 = 176,9 - 34,6 \cdot x$$

Пусть требуется получить m граммов продукта.

$$N(\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4) = m / (176,9 - 34,6 \cdot x) = v_0$$

$$N(\text{Al}_2\text{O}_3) = v(\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4) = v(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O})$$

$$m(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}) = v \cdot M = 906 \cdot v_0$$

$$N(\text{MgO}) = x \cdot v(\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4) = x \cdot v_0 = v(\text{MgSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$$

$$m(\text{MgSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 360,3 \cdot x \cdot v_0$$

$$N(\text{CoO}) = (1-x) \cdot v(\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4) = (1-x) \cdot v_0 = v(\text{CoSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$$

$$m(\text{CoSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 394,9 \cdot (1-x) \cdot v_0$$

Полученные формулы позволяют легко вычислить массы исходных веществ для разных x .

Для получения вещества методом соосаждения в расчете необходимо учесть массу гидрокарбоната натрия. На каждый валентный электрон осаждаемого металла приходится один анион HCO_3^- . Следовательно, на получение 1 моля $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ потребуется 8 молей NaHCO_3 . $M(\text{NaHCO}_3) = 84$. $m(\text{NaHCO}_3) = 84 \cdot 8 \cdot v_0 = 672 \cdot v_0$

Результаты всех расчетов приведены в таблице.

Масса алюмоаммонийных квасцов, г - m_1

Масса магниевых шенитов, г - m_2

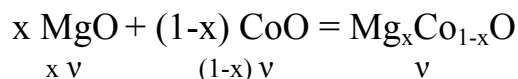
Масса кобальтовых шенитов, г - m_3

Масса гидрокарбоната натрия, г - m_4

Продукт	X	Теоретическая масса продукта, г	m_1 Al	m_2 Mg	m_3 Co	m_4 NaHCO ₃
MgAl ₂ O ₄	1	-*	-	-	-	-
Mg _{0,96} Co _{0,04} Al ₂ O ₄	0,96	1,000	-	-	-	-
Mg _{0,8} Co _{0,2} Al ₂ O ₄	0,8	-	-	-	-	-
Mg _{0,6} Co _{0,4} Al ₂ O ₄	0,6	1,500	8,704	2,077	1,518	
Mg _{0,4} Co _{0,6} Al ₂ O ₄	0,4	1,500	8,338	1,326	2,180	6,185
Mg _{0,2} Co _{0,8} Al ₂ O ₄	0,2	2,000	10,660	0,848	3,718	7,910
CoAl ₂ O ₄	0	2,000	10,243	-	4,465	-

*-работал Климашин Антон, нет данных

$\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$



$$M(\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}) = 24,3 \cdot x + 58,9 \cdot (1-x) + 16,0 = 74,9 - 34,6 \cdot x$$

Пусть требуется получить m граммов продукта.

$$N(\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}) = m / (74,9 - 34,6 \cdot x) = v_0$$

$$N(\text{MgO}) = x \cdot v(\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}) = x \cdot v_0 = v(\text{MgSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$$

$$m(\text{MgSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 360,3 \cdot x \cdot v_0$$

$$N(\text{CoO}) = (1-x) \cdot v(\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}) = (1-x) \cdot v_0 = v(\text{CoSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$$

$$m(\text{CoSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 394,9 \cdot (1-x) \cdot v_0$$

На получение 1 моля $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$ потребуется 2 моля NaHCO_3 . $M(\text{NaHCO}_3) = 84$.

$$m(\text{NaHCO}_3) = 84 \cdot 2 \cdot v_0 = 168 \cdot v_0$$

Результаты всех расчетов приведены в таблице.

Продукт	X	Теоретическая масса продукта, г	m_1 Mg	m_2 Co	m_3 NaHCO ₃
$\text{Mg}_{0,88}\text{Co}_{0,12}\text{O}$	0,88	0,8	5,706	0,853	3,023
$\text{Mg}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}$	0,8	0,5	3,052	0,836	1,779
$\text{Mg}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}$	0,7	0,3	1,493	0,701	-
$\text{Mg}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}$	0,5	0,25	0,782	0,857	0,729
$\text{Mg}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}$	0,1	0,25	0,126	1,244	-

Анализ результатов

Нашей группой было синтезировано в общей сложности 12 различных соединений, причем некоторые были получены двумя способами. Однако, к сожалению, не все образцы прошли достаточную термическую обработку (в частности, при 1200°C), и, как следствие, не все оказались однофазными.

Часть образцов системы $Mg_xCo_{1-x}Al_2O_4$ была охарактеризована с помощью РФА. На рентгенограммах синтезированных соединений присутствует только фаза чистой шпинели. Однако пики $MgAl_2O_4$ и $CoAl_2O_4$ практически совпадают по величине угла 2θ . Можно сделать вывод, что в этой системе магний легко замещается на кобальт, образуя твердые растворы. Этого и следовало ожидать, т.к. ионные радиусы магния и кобальта близки между собой.

Цвет соединений системы меняется от белого ($MgAl_2O_4$) до темно-синего ($CoAl_2O_4$). Цвет большинства исследованных веществ - синих оттенков, и только при очень низком содержании кобальта – светло-голубой. Такая окраска обусловлена тетраэдрическим окружением кобальта (структура типа шпинели). Для веществ $Mg_{0,96}Co_{0,04}Al_2O_4$, $Mg_{0,4}Co_{0,6}Al_2O_4$ и Al_2O_3 - 48,7%, MgO – 30,8%, CoO – 20,5% были сняты спектры поглощения (см. диаграмму).

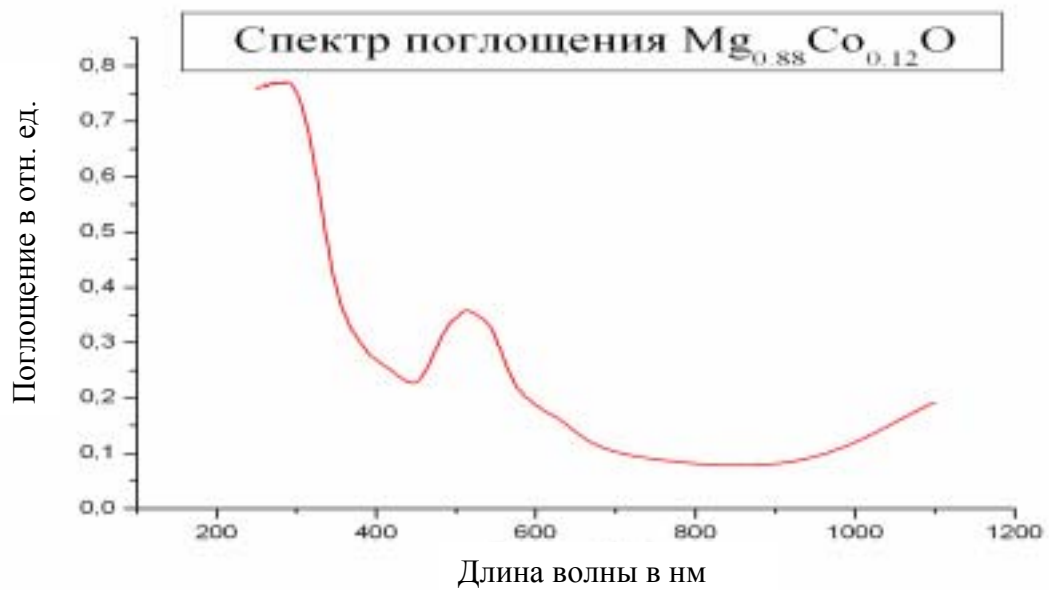
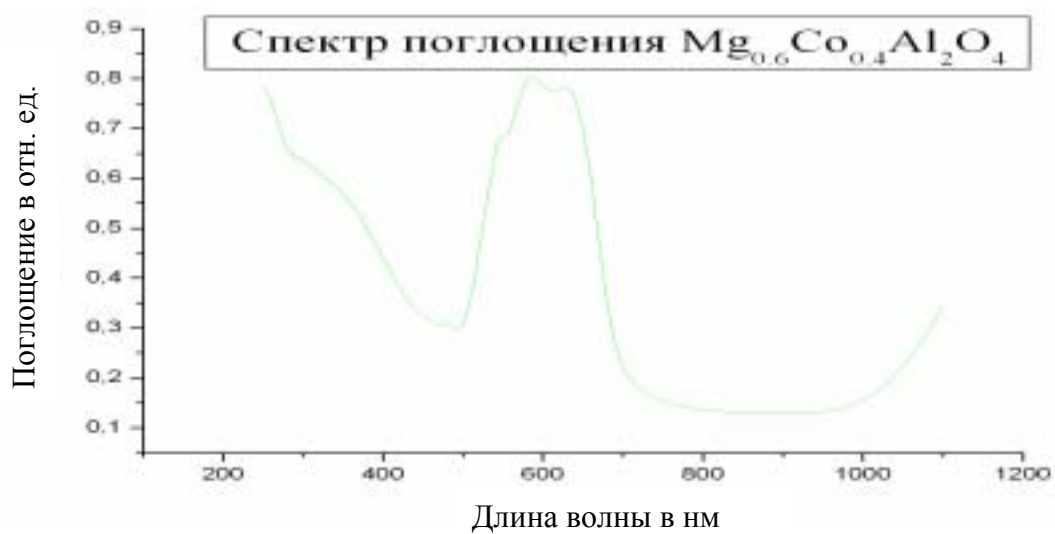
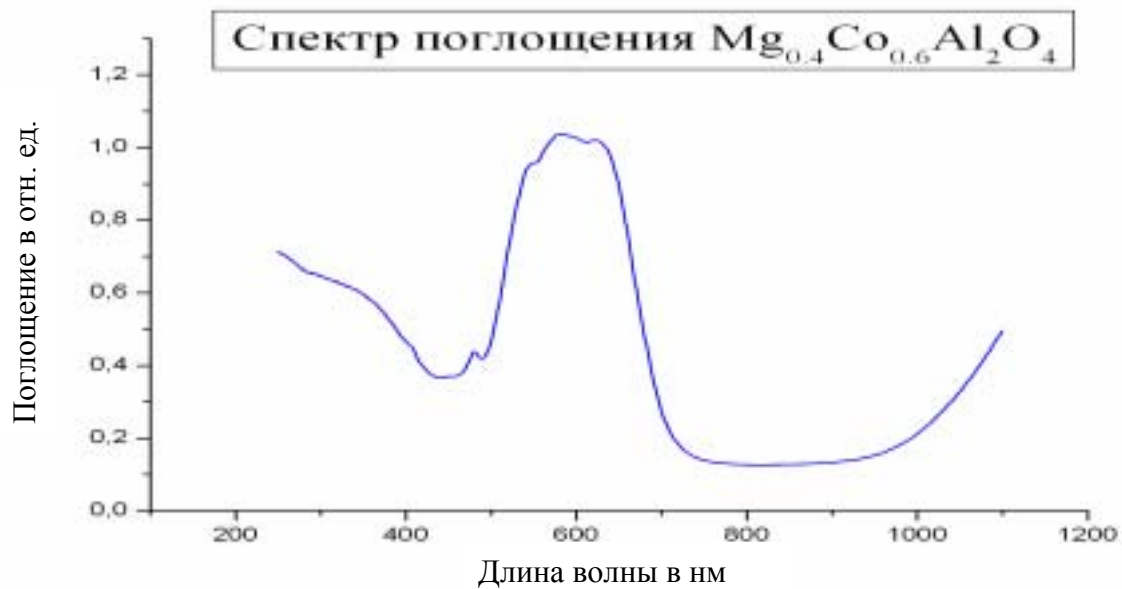
Были проведены РФА для вещества $Mg_{0,4}Co_{0,6}Al_2O_4$, полученного двумя методами и отожженного в печи при 900°C в обоих случаях. Сравнивая полученные рентгенограммы (см. приложение), можно заключить, что образец, полученный соосаждением, кристаллизуется лучше при данной температуре. Следовательно, этот способ предпочтительнее, нежели способ термофазного синтеза, хотя и технически более сложен. К сожалению, выход продукта, полученного соосаждением, оказался очень низким и составил около 17%. При получении другим методом выход достигает обычно 80-90% и даже 95%.

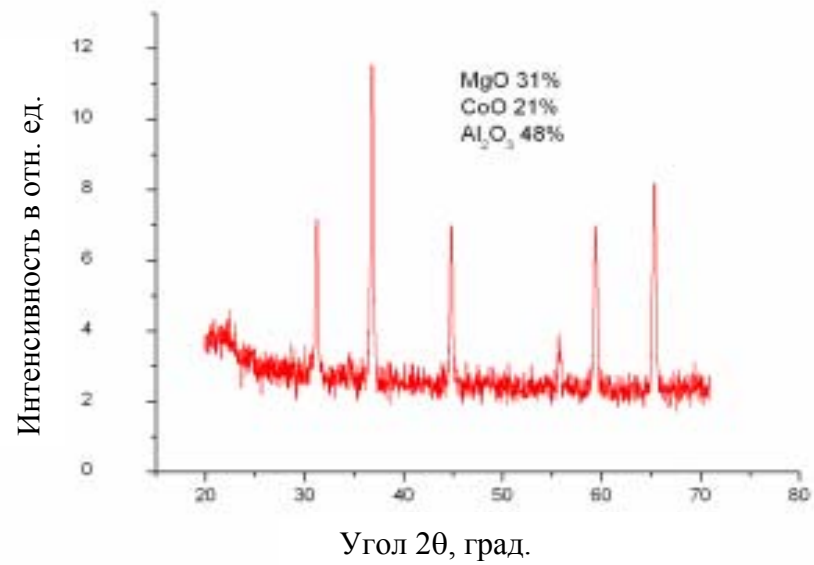
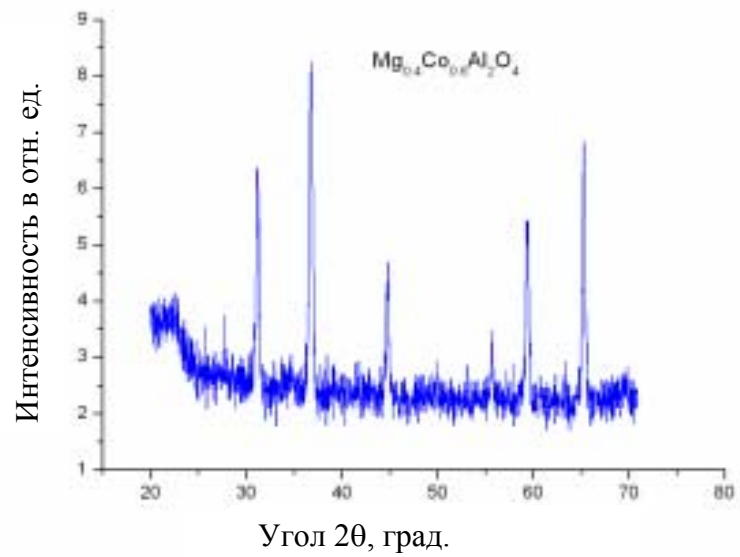
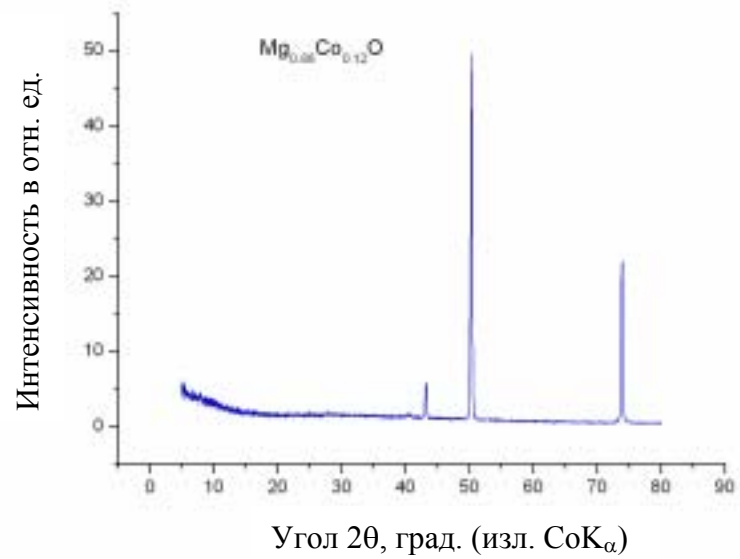
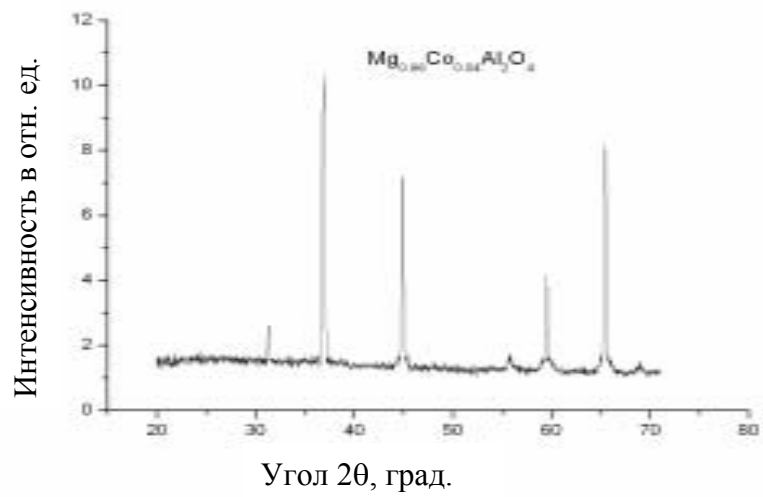
В системе $CoO-Al_2O_3$ существует узкая область гомогенности вблизи CoO и достаточно широкая вблизи шпинели $CoAl_2O_4$. Поэтому можно предположить, что смесь состава Al_2O_3 - 48,7%, MgO – 30,8%, CoO – 20,5% является гомогенной.

По литературным данным в системе $MgO-CoO$ существует непрерывная область твердых растворов, т.е. смесь гомогенна при любом соотношении компонентов. Кроме того, существует линейная зависимость изменения параметра решетки от состава. Мы получили соединения $Mg_xCo_{1-x}O$ для $x=0,12$; 0,2; 0,3. Все они имеют розовый цвет различных оттенков, что обусловлено октаэдрическим окружением кобальта (структура типа $NaCl$). В целом, цвет соединений в системе меняется от белого (MgO) до темно-зеленого (черного) (CoO).

Для вещества $Mg_{0,88}Co_{0,12}O$ был сделан РФА и снят спектр поглощения. Пики на рентгенограмме практически полностью соответствуют пикам MgO и очень близки к пикам изоструктурного ему CoO . Можно сделать вывод об однофазности образца. Кроме того, этим подтверждается, что в системе $Mg_xCo_{1-x}O$ магний легко замещается на кобальт.

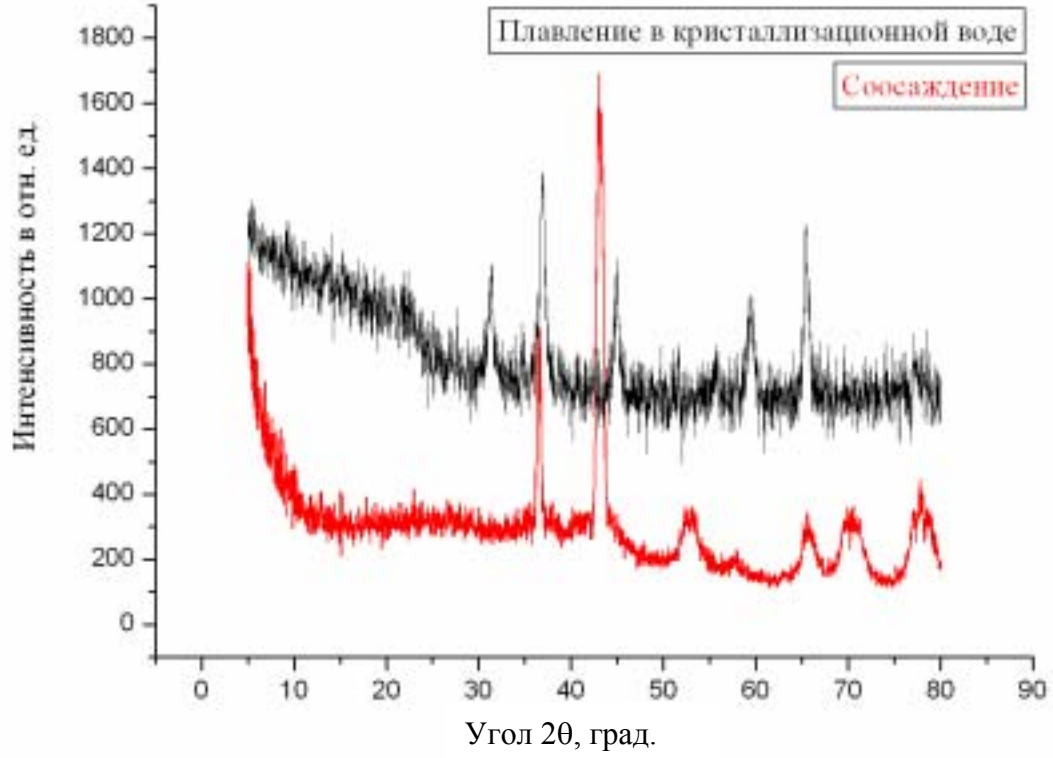
Вещество состава $Mg_{0,5}Co_{0,5}O$, которое группа планировала получить, после прокаливания на воздуходувной горелке имело черный цвет. Мы объясняем это тем, что часть атомов кобальта окисляется на воздухе, переходя из двухвалентного состояния в трехвалентное. Образуется устойчивый черный оксид Co_3O_4 , имеющий структуру нормальной шпинели. Он и придает окраску смеси. Очевидно, в ней присутствует также соединение $Mg_xCo_{1-x}O$.



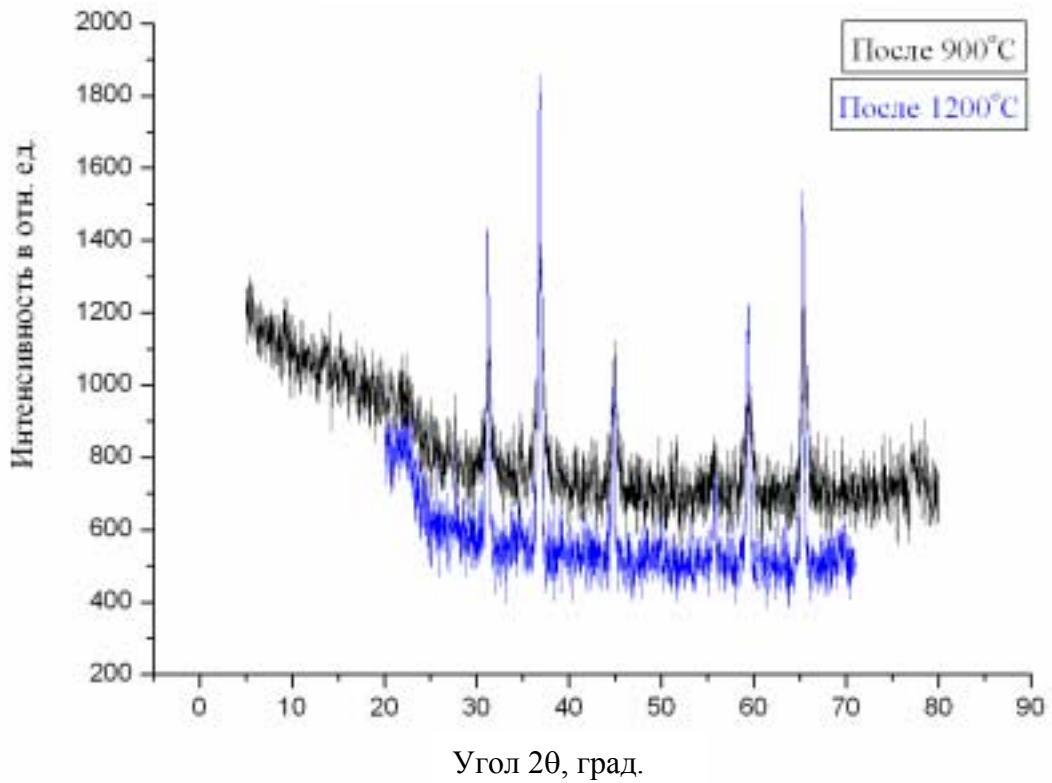


Соединение $Mg_{0,4}Co_{0,6}Al_2O_4$


После 900°C

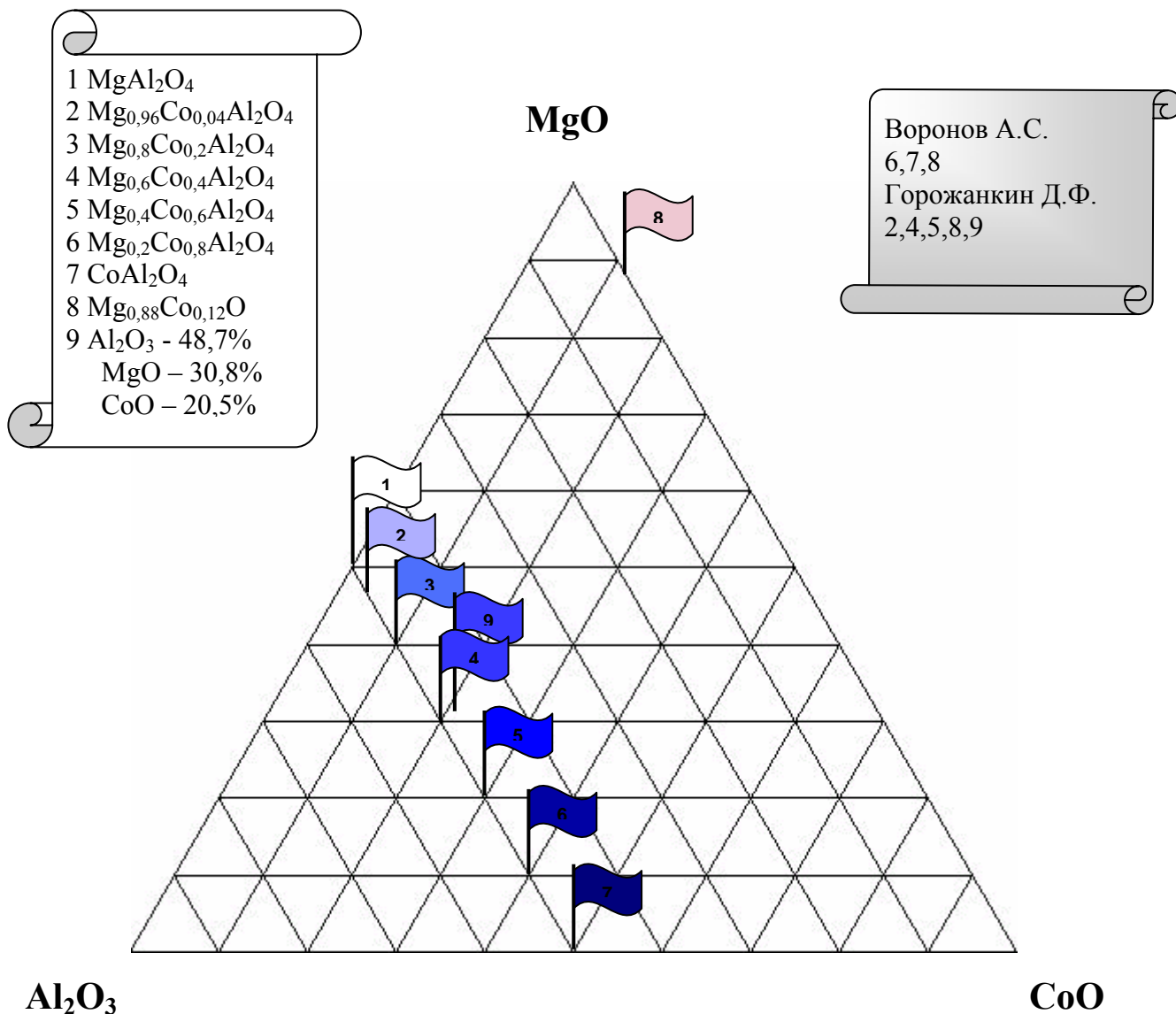


Плавление в кристаллизационной воде



Выводы

- 1) Синтезированы 9 соединений системы $\text{MgO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ с различным содержанием компонентов.
- 2) Состав соединений подтвержден результатами РФА.
- 3) Синтезированы соединения белого, синего и красного цвета. 
- 4) Исследована система $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$
 - a) Все исследованные составы данной системы являются однофазными
 - b) Детально отслежена динамика изменения цвета в системе
- 5) Были опробованы два способа получения твердых растворов: спеканием и гидрокарбонатным соосаждением. Выяснено, что большая гомогенность достигается вторым методом, что видно из результатов РФА. Однако выход продукта, полученного методом соосаждения, очень низок.
- 6) Частично исследована система $\text{Co}_y\text{Mg}_{1-y}\text{O}$.
 - a) Охарактеризованная с помощью РФА смесь MgO 88% CoO 12% является однофазной.
 - b) При значительном содержании кобальта ($y = 0,5$) возможно заметное окисление Co^{II} до Co^{III} с образованием черного Co_3O_4 .
 - c) Исследована динамика изменения цвета в системе.
 - d) Прессование порошка в таблетку способствовало достижению гомогенности при получении $\text{Mg}_{0,88}\text{Co}_{0,12}\text{O}$.



Список литературы

1. Справочник химика. (Второе издание). "Химия", Москва, Ленинград, 1965.
т. 1 - строение неорганических соединений.
т. 2 - свойства неорганических соединений. т. 3 - растворимость, температурная зависимость растворимости, равновесные гидратные фазы.
2. Справочник по растворимости. т. 1 (книга 1 и 2), Издательство АН СССР, Москва, Ленинград, 1962.
3. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов (справочник), "Наука", Ленинград.
4. Руководство по неорганическому синтезу (под ред. Г. Брауэра), "Мир", Москва, 1985. т. 5.
5. Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов. Чистые химические вещества (руководство по приготовлению неорганических реактивов и препаратов). Москва, "Химия", 1974.
6. Практикум по неорганической химии (под ред. В. П. Зломанова), изд - во МГУ, 1994.
7. Уэллс А. Структурная неорганическая химия, "Мир", Москва, 1987, т. 1