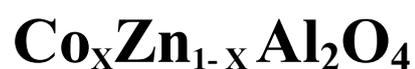


Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова
Факультет наук о материалах

ОТЧЕТ ПО ДЕСЯТИНЕДЕЛЬНОМУ ПРАКТИКУМУ

СИНТЕЗ ШПИНЕЙ



Студентов 1-го курса
Ярополова Юрия
Липатова Алексея

Научные руководители:
Жиров А.И.
Вертегел А.А.



МОСКВА

2002

Оглавление

Введение	3
Литературный обзор.....	4
Экспериментальная часть.....	6
Обсуждение результатов.....	12
Выводы.....	14
Пожелания	14
Список литературы	15

Введение

Тинарова синь - CoAl_2O_4 – используется как синий пигмент в красках и термостойких эмалях. Ганит - ZnAl_2O_4 – также используется для изготовления белых красок.

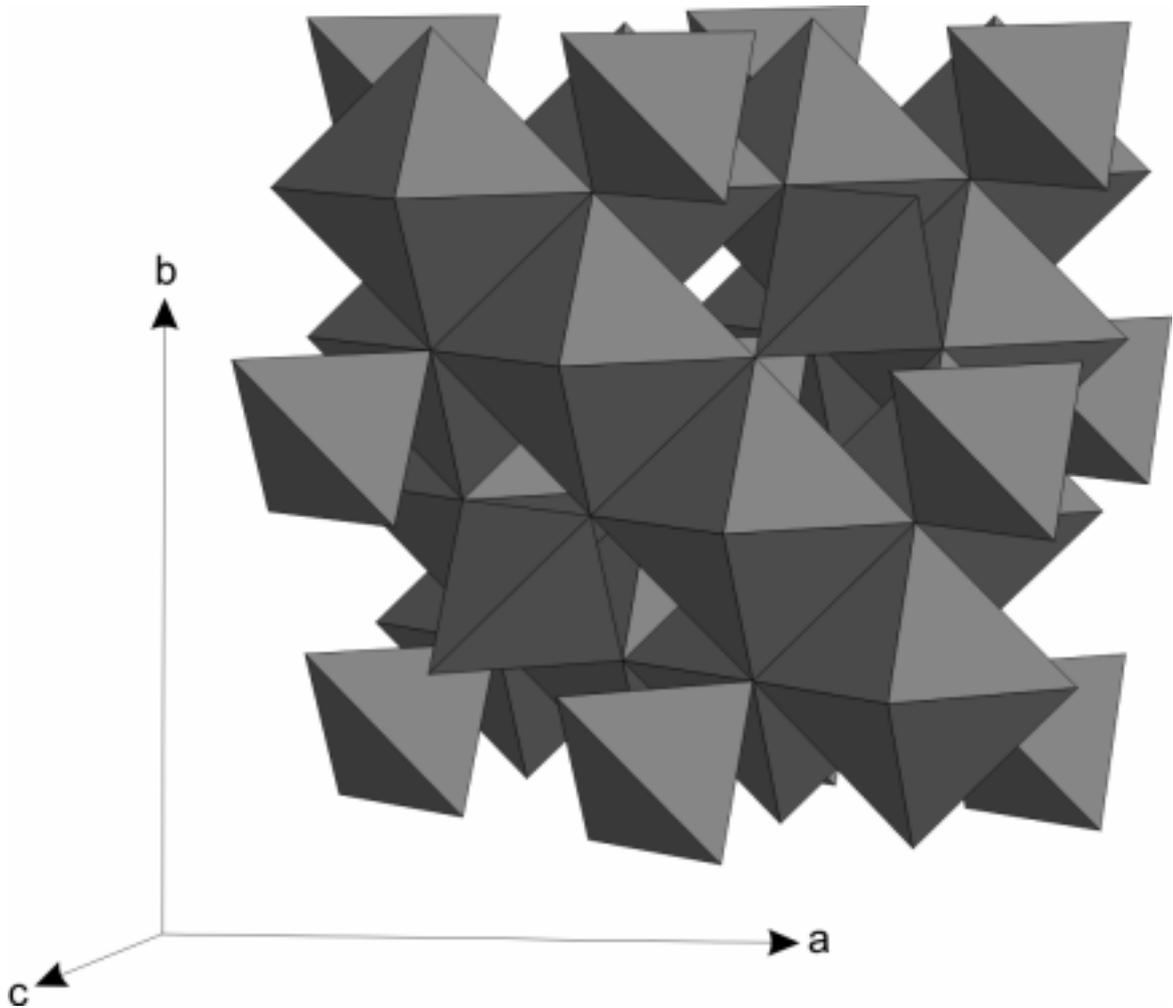
Нами исследована возможность растворения алюмината кобальта CoAl_2O_4 в алюминате цинка ZnAl_2O_4 с целью получения пигментов синих цветов разной интенсивности и оттенков. Для этого были синтезированы шпинели общего состава $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$.

Целью нашей работы также заключалась в поиске эффективного метода получения твердого однофазного раствора шпинелей.

Литературный обзор

Обычная шпинель – минерал состава $Mg(AlO_2)_2$. Кроме $Mg(AlO_2)_2$ известен ряд других минералов группы шпинелей. Состав их может быть выражен общей формулой $A^{II}B^{III}_2O_4$, где B^{III} — Al, Fe, Cr, Mn, Co, а A^{II} - Mg, Fe, Zn, Mn, Ni, Co. Задача нашего практикума состоит в получении шпинели состава $Co_xZn_{1-x}Al_2O_4$ (который буквально является результатом растворения $CoAl_2O_4$ в $ZnAl_2O_4$).

Алюминаты кобальта и цинка ($CoAl_2O_4$ и $ZnAl_2O_4$) имеют структуру нормальной шпинели 2:3 ($\lambda = 0$). Структуру шпинели можно представить как октаэдрический каркас состава AX_2 (атакамит), который получается из структуры NaCl путем удаления чередующихся рядов ионов металла. Дополнительные ионы металла размещены по тетраэдрическим позициям. В полученной таким образом структуре каждый ион O^{2-} также получает тетраэдрическую (искаженную) координацию, его ближайшее окружение образуют три атома металла из октаэдрического каркаса и один атом металла с тетраэдрической координацией. Кристаллографическая элементарная ячейка в структуре шпинели содержит 32 атома кислорода с почти неискаженной кубической плотнейшей упаковкой (КПУ). 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 в тетраэдрические позиции помещены атомы А, а в октаэдрические – атомы В. [1]



Навротский и Муан изучили систему в субсолидусной области (обжиг при 1050°C на воздухе). Обнаружены непрерывные шпинельные твердые растворы и ограниченные в системе ZnO-CoO. Предельная растворимость при 1050° соответственно 17 мол.% CoO и 22 мол.% ZnO.[2,3]

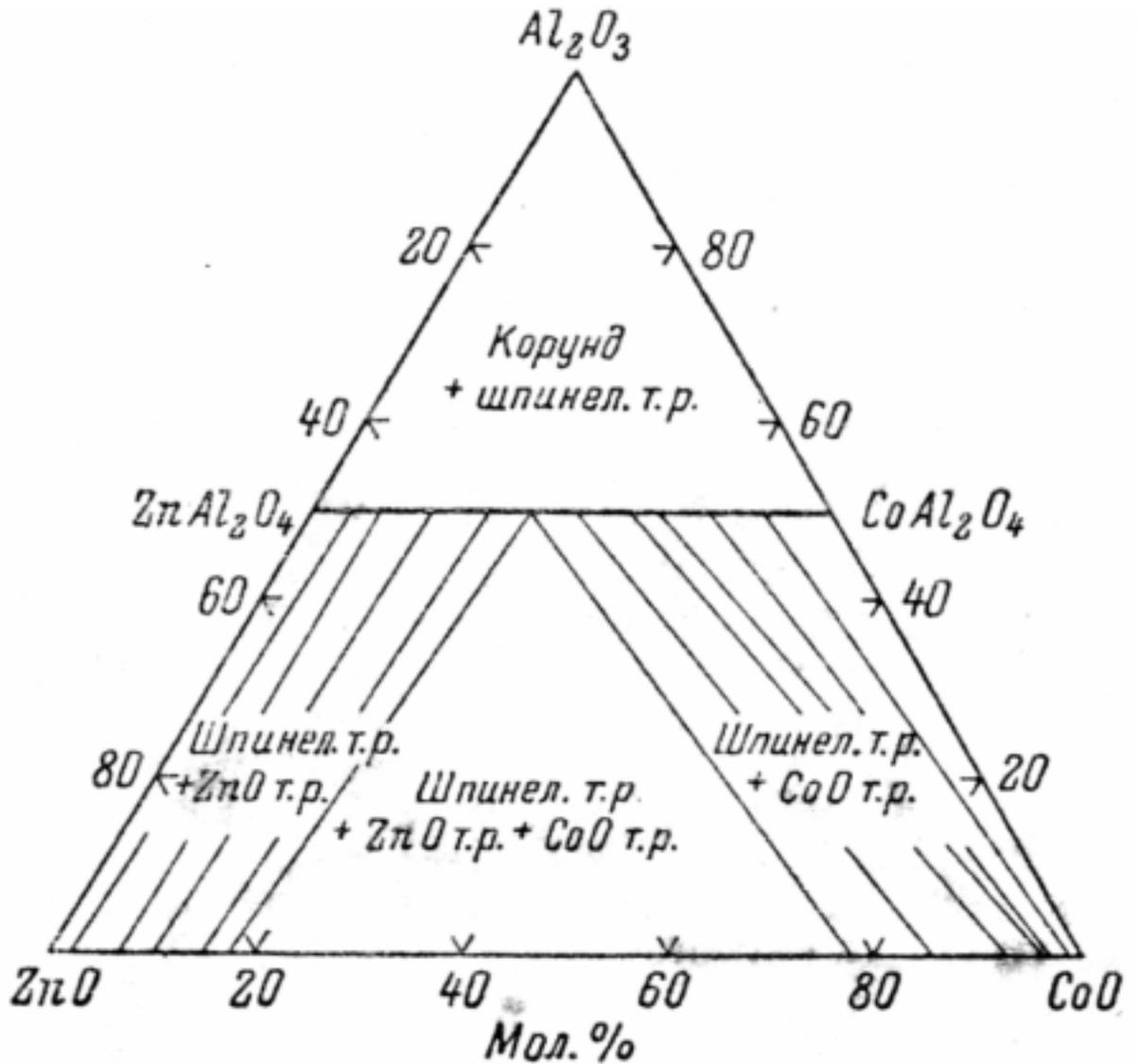


Рис. 37. Изотермическое сечение системы ZnO—CoO—Al₂O₃ при 1050° (по Навроцкому и Муану).

Тонкие линии — составы сосуществующих твердых растворов.

Алюминат кобальта -CoAl₂O₄ – синие кристаллы $t_{пл.}$ 1960°, не растворим в воде и органических растворителях. Пигмент для художественных красок, термостойких эмалей, керамики, стекла, пластмасс.[4]

Алюминат цинка - ZnAl₂O₄-(ганит)-белые кристаллы не растворим в воде и органических растворителях.

Экспериментальная часть

Для получения соединений общего состава $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ использовалось два метода:

1. прокаливание смеси кобальтового и цинкового шенитов и алюмо-аммонийных квасцов в необходимых соотношениях на воздухе при температуре $900^\circ\text{-}1200^\circ\text{C}$.
2. химическая гомогенизация смеси кобальтового и цинкового шенитов и алюмо-аммонийных квасцов при помощи гидрокарбоната натрия NaHCO_3 .

Для синтезов шпинелей были получены $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($m \text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ -продажный)

1. Получение шенитов.

Шениты были получены путем растворения в расчетных соотношениях сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и гидратированного сульфата кобальта $\text{CoSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (где $5.5 \leq x \leq 8$) для получения $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в горячей воде и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в горячем насыщенном растворе ZnSO_4

1. получение кобальтового шенита $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

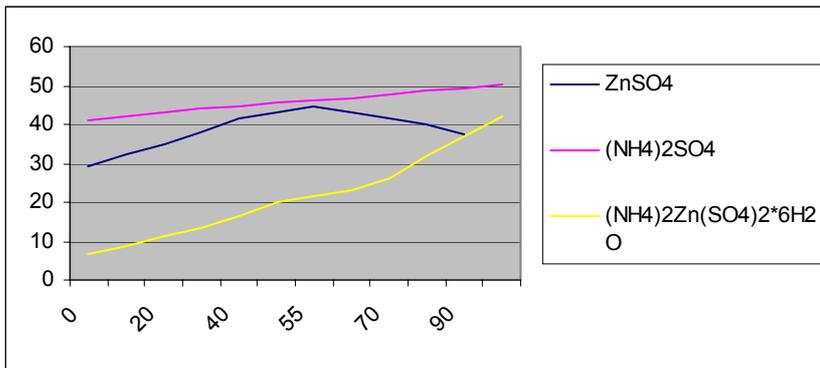
Использовались следующие данные по растворимости[5]:

T $^\circ\text{C}$	S	CoSO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
0		20,3	41,22	8,9
10		23,4	42,11	11,1
20		26,5	43	13,4
30		29,6	43,87	15,9
40		32,8	44,8	18,8
50		34,25	45,75	21,7
60		35,5	46,64	25,1
70		38,2	47,57	28,3
80		35	48,47	32,3
90		31,2	49,44	36,7
100		28	50,42	42,9

2. получение цинкового шенита $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Использовались следующие данные по растворимости[5]:

T°C	ZnSO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ Zn(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O
0	29,38	41,22	6,54
10	32,09	42,11	8,67
20	34,98	43	11,1
30	38	43,87	13,49
40	41,35	44,8	16,66
50	43,24	45,75	20
55	44,44	46,2	21,55
60	42,98	46,64	23,1
70	41,6	47,54	25,9
80	40	48,47	31,86
90	37,5	49,44	36,75
100		50,42	42,03



Расчет велся по следующей реакции:



Использовался насыщенный при комнатной температуре раствор ZnSO₄.

На 25 г. раствора ZnSO₄ ($m(\text{ZnSO}_4) = 8,0225$ г.) по уравнению реакции необходимо 6,577 г. (NH₄)₂SO₄. $m_{\text{теор}}(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 = 20,05$ г.

В доведенный до температуры кипения раствор ZnSO₄ добавлялся предварительно взвешенный (NH₄)₂SO₄. После полного растворения соли прозрачный раствор при постоянном помешивании охладили до комнатной температуры, при этом постепенно выпадали мелкие кристаллы (NH₄)₂Zn(SO₄)₂·6H₂O. Капля раствора рассмотрена под микроскопом.



Раствор

отфильтровали под уменьшенным давлением при помощи водоструйного насоса.

Полученные кристаллы пересыпаны в бюкс и оставлены сохнуть. $m_{\text{прак.}}$

$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 9,322 \text{ г.}$

Выход = $9,322 / 19,88 = 46,89\%$.

2. Получение шпинелей.

Было синтезировано 8 образцов шпинелей различными способами и различного состава. Общая формула: $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, где исследовались $X = 1; 0,8; 0,6; .4; 0,2; 0$.

Семь образцов было получено методом совместного обжига смеси аммонийно-кобальтового и аммонийно-цинкового шенитов и аммонийно-алюминиевых квасцов. Один образец методом химической гомогенизацией смеси аммонийно-кобальтового и аммонийно-цинкового шенитов и аммонийно-алюминиевых квасцов при помощи NaHCO_3 .

Расчетные массы квасцов и шенитов:

$m_{\text{теор}}$ прод.	X	Номер YAL	m $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	m $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	m $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
1	0	01;	2,23425	0	5,1254
0,5	0,2	05;	0,2171	0,88256	2,492
0,5	0,4	07;09;	0,4373	0,667	2,508
0,5	0,6	06;	0,6606	0,4476	2,5259
0,5	0,8	08;	0,8872	0,22542	3,0493
1	1	03;04;	0	2,191	4,9455

1. Метод совместного обжига солей.

Проводится в две стадии:

1. получение гомогенной смеси

Смесь предварительно взвешенных шенитов и квасцов перетиралась в ступе. Затем порошок подвергался обжигу на горелке Бунзена. При этом смесь сперва плавилась в собственной кристаллизационной воде (цвет раствора менялся от белого для $X=0$ до синего для $X=1$). После выпаривания кристаллизационной воды смесь спекалась. Шлак перетирался в ступке. Получившийся порошок дообжигался на воздуходувной горелке при постоянном помешивании до окончания выделения белого дыма (SO_3). Смесь раскалялась докрасна. Полученный порошок пересыпался в неглазированный тигель и прокаливался в печи при температуре 900°C - 1200°C на 3 часа.

Образцы YAL:

01; 03; - при 900°C

04; 05; 06; 07; 08; - при 1200°C

С увеличением X в образцах интенсивность синего оттенка увеличивалось.

Для образцов 03 и 04 массы солей рассчитаны для одинакового состава, однако обжиг велся при разных температурах. Это отразилось на цвете (03 темнее чем 04).

Все образцы исследованы рентгенофазовым анализом.

Для образцов 03 – 08 измерены спектры.

2. Метод химической гомогенизации смеси солей при помощи NaHCO_3 .

По этому методу синтезирован образец YAL 09 $X=0,4$ или $\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4$. Кроме данных таблицы потребовалось 100 мл. воды и 4,09 г. NaHCO_3 (взято с 10% избытком).

Взвешенные шениты и квасцы перетерли в ступке, затем добавили гидрокарбонат натрия NaHCO_3 . Кипящую воду поставили на магнитную мешалку, в нее быстро дискретно высыпали смесь. Бурно выделялся газ (CO_2) по реакциям:



Раствор охлаждался до комнатной температуры. Выпал розовый осадок. Деконтацией добились отрицательной пробы на ион SO_4^{2-} . Осадок отфильтровали, перемешивая прокалили на воздуходувной горелке до окончания изменения цвета. Получилась смесь грязно-синего цвета. После прокаливания в печи при температуре 1200°C 3 часа цвет стал ярко-синий. YAL 09 отдан на рентгенофазовый анализ.

Обсуждение результатов

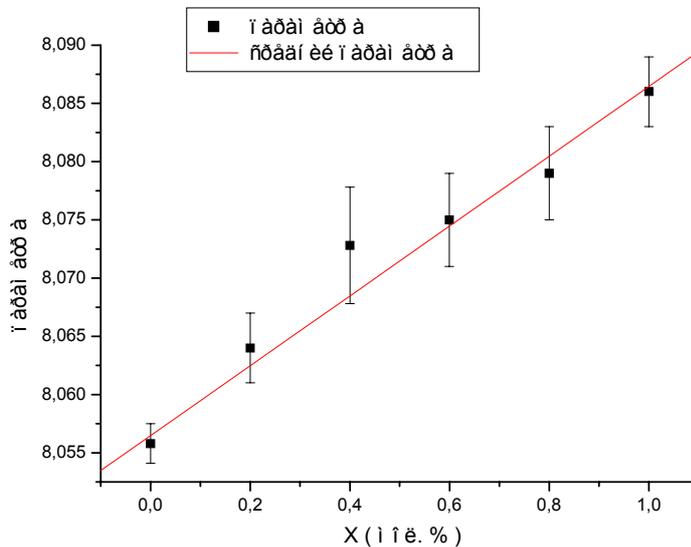
Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре STOE ($\text{CuK}\alpha_1$ -излучение в диапазоне углов 2θ от 5° до 80°) с координатным детектором.

Обработку результатов проводили с использованием программ WinXproW и Powder2. Уточнение параметров решетки проводили методом наименьших квадратов (Powder2).

Данные рентгенофазового анализа показали, что получены однофазные образцы. При индексации пиков данных были получены следующие параметры решетки a :

X	параметр a
1	8,086(3)
0,8	8,079(4)
0,6	8,075(4)
0,4	8,0728(5)
0,2	8,064(3)
0	8,0558(17)

С учетом ошибок мы получили линейную зависимость параметра решетки a от концентрации CoAl_2O_4 .

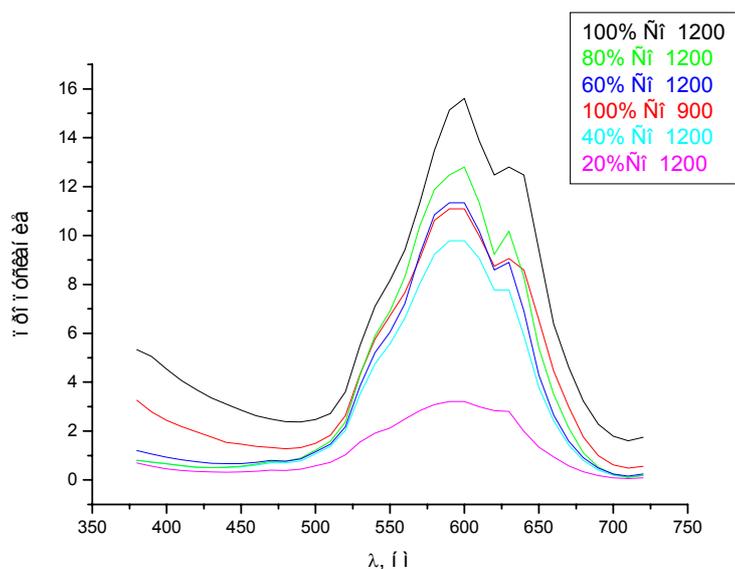


При сравнении анализов РФА образцов 07 и 09 ($\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4$ полученные различными методами) показал, что образец 07, полученный совместным обжигом солей дал лучшие результаты, чем образец 09 (получен химической гомогенизацией смеси). Об этом говорит меньший фон, а также более четкие и интенсивные пики в образце 07. Поэтому метод совместного обжига представляется более эффективным.

Спектральный анализ подтвердил, что получены однофазные образцы. СДО также показал, что интенсивность синей окраски увеличивается с увеличением

концентрации CoAl_2O_4 в образцах (максимум $\lambda_{\text{пропускания}}$ в районе 590 нм.). Этого следовало ожидать, т.к. ZnAl_2O_4 – белые кристаллы, а CoAl_2O_4 – синие, значит, интенсивность цвета определяется концентрацией последнего.

Анализ спектров 03 и 04 показал, что прокаливание при 1200°C более эффективно, чем при 900°C . Разная температура прокаливания отражается на интенсивности синего цвета. Образец 03 (900°C) отличается более темной окраской (примесь черного), что на графике спектров отразилось в меньшей площади пропускания синего цвета, чем образец 04 (1200°C).



Результат: наши данные совпали с литературными данными [2,3]. Твердый раствор получен при всех концентрациях CoAl_2O_4 в ZnAl_2O_4 .

Выводы

1. Были получены 8 образцов порошков шпинелей общего состава $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ где $X = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; \text{ и } 1$.
2. Оптимальный метод получения шпинелей : метод совместного обжига смеси аммонийно-кобальтового и аммонийно-цинкового шенитов и аммонийно-алюминиевых квасцов при 1200°C .

Разбито:

1. Крышка от бюкса.
2. Два неглазурированных тигля.

Пожелания

В исследованных нами шенитах добиться замещения ионами кобальта ионов алюминия. Так как при этом ионы Co^{2+} будут окисляться до ионов Co^{3+} , то это значительно повлияет на цвет образцов.

Сдано:

$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 7.795г.

$(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 3.524г.

Список литературы

- [1] Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Изд.«Мир», 1987. т.2 гл.13.
- [2] Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Изд. «Наука» Л., 1974, вып. 6 .
- [3] Navrotsky A., A. Muam, Journ. Inorg. Nucl. Chem., 33, № 1, 35, 1971.
- [4] Большой энциклопедический словарь. Химия. Изд. «Большая российская энциклопедия» Мю 2000г.
- [5] Справочник по растворимости, т.1 (книга 1 и 2), издательство АН СССР, Москва, ленинград,1962.
- [6] Практикум по неорганической химии (под ред.В.П.Зломанова), изд-во МГУ, 1994.
- [7] Справочник химика. (Второе издание). “Химия”, Москва, Ленинград, 1965 т.3.