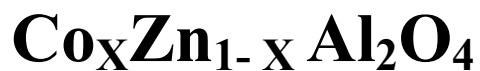


Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова
Факультет наук о материалах

**ОТЧЕТ ПО ДЕСЯТИНЕДЕЛЬНОМУ
ПРАКТИКУМУ**

СИНТЕЗ ШПИНЕЙ



Студентов 1-го курса
Елисеева Павла
Барановой Ольги

Научные руководитель:
Коренев Ю.М.



МОСКВА 2003

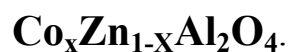
Оглавление

Введение	3
Литературный обзор.....	4
Экспериментальная часть.....	7
Обсуждение результатов	14
Пожелания	16
Выводы	16
Список литературы	17

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 была 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



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

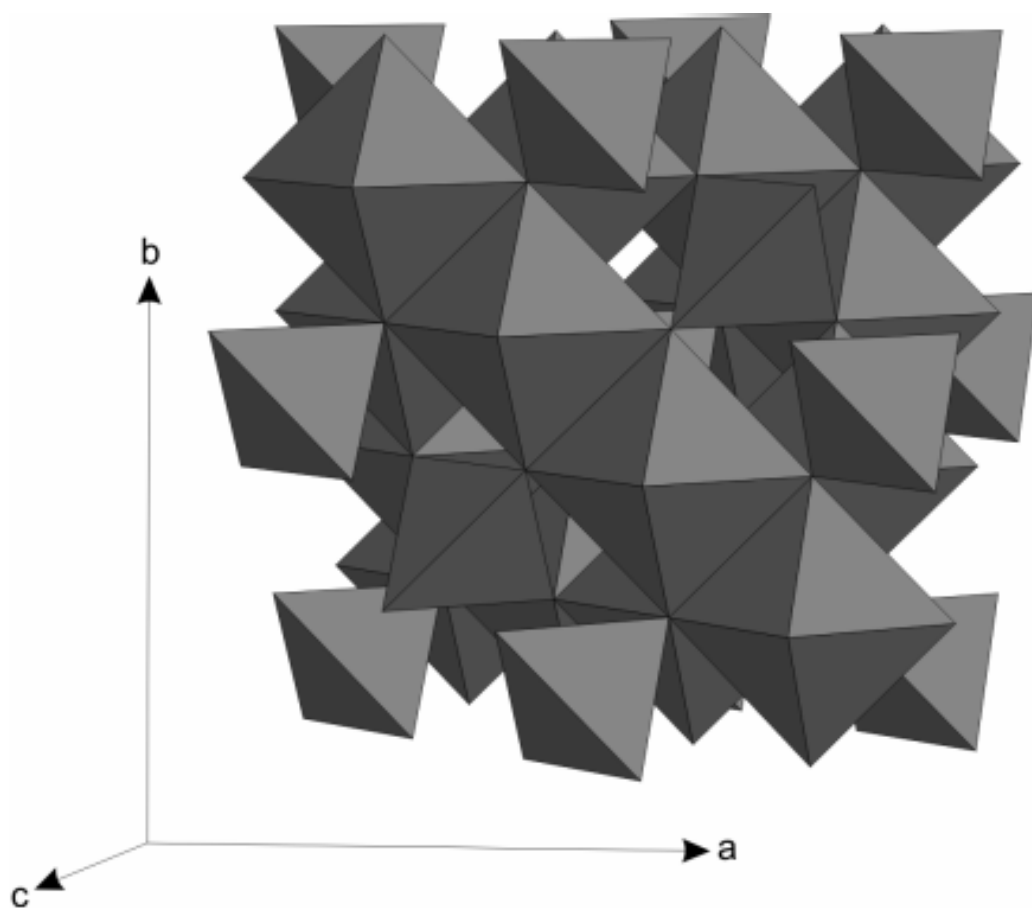
Литературный обзор

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 приходятся 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]

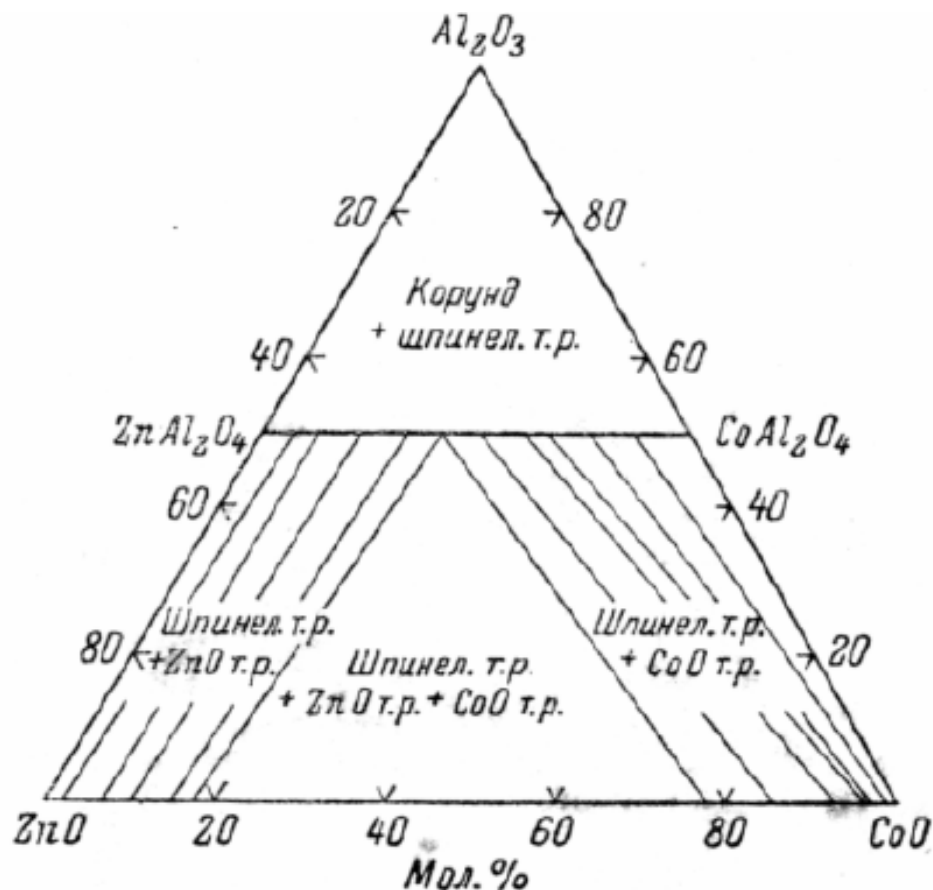


Рис. 37. Изотермическое сечение системы $\text{ZnO}-\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ при 1050° (по Навроцкому и Муану).

Тонкие линии — составы сосуществующих твердых растворов.

Алюминат кобальта - CoAl_2O_4 – синие кристаллы $t_{\text{пл}} 1960^\circ$, не растворим в воде и органических растворителях. Пигмент для художественных красок, термостойких эмалей, керамики, стекла, пластмасс.[4]

Алюминат цинка - ZnAl_2O_4 -(ганит) - белые кристаллы не растворим в воде и органических растворителях.

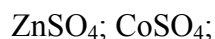
Экспериментальная часть

В нашей работе были синтезированы образцы состава $\text{ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ двумя методами.

Первый метод: спекание оксидов Al_2O_3 , CoO , ZnO , полученных при термическом разложении прекурсоров. Этот метод, кроме простоты, имеет довольно много плюсов, например, возможность постоянно контролировать стехиометрию. Но при использовании этого метода плоха гомогенизация смеси.

Второй метод: также спекание оксидов, но уже из гидроксидов металлов, полученных соосаждением из раствора солей. При использовании этого метода достигается гораздо большая гомогенизация смеси, но этот метод сложнее предыдущего.

Прежде, чем синтезировать саму шпинель, необходимо было приготовить прекурсоры. Исходными веществами к данному синтезу являлись следующие соли:



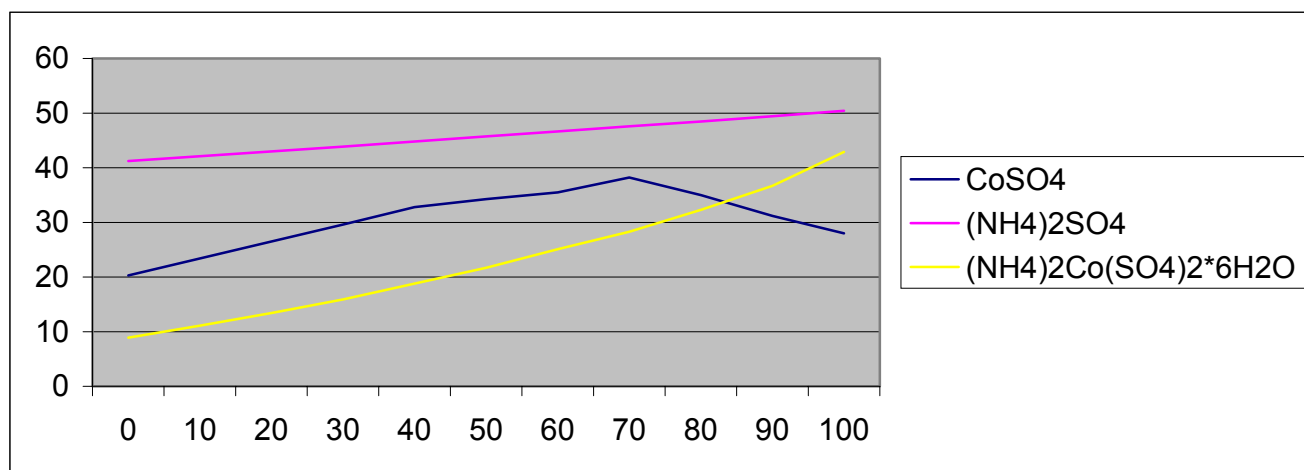
Синтез прекурсоров

Учитывая данные о растворимости вышеупомянутых солей в воде, были приготовлены насыщенные при 60°C растворы кристаллогидратов этих солей. Затем эти растворы сливались с насыщенным при той же температуре раствором сульфата аммония. Полученные растворы охлаждались до 20°C ; при этом выпали осадки кристаллогидратов двойных солей, которые затем были отфильтрованы.

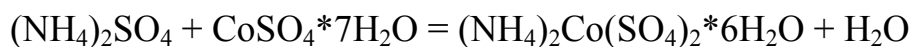
Получение кобальтового шенита $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Использовались следующие данные по растворимости [5] :

T °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



Расчет велся по следующей реакции:

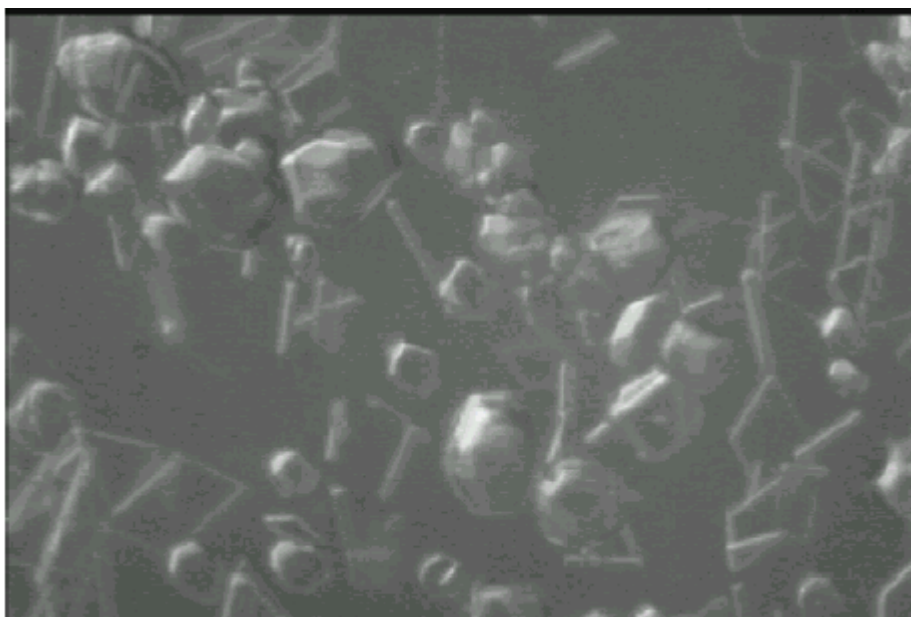


Из расчёта на 20 г. соли было взято

— 16,878 г. $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

— 18,978 г. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

К 10 мл кипятка добавлены предварительно взвешенные $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. После полного растворения солей раствор (темно-розового цвета) при постоянном помешивании охладили до комнатной температуры, при этом постепенно выпадали мелкие кристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Капля раствора под микроскопом выглядела бы примерно следующим образом:



Раствор отфильтровали под уменьшенным давлением при помощи водоструйного насоса. Полученные кристаллы пересыпаны в бюкс и оставлены сохнуть.

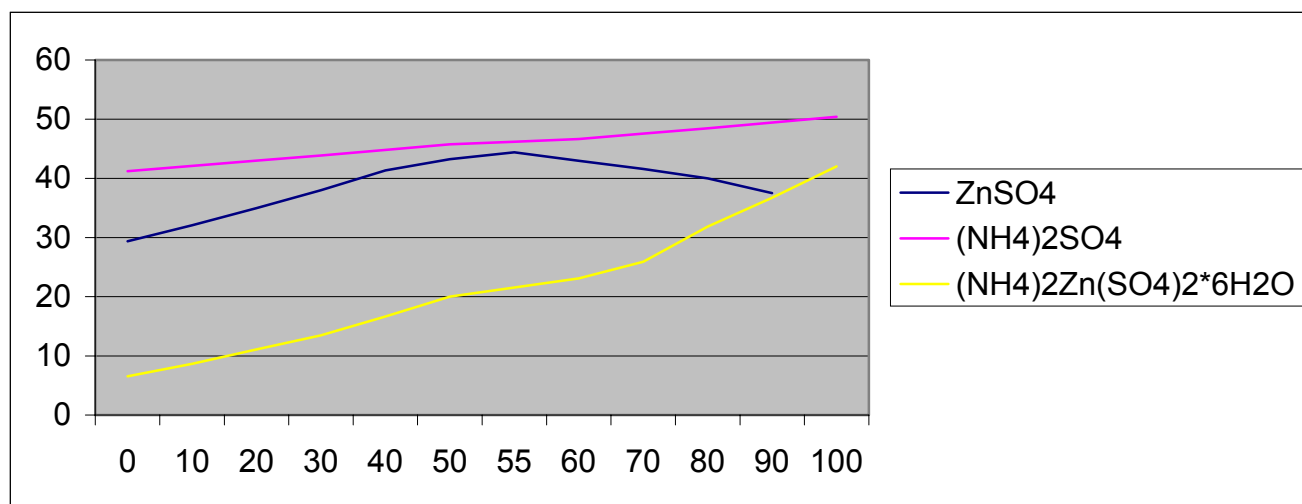
$$m_{\text{прак}}(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 14,23 \text{ г.}$$

$$\text{Выход} = 14,23 / 20 = 71,15 \text{ \%}.$$

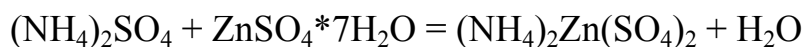
Получение цинкового шенита $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Использовались следующие данные по растворимости[5]:

T °C	S	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		44,4	46,2	21,55
60		42,98	46,64	23,1
70		41,6	47,57	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:

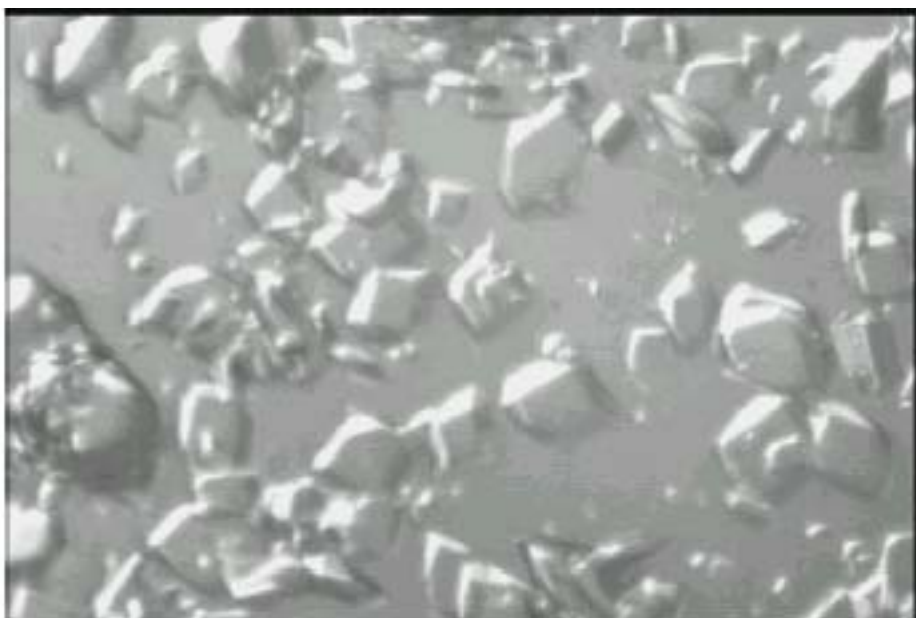


Из расчёта на 20 г. соли было взято

— 16,012 г. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

— 18,978 г. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

К 10 мл кипятка добавлены предварительно взвешенные $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. После полного растворения соли прозрачный раствор при постоянном помешивании охладили до комнатной температуры, при этом постепенно выпадали мелкие кристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Капля раствора под микроскопом выглядела бы следующим образом:



Раствор отфильтровали под уменьшенным давлением при помощи водоструйного насоса. Полученные кристаллы пересыпаны в бюкс и оставлены сохнуть.

$m_{\text{прак}}(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 14,13 \text{ г.}$

Выход = $14,13 / 20 = 70,65 \%$.

Таким образом, в нашем распоряжении были уже $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Получение шпинелей

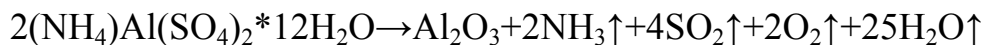
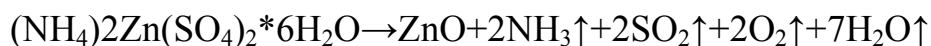
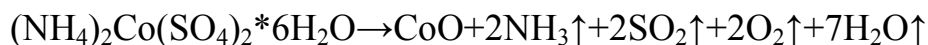
Было синтезировано 12 образцов шпинелей различными способами и различного состава. Общая формула: $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, где исследовались $x = 0,8; 0,6; 0,4; 0,2$.

Восемь образцов было получено методом совместного обжига смеси аммонийно-кобальтового и аммонийно-цинкового шенитов и аммонийно-алюминиевых квасцов при 900°C (4 образца), при 1200°C (4 образца).

Четыре образца методом химической гомогенизацией смеси аммонийно-кобальтового и аммонийно-цинкового шенитов и аммонийно-алюминиевых квасцов при помощи NaHCO_3 .

Механическая гомогенизация

Полученные в синтезе прекурсоры в необходимых количествах были перемешаны и перетёрты. После чего шёл отжиг этой смеси. Во-первых, смесь прокаливалась на газовой горелке. При этом шло растворение в собственной воде, затем выделялся водяной пар и газ (NH_3 , т.к. лакмусовая бумажка показывала щелочную среду). Далее смесь прокаливали на воздуходувной горелке. При этом тоже шло выделение газа (SO_2 , т.к. лакмусовая бумажка показала кислую среду, т.е. шло разложение сульфидов). После этого смесь отжигалась 3 ч. в печи при 900°C . При этом шло спекание оксидов. Суммарные реакции синтеза выглядели следующим образом:



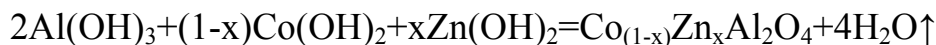
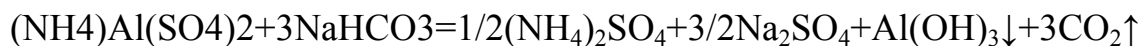
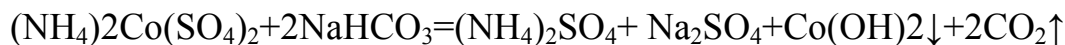
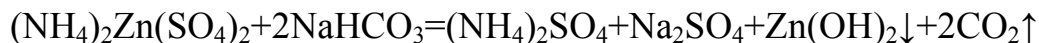
После прокаливания на 900°C цвет у всех полученных веществ был грязно-синий, разной степени чистоты. При прокаливании на 1200°C цвет у всех полученных веществ был более глубокий и чистый.

Химическая гомогенизация

Были сделаны навески прекурсоров. Также была сделана навеска NaHCO_3 из расчёта 10 % избытка. Затем на газовой горелке нагрели дистиллированную воду до 70°C , далее поставили стакан с нагретой водой на магнитную мешалку. Включили мешалку и небольшими порциями засыпали смесь солей и гидрокарбоната. После прекращения реакции охладили раствор до комнатной температуры, подождали до выпадения осадка и слили слой жидкости. Затем долили дистиллированной воды и снова слили раствор после отстоя. Эту операцию мы проделали 5-6 раз, до тех пор, пока раствор не стал давать отрицательную качественную реакцию на сульфат-ион. В пробирку с раствором добавляли раствор $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, и выпадал осадок.

Полученную смесь прокалили на газовой горелке и поставили на 3 ч. на 900°C .

Реакции синтеза здесь отличаются от первого:

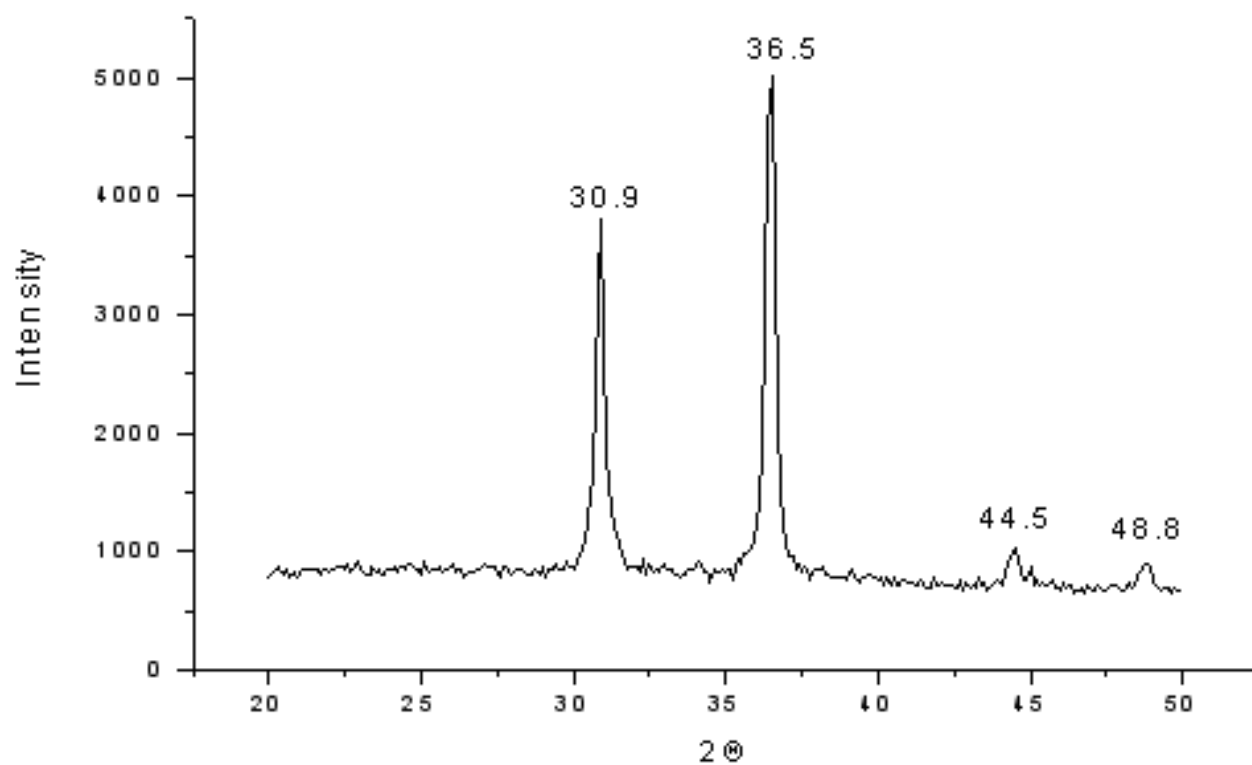


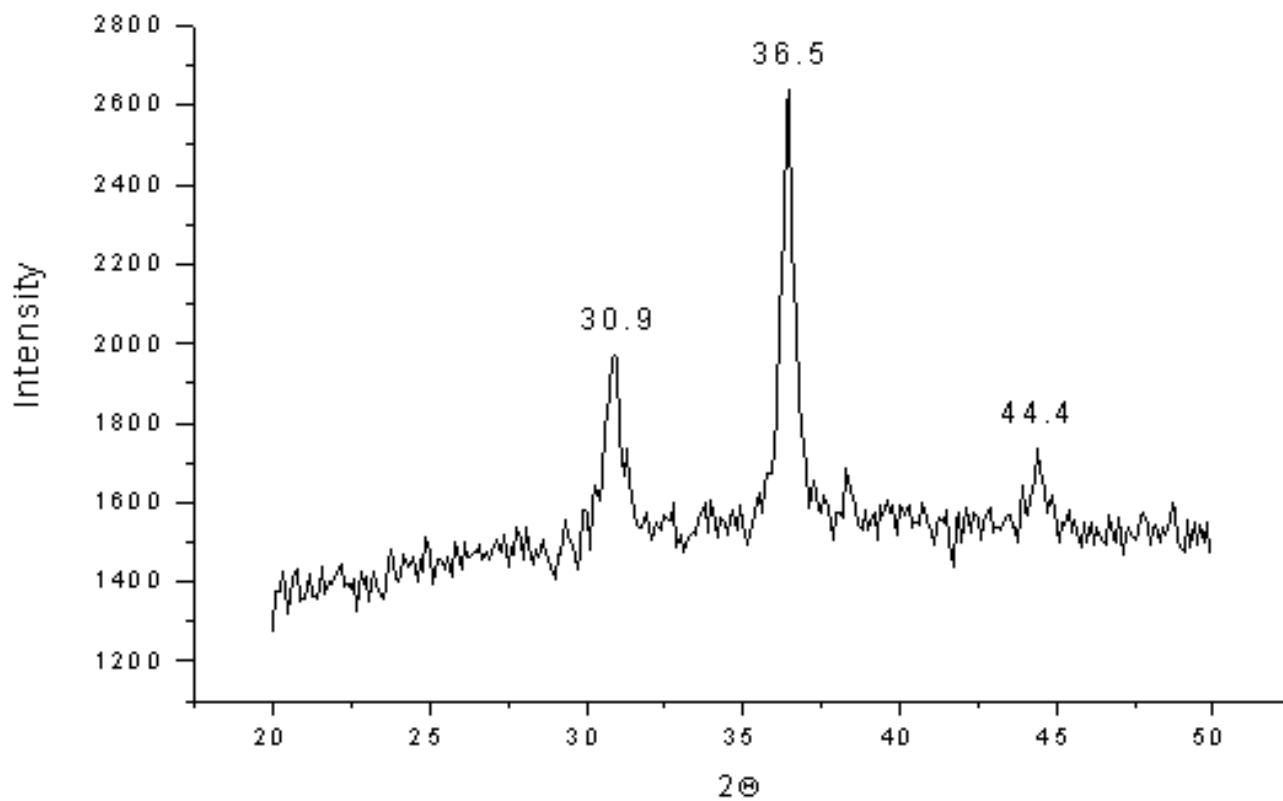
Цвет полученных соединений отличался от соединений, полученных 1-ым методом, рентгенофазовый анализ показал более высокую степень чистоты образцов.

Обсуждение результатов

Были получены 12 образцов: $X = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ (8 первым методом и 4 – вторым).

Полученные образцы были отданы на РФА, из результатов которого было видно, что вещества однофазны.





Можно заметить углубление окраски (посинение) образцов с увеличением содержания в веществе Со.

Нами были получены 4 образца одинакового состава, но различными методами, чтобы сравнить их преимущества и недостатки. Образцы, полученные 2-м методом, более чистые, о чём свидетельствует более глубокая окраска образца.

Выводы

1. Были получены 12 образцов порошков шпинелей общего состава $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ где $x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ различными методами.
2. Оптимальный метод получения шпинелей: метод совместного обжига смеси аммонийно-кобальтового и аммонийно-цинкового шенитов и аммонийно-алюминиевых квасцов при 1200°C .

Разбито:

1. Одна пробирка.

Пожелания

Для будущих первокурсников мы хотим оставить два пожелания:

1. Получить это соединение другими методами.
2. Более тщательно исследовать изменение окраски веществ от параметра x .

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. Muan, 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.