

Отчёт

по десятинедельному практикуму

Синтез и исследование
шпинелей $Zn_xCo_{1-x}Al_2O_4$,
ринмановой зелени $Zn_{1-y}Co_yO$.
рН-метрия.

Выполнили: Грошева А., Веряева Л., Ефремова М.
Научные руководители: Жиров А.И., Вересов А.Г.

Оглавление:

Введение.....	3
Литературный обзор.....	3
Экспериментальная часть.....	3
Выводы.....	7
pH-метрия.....	8
Используемая литература.....	10
Пожелания.....	11
Приложение.....	12

Введение

Тинарова синь – CoAl_2O_4 – используется как синий пигмент в красках и термостойких эмалях, ганит – ZnAl_2O_4 – используется для изготовления белых красок. Нами исследована система $\text{ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$, с целью получения пигментов синих цветов разной интенсивности и оттенков. Для этого были синтезированы шпинели общего состава $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ (которая буквально является результатом растворения CoAl_2O_4 в ZnAl_2O_4). Задача работы состояла в получении этих препаратов различными способами и определении наиболее оптимального из них, исследовании зависимости цвета от состава (т.е. от параметра x).

Оксид цинка ZnO давно используемый неорганический пигмент белого цвета. Новые соединения, основанные на вюрцитной структуре ZnO с примесями кобальта, имеют интересную интенсивную окраску и могут быть использованы в качестве пигментов при средних температурах. Препараты ринмановой зелени представляют собой смешанные кристаллы ZnO-CoO . Зелёные препараты с меньшим содержанием кобальта (до ~30% CoO) состоят из твёрдого раствора CoO в ZnO (решётка типа вюрцита). Окрашенные в розовый цвет препараты с более значительным содержанием кобальта (начиная с 70% CoO) представляют собой растворы ZnO в CoO (решетка типа NaCl). Между этими двумя типами смешанных кристаллов лежит область гетерогенных смесей.

В данной работе были получены образцы из области твёрдого раствора CoO в ZnO . Задача заключалась в получении этих препаратов различными способами и определении

наиболее оптимального из них, исследовании зависимости цвета от мольного содержания кобальта и исследовании данных рентгенофазового анализа.

Литературный обзор

Существует множество методов получения смешанных оксидов: «золь-гель» -метод, метод криохимического синтеза, различные виды соосаждения. Данные об исследовании этих систем приведены в следующих литературных источниках:

1. Ю.Д.Третьяков, Ю.Г.Метлин (Химические методы получения ВТСП – порошков как прекурсоров сверхпроводящих керамик, покрытий и композитов).

Получение ринмановой зелени методом соосаждения исходя из смеси карбонатов или оксалатов цинка и кобальта и изучение интенсивности окраски в зависимости от температуры прокаливания.

2. Petra Sulikova, Miroslav Trojan.

Получение ринмановой зелени при мольном содержании кобальта от 1 до 25%.

3. Navrotsky, Muan.

Изучение системы в субсолидусной области (обжиг при 1050^0 на воздухе). Исследование фазовых равновесий в системе $ZnO-CoO-Al_2O_3$

Экспериментальная часть

Для получения соединений общего состава $Zn_xCo_{1-x}Al_2O_4$ и $Co_yZn_{1-y}O$ были использованы алюмо-аммонийные квасцы, кобальтово-аммонийные и цинково-аммонийные шениты. Эти вещества имеют вполне определенный постоянный состав (в отличие от соответствующих сульфатов), поэтому их удобно использовать в дальнейших синтезах для получения веществ с точным мольным соотношением.

Синтез шенитов:

Для проведения синтеза использовались кристаллогидраты сульфата кобальта (одноводный), сульфата цинка (семиводный), сульфат аммония.

Для получения шенита кобальта были приготовлены насыщенные растворы сульфатов кобальта и аммония. Причем сульфат аммония был взят в избытке, для того, чтобы сульфат кобальта прореагировал полностью, таким образом, мы избежали возможности выпадения в осадок не прореагировавшего сульфата кобальта.

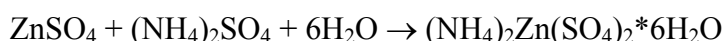
Используя справочные данные о растворимости сульфатов, соответствующие количества солей были растворены в дистиллированной воде при $70^{\circ}C$. Затем растворы были

смешаны (порядок сливания не играет роли). Полученный раствор был охлажден на водяной бане. Чтобы выпадающий осадок был однороден, помешивали раствор стеклянной палочкой. Охлаждали до прекращения выпадения осадка. Осадок отфильтровали на стеклянном фильтре с помощью вакуумного насоса. Для ускорения высушивания шенита было проведено промывание ацетоном, который является водоотнимающим средством.

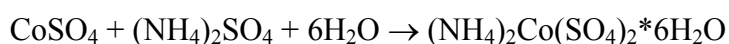
Получение шенита цинка было проведено по той же схеме. Полученные шениты были высушены.

Реакции синтеза:

Получение шенита цинка:



Получение шенита кобальта:



В итоге было получено 58,3г. цинкового шенита и 15,6г. кобальтового шенита.

Получение шпинелей общего состава $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ и ринмановой зелени

Получение шпинелей и ринмановой зелени проводилось двумя способами: методом спекания и методом соосаждения.

Во всех синтезах в качестве исходных веществ были использованы ранее полученные цинково-аммонийные $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и кобальтово-аммонийные $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ шениты и для шпинелей – алюмо-аммонийные квасцы.

Получение ринмановой зелени и шпинелей методом спекания

Методом спекания были получены образцы ринмановой зелени и шпинелей состава $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$. Синтезы проводились аналогично.

Для получения ринмановой зелени было приготовлено 4 навески шенитов (для синтеза шпинелей были взяты еще алюмо-аммонийные квасцы). Смеси солей тщательно перетирались в ступке, после чего помещались в фарфоровые тигли для прокаливания на обычной горелке. Прокаливание проводилось под тягой до прекращения выделения паров воды и аммиака. Смеси снова тщательно перетирались в ступке и помещались в алундовый тигль для прокаливания на воздуходувной горелке. Прокаливали под тягой, при этом шло выделение SO_2 , O_2 и SO_3 . После прекращения выделения газов смеси были перетерты в ступке, помещены в алундовые тигли и поставлены в печку для спекания (t печи=900°C, τ =2часа)

В результате образовались зеленые порошки различных оттенков. Было получено по 1г. 1% ($\text{Co}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$), 2% ($\text{Co}_{0,02}\text{Zn}_{0,98}\text{O}$), 3% ($\text{Co}_{0,03}\text{Zn}_{0,97}\text{O}$) и 20% ($\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$) образцов.

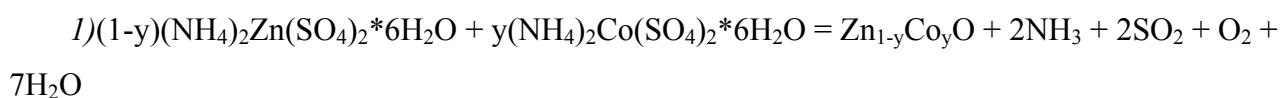
Для этого было использовано 11,3г. $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 1,2г. $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

В результате спекания шенитов и квасцов образовались порошки синих цветов различных оттенков. Было получено по 1г. образцов состава $\text{Zn}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$.

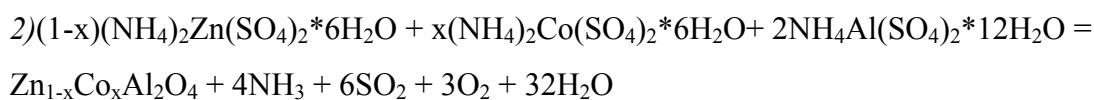
Для этого было использовано 3,5г. $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 4,2г. $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 17,6г. $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Реакции синтеза:

Получение ринмановой зелени:



Получение шпинелей общего состава $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$:

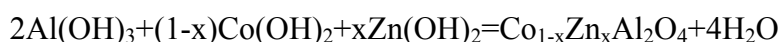
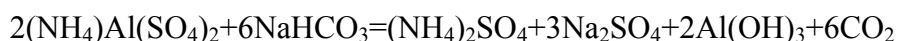


Получение шпинелей общего состава $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ методом соосаждения

Взяли навески цинкового, кобальтового шенитов и алюмо-аммонийных квасцов в мольном соотношении $x/(1-x)/1$ (в зависимости от требуемого конечного состава $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$). Также взяли NaHCO_3 из расчёта по 2 моль гидрокарбоната натрия на реакции с шенитами и 3 моль на взаимодействие с квасцами, плюс к этому 10%-ый избыток NaHCO_3 для полного осаждения. Смесь солей тщательно перетёрли в ступке. Затем нагрели дистиллированную воду (в стакане на 500мл) до температуры 70-80⁰С, поставили её на магнитную мешалку с подогревом. Включив мешалку, стали небольшими порциями засыпать смесь в раствор. При этом происходил интенсивный гидролиз с частичным выделением CO_2 из раствора. Затем раствор охладили до комнатной температуры и дали ему отстояться. Осевший осадок имел розовую окраску, а раствор над осадком был прозрачным, то есть в растворе не было ионов кобальта. Аккуратно слили слой надосадочной жидкости и разбавили осадок кипящей дистиллированной водой. Таким промыванием добились полного вымывания карбонат - ионов из раствора. Их присутствие определяли с помощью качественной реакции

$Ba^{2+} + CO_3^{2-} = BaCO_3$ (для этого в пробирки сливали пробу из раствора с раствором соли бария). С каждым промыванием раствор в пробирке становился прозрачнее. Таким образом, за 5 промываний полностью удалили карбонат ионы из исходного раствора. Затем оставшийся осадок оставили фильтроваться на бумажном фильтре в течение 5 суток. После этого поместили фильтр с осадком в сушильный шкаф на 3 часа. Оставшуюся на фильтре смесь перетёрли в ступке. После этого грели в фарфоровом тигле на обычной горелке до тех пор, пока полностью не прекратилось выделение паров воды и смесь не стала синеть. Полученную смесь в алундовом тигле поставили в печь на 3 часа при $t=900^{\circ}C$.

Реакции синтеза:



Этим методом было получено по 1г. образцов состава $Zn_{0,2}Co_{0,8}Al_2O_4$, $Zn_{0,3}Co_{0,7}Al_2O_4$, $Zn_{0,4}Co_{0,6}Al_2O_4$, $Zn_{0,8}Co_{0,2}Al_2O_4$. Для этого было использовано 3,42г. $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, 5г. $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, 19,2г. $(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и 15,6г. $NaHCO_3$.

Получение ринмановой зелени соосаждением.

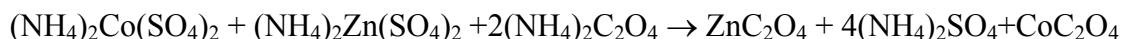
Оксалатный способ:

Этот способ заключается в получении смеси оксалатов цинка и кобальта, и в дальнейшем её прокаливании. Для этого синтеза также необходимы шениты цинка и кобальта.

Приготовили два горячих раствора: первый раствор - смесь шенитов кобальта и цинка, растворенная в дистиллированной воде; второй раствор - раствор оксалата аммония. К раствору оксалата аммония приливали раствор шенитов. При этом в осадок выпадают оксалаты кобальта и цинка. Полученный раствор охлаждали на водяной бане, помешивая стеклянной палочкой. Осадок отфильтровали на стеклянном фильтре с помощью вакуумного насоса. Отфильтрованный и высушенный осадок тщательно перетерли в ступке и поместили в фарфоровый тигль. Затем под тягой смесь прокаливали на обычной горелке до прекращения выделения CO_2 и паров воды. По мере нагревания смесь начинает зеленеть. В итоге в тигле остается зеленый порошок, который следует поставить в печь для более качественного спекания ($t_{печи}=900^{\circ}C$, $\tau=2$ часа)

Реакции синтеза:

Получение оксалатов кобальта и цинка:



прокаливание смеси оксалатов на горелке:



Этим способом были получены 4 навески по 0,5г.

1% ($\text{Co}_{0.01}\text{Zn}_{0.99}\text{O}$), 2% ($\text{Co}_{0.02}\text{Zn}_{0.98}\text{O}$), 3% ($\text{Co}_{0.03}\text{Zn}_{0.97}\text{O}$) и 20% ($\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$)

Использовано: 9,78г. $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,13г. $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 3,1г.

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$

Выводы

Образцы шпинелей общего состава $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ были получены двумя способами. В ходе работы синтезировано по 4 образца каждым способом составов: $x = 0,2; 0,3; 0,4; 0,8$. На основе окраски полученных образцов сделали вывод, что с увеличением содержания кобальта окраска становится более насыщенной (от бледно-голубого до темно-синего). Мы считаем, что получение шпинели методом соосаждения лучше, так как в этом случае протекает химическая гомогенизация, в отличие от спекания, при котором происходит механическая гомогенизация.

Образцы ринмановой зелени ($\text{Zn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}$) также получены двумя способами. Каждым способом синтезировано по 4 образца составов: $y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,2$. Препараты с наименьшим содержанием кобальта (1,2,3%) имеют светло-зелёную окраску, причём с увеличением содержания кобальта окраска образцов становится более насыщенной. Препараты с наибольшим содержанием кобальта (20%) имеют тёмно-зелёный, близкий к чёрному, цвет.

Для образцов с содержанием кобальта 1,2,3% сделан рентгенофазовый анализ. На основе полученных данных РФА рассчитаны параметры кристаллической решётки.

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

y	a	c	c/a
0,01	3,243(2)	5,190(7)	1,600(3)
0,02	3,252(2)	5,209(5)	1,601(2)
0,03	3,581(9)	5,750(34)	1,606(14)

В продолжение работы прошлого года мы проследили зависимость изменения с/а от состава. Наши данные показали, что искажение ячейки в интервале для у от 0,01 до 0,03 достаточно постоянно.

По данным РФА (см. приложение) видно, что получены однофазные образцы. Об этом говорят небольшой фон и чёткие пики.

pH-метрия.

Была сделана pH-метрия для двойной соли $K_2Zn(SO_4)_2$, которая была получена методом аналогичным получению цинкового-аммонийного шенита $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2$. Приготовили 100мл 0.1М раствора синтезированной соли. Для титрования также использовался 0,1М раствор гидроксида калия.

Для установления состава осадка, выпадающего при добавлении щелочи к раствору соли, провели прямое pH-метрическое титрование на pH-метре иономер Expert-01(NPO Esopix). Также было сделано обратное pH - и потенциометрическое титрование с дополнительным цинковым электродом, подключенным к гнезду «ПЛ» pH-метра pH-340.

Прямое титрование:

Было взято 10мл раствора $K_2Zn(SO_4)_2$ (который был разбавлен 30мл воды) и 40мл раствора щелочи. Щелочь залили в бюретку, а раствор соли в стомиллилитровый стакан. Стакан установили на магнитную мешалку. Бюретку закрепили в штативе. Измерили pH до добавления щелочи к раствору, затем начали приливать ее по каплям. Когда показания pH-метра были довольно стабильны, приливали щелочь миллилитрами. Проводили титрование до тех пор, пока значения pH не стали близки к 14.

Обратное титрование:

Было проведено аналогично (к раствору щелочи по каплям приливали раствор соли), и параллельно с измерением pH, измеряли значения потенциала.

По данным прямого, обратного и потенциометрического титрования были построены графики (рис1, рис2).

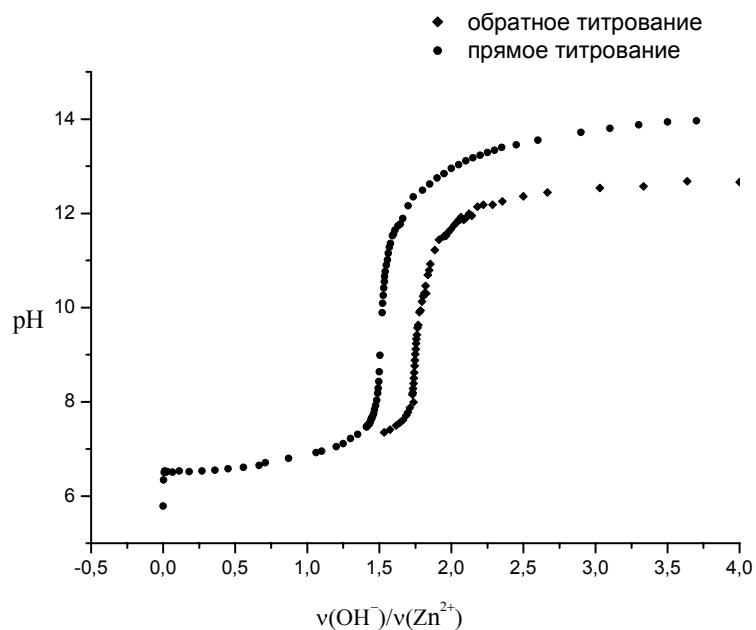


Рис1.

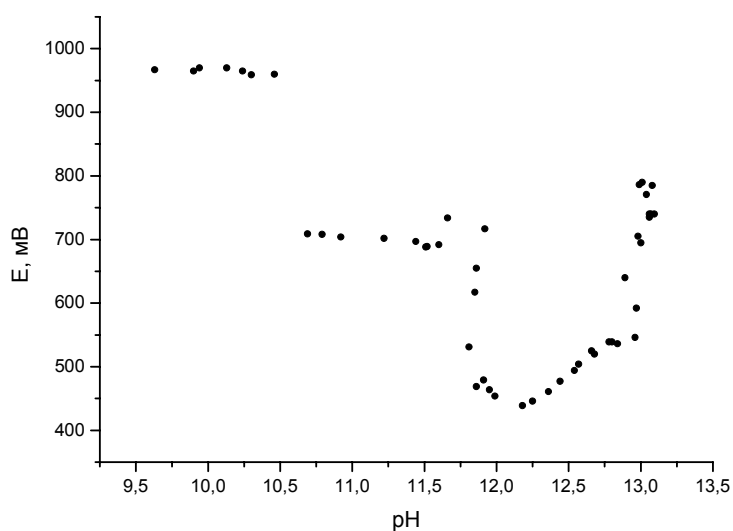


Рис2.

Из этих данных можно рассчитать ПР и растворимость выпадающих осадков.

Изучив полученные графики, мы смогли сделать некоторые выводы.

В начале прямого титрования pH раствора изменялся незначительно, что свидетельствует о том, что гидроксид-ионы входили в состав выпадающего осадка. Состав осадка определили по графику, это основная соль сульфата цинка $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$. После полного выпадения осадка pH изменялся вследствие разбавления раствора щелочью, что видно на графике.

Определив состав выпавшего осадка, мы выяснили, что в слабощелочной среде из раствора, содержащего Zn^{2+} , кристаллизуется не сам гидроксид цинка, а основная соль. Поэтому надо быть аккуратными при написании реакций взаимодействия Zn^{2+} и, например, $NaHCO_3$.

При обратном титровании помимо измерения рН проводилось измерение потенциалов на цинковом электроде. Выяснили, что в осадок выпадает $Zn(OH)_2$, и посчитали его ПР и растворимость с помощью потенциалов.

Проанализировав график зависимости потенциала от рН, мы сделали следующие выводы: в интервале изменения рН от 13 до 12,2 в осадок выпадал гидроксид цинка. При $pH > 13$ осадок не образовывался благодаря амфотерным свойствам цинка. В этом интервале рН в растворе существовал комплекс, состав которого мы можем определить, зная тангенс угла наклона прямой, отражающей выпадение осадка.

Разбито:

1. три тигля.
2. стеклянная палочка.
3. пробирка.

Сдано:

1. $K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ - 4.047 г
2. $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ - 4.48 г
3. $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ - 45г

Используемая литература:

1. Navrotsky, Muan, Journal of inorganic Nuclear chemistry, 33, 1, 35, 1971.
2. «Общая и неорганическая химии», Н.С.Ахметов. Издательство «Высшая школа», 1988год.
3. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Изд. «Наука» Л., 1974, вып.6.

Пожелания:

1. Получить ринманову зелень нитратным способом.
2. Исследовать изменения цвета образцов в зависимости от температуры прокаливании в печи.
3. Провести прямое и обратное титрование шенита цинка, измерив при этом рН и потенциал. Попробовать сделать то же для шенита кобальта. Исходя из результатов титрования, определить состав выпадающих осадков, посчитать их ПР и растворимость двумя способами (через рН и потенциал). Сравнить данные двух методов вычисления.

Приложение:

