Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова.

Факультет наук о материалах

отчет по десятинедельному практикуму:

Синтез неорганических красителей на основе оксидной системы $CoO – ZnO – Al_2O_3$

Выполняли:

Кузнецов А. В.

Глухов В. С.

Руководители:

Жиров А. И.

Коренев Ю.М.

Москва
2005

Оглавление

1. Введение 2
2. Обзор литературы 3
3. Практическая часть 10
- Получение шенитов Co и Zn 10
- Получение твердых растворов с общей формулой $Co_xZn_{(1-x)}Al_2O_4$. Твердофазный синтез. 10
- Получение $Co_xZn_{(1-x)}O$ — Ринмановой зелени оксолатным осаждением. 11
- Получение $Co_xZn_{(1-x)}Al_2O_4$ и $ZnCo_xAl_{(2-x)}O_4$ методом карбонатного соссаждения. 11

4. Обсуждение результатов и выводы. 12

5. Список литературы. 13

6. Приложение. 13

Введение

Целью нашей работы являлось:

1. Изучение основ лабораторной техники, операций по синтезу и очистке веществ, знакомство с химической посудой и оборудованием для проведения синтеза в процессе получения неорганических красителей на основе оксидной системы $CoO – ZnO – Al_2O_3$.

2.Получение красителей вида: $Co_xZn_{(1-x)}Al_2O_4$ (со структурой шпинели), где $0 \leq x \leq 1$

$Co_xZn_{(1-x)}O$ (Ринманова зелень, твердый раствор CoO в ZnO) , где значения x малы

$ZnCo_xAl_{(2-x)}O_4$ (Где Co(с.о.=3+) замещает Al(3+))

3.Анализ изменения цвета полученных красителей в зависимости от состава.

Обзор литературы.

Свойства оксида кобальта(II).

Оксид кобальта(II) — вещество коричневого или оливково-зеленого цвета; тугоплавкий $T_{плавления}$ = 1805(1810) ºС. Высокодисперсный CoO, присоединяя кислород воздуха, становится коричневым, а затем черным.Имеет структуру каменной соли(рис. 1).При нагревании выше 390 ºС переходит в Co_3O_4 (оксид кобальта(II, III) — вещество от серого до черного цвета), который при 905 — 925 ºС теряет часть кисорода и переходит опять в CoO: $6CoO + O_2 <=> 2Co_3O_4$. CoO применяется для получения солей кобальта, кобальтсодержащих катализаторов, в качестве пигмента для керамики, стекла, фарфора.В нашей работе CoO — единственный хромофор.

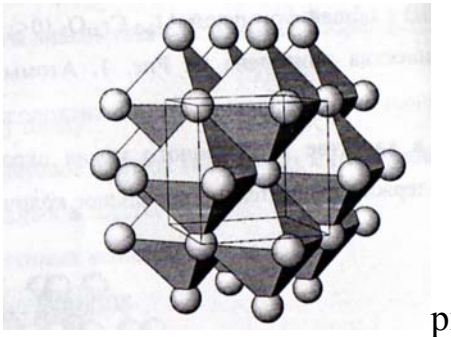


рис. 1. Структура CoO.

Предоставим также следующие данные (табл. 1)

Состояния окисления и стереохимия соединений кобальта

Состояние окисления	Координационное число	Геометрия	Примеры
Co^{-I}	4	Тетраэдр	$Co(CO)_4^-$, $Co(CO)_3NO$
Co^0	4	Тетраэдр (?)	$K_4[Co(CN)_4]$
Co^I, d^8	4	»	$[Co(CN)_3CO]^{2-}$, $Co\{C_2H_4(PPh_2)_2\}_2$
	5	Тригональная бипирамида	$[Co(NCR)_5]^+$, $[Co(CO)_3(PR_3)_2]^+$
		Тетрагональная пирамида	$(R_2CS_2)_2CoNO$
	6	Октаэдр	$[Co(dipy)_3]^+$
Co^{II}, d^7	4[a]	Тетраэдр	$[CoCl_4]^{2-}$, $CoBr_2(PR_3)_2$, Co^{II} в Co_3O_4
	4	Квадрат	$[Co(CH_3SCH_2CH_2SCH_3)_2](ClO_4)_2$
			$[Coen_2](AgI_2)_2$
	5	Тригональная бипирамида	$[Co(N\text{-метилсалицилальдимин})_2]_2$
	6[a]	Октаэдр	$CoCl_2$, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(diars)_3]^{2+}$
Co^{III}, d^6	4	Тетраэдр	В 12-гетерополивольфраматах
	6[a]	Октаэдр	$[Co(en)_2Cl_2]^+$, $[Co(CN)_6]^{3-}$, $ZnCo_2O_4$, $[CoF_6]^{3-}$
Co^{IV}, d^5	6	»	$[CoF_6]^{2-}$

[a] Наиболее распространенные состояния.

Свойства оксида цинка ZnO.

$T_{плавления}$ =1975 ºС; белый, желтеющий при нагревании;структура оксида — тетраэдрическая (КЧ Zn по кислороду равно 4. но тетраидрическая структура является искаженной: три расстояния Zn — О равны 1.973, одно 1.993Å)(рис.2)

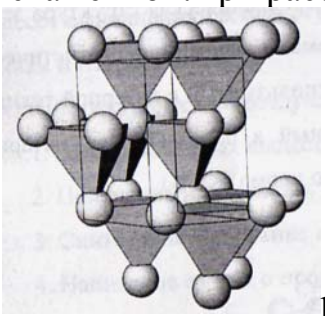


рис. 2. кристаллическая структура ZnO.

Свойства оксида алюминия

Существует в нескольких кристаллических модификациях, из которх устойчивы α-форма(Т плавления = 2053 ºС) и γ-форма (выше 900 ºС необратимо переходит в α-форму).Структуру оксида алюминия можно рассматривать как гексагональную плотнейшую упаковку ионов кислорода с зарядом 2-, в которой 2/3 октаэдрических пустот заняты ионами алюминия с зарядом 3+. Октаэдрические фрагменты AlO_6 в корунде соединены друг с другом по вершинам, по ребрам и по граням. Однако окружение иона кислорода с зарядом 2- в корунде четырьмя ионами алюминия с зарядом 3+ близко к правильному тетраэдрическому. Из-за наличия общих граней у спаренных октаэдров AlO_6 имеется 2 вида расстояний Al—O (1.86 и 1.97Å).

Координационное число Al (III)	Пространственное расположение лигандов	Примеры соединений
4	Тетраэдрическое	$AlCl_4^-$, AlH_4^-, алюмосиликаты
6	Октаэдрическое	Al_2O_3, AlF_6^{3-}, AlF_3, $[Al(OH_2)_6]^{3+}$, $[Al(OH)_4(OH_2)_2]^-$

Кобальта(II) алюминат

$CoAl_2O_4$, синее вещество, $T_{плавления}$ = 1960 ºС; не растворим в воде и орг. р-рителях Получение прокаливанием смеси $CoSO_4$ с $Al(OH)_3$ или совместно осажденных гидроксидов Со иAl.Пигмент для художественных красок, термостойких эмалей, керамики, стекла, пластмасс.

$CoO—Al_2O_3$

Система $CoO—Al_2O_3$ изучена в воздушной атмосфере [1]. Обнаружена узкая область гомогенности вблизи CoO и достаточно широкая область гомогенности у шпинели $CoO \cdot nAl_2O_3$ (рис. 98). Изучено изменение показателя преломления и параметра элементарной ячейки в зависимости от концентрации Al_2O_3 [1, 2] (см. таблицу; рис. 99, 100).

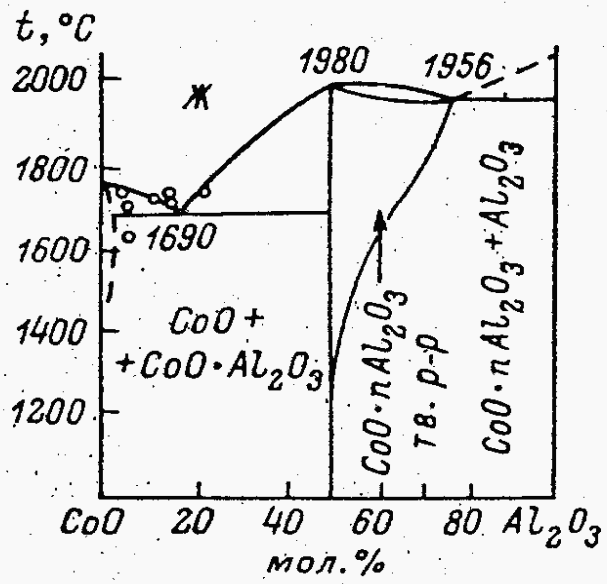


Рис. 98. Диаграмма состояния системы $CoO \cdot Al_2O_3$ по [1].

Точки нонвариантного равновесия системы $CoO—Al_2O_3$

Состав, мол.%		Процесс	Температура плавления, °C	Параметр элементарной ячейки, Å
CoO	Al_2O_3			
100	0	—	1350±10	4.26±0.002
82.5	17.5	Эвтектика	1690±10	—
50	50	—	1980±12	8.108±0.001
20	80	Эвтектика	1950±12	—
95	5	Тв. р-р Al_2O_3 в CoO	1650 (спекание)	4.252±0.002
22.2	77.5	Тв. р-р CoO в Al_2O_3	1950 (спекание)	7.964±0.003

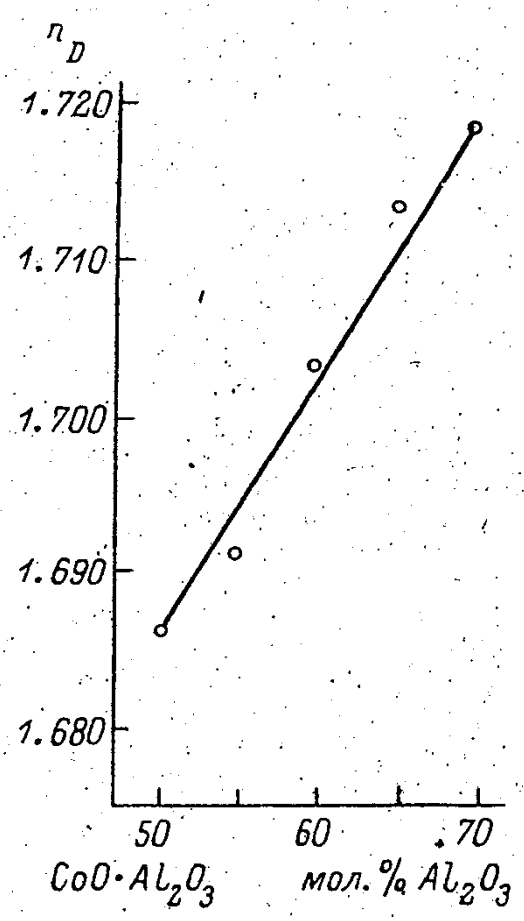


Рис. 99. Изменение показателя преломления с изменением состава для шпинели $CoO \cdot nAl_2O_3$.

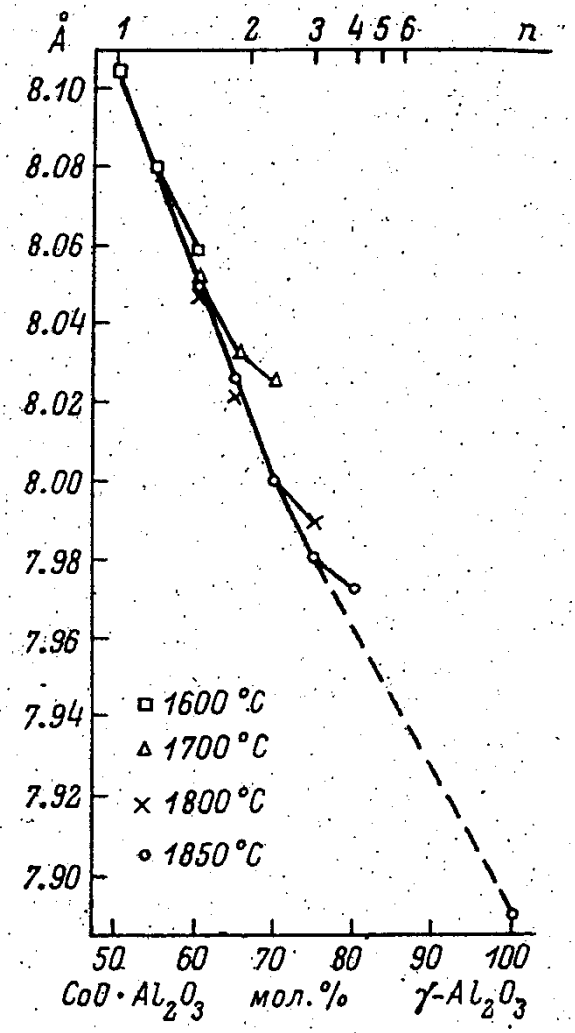


Рис. 100. Изменение постоянной кристаллической решетки в зависимости от состава шпинели $CoO \cdot nAl_2O_3$.

$ZnO—Al_2O_3$

В системе имеется соединение со шпинельной структурой и широкой областью гомогенности (рис. 80) [1].

При распаде нестехиометрической шпинели между 850—1200 °С обнаружены соединение $Zn_4Al_{22}O_{37}$ с гексагональной структурой

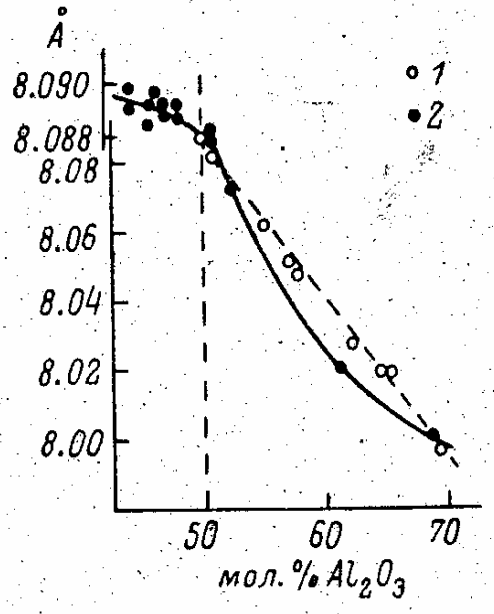


Рис. 80. Изменение параметра кристаллической решетки шпинели в зависимости от состава в системе $ZnO—Al_2O_3$.

1 — по данным [1]; *2* — по [2]. *Пунктиром* обозначено изменение плотности для модели катионной и анионной вакансий.

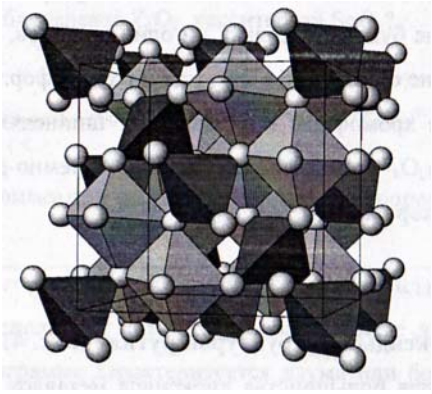
(a=5.678, c=13.71 Å) и соединение $6ZnO \cdot 94Al_2O_3$, идентичное φ-фазе в системе $MgO—Al_2O_3$, кристаллизующееся в моноклинной сингонии (a=9.30, b=5.63, c=12.10 Å, β=100°49′) [1].

	сингония	Пространственная группа	Параметры ячейки Å	Число формульных весов
$CoAl_2O_4$	I	Fd3m	8.085	8
$ZnAl_2O_4$	I	Fd3m	8.085	8;10

Ринманова зелень.

Краситель.Представляет собой твердый раствор CoO в ZnO , общая формула $Co_xZn_{(1-x)}O$.Значения x малы.Цвет — зеленый(в различной степени в зависимости от x)Т. к. структуры CoO и ZnO различны, то непрерывный ряд твердых растворов не образуется, и при увеличении x существует смесь твердых растворов на основе оксидов цинка и кобальта.

Структура благородной шпинели:



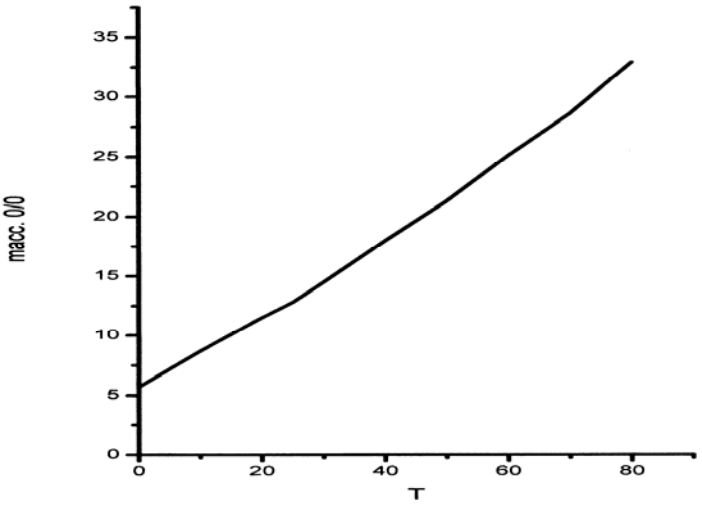
Кристаллическая структура благородной шпинели $MgAl_2O_4$. Атомы Mg находятся вцентрах тетраэдров, Al — в центрах октаэдров из атомов кислорода.

В нашем случае в структуре $Co_xZn_{(1-x)}Al_2O_4$ Co и Zn займут тетраэдрические позиции, а алюминий — октаэдрические (т. к. такие позиции удобны для Zn(2+), Co(2+) и Al). В структуре же $ZnCo_xAl_{(2-x)}O_4$ Co со с.о. +3 встанет в октаэдрические позиции (если это осуществиться).

Данные по шенитам и алюмоаммонийным квасцам.

Гексагидрат сульфата кобальта-аммония:

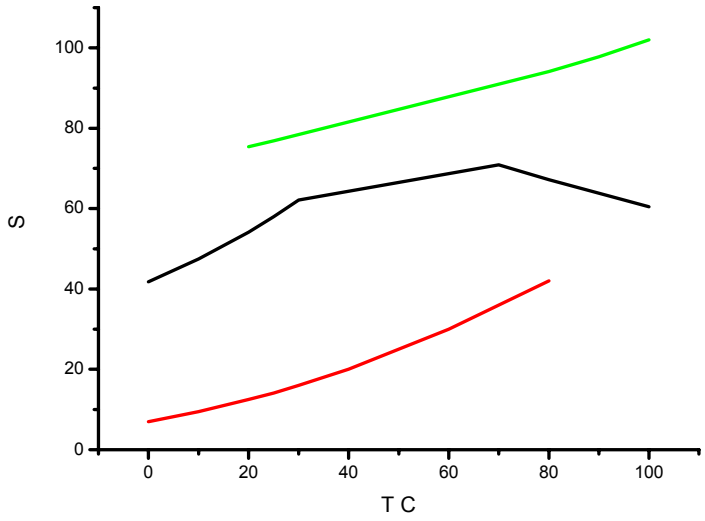
Вещество красного цвета; при 80 ºС обезвоживается; безводный — сине-фиолетовый разлагается ок. 200 ºС . Получение совместной кристаллизацией сульфатов Co и аммония.



растворимость шенита кобальта.

Алюмоаммонийные квасцы: $T_{пл.}$ = 95 ºС, теряет 5 молекул воды при 120 ºС, 6 — при 200 ºС.

Растворимость $ZnSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, и шенита цинка:
График растворимости (г/100г воды) шенита цинка (красным), сульфата цинка (черным), сульфата аммония (зеленым).



Практическая часть была проведена с учетом всех вышеописанных литературных данных.

Практическая часть.

В качестве исходных веществ для синтеза решено было использовать алюмоаммонийне квасцы, шениты кобальта и цинка, т. к. они сравнительно мало растворимы в воде, легко кристаллизуются из охлажденных растворов и приблизительно в течение месяца хранятся в закрытой таре, практически не изменяя состава, т. е. отвечают основным требованиям к исходным веществам. (предложенные сульфаты легко выветриваются, брать оксиды нецелесообразно — температура синтеза будет слишком высока)

Получение шенитов Co и Zn.

Нам даны насыщенный раствор сульфата цинка, сульфат Co, сульфат аммония.
Определение плотности раствора сульфата цинка:
Взвесили определенный объем раствора; ρ=m/v=26.584/18=1.477 г/см³.
Расчеты для шенита цинка на 10 г (условно на 10г — бралось на большее кол-во(на 40г)) :
Шенит образуется по реакции: $MeSO_{4p-p} + (NH_4)_2SO_{4p=p} = (NH_4)_2Me(SO_4)_2{*}6H_2O$

	0.025моль	0.025моль	0.025моль
m:	4.025г	3.3 г	10г

при 80ºC: 94.1г $(NH_4)_2SO_4$ содержится в 100г воды
3.3 г ——————— x г воды
X=3.51г; Vводы = 3.51 мл.
При 80-100ºC:60.6г $ZnSO_4$ ——————— в 160.6г раствора
4.025г ——————— y г
У=10.67г раствора; V р-ра = 7.22мл
(Это примитивный расчет, т.к. мы не знаем выход шенита после охлаждения раствора от 80 ºC до 20 ºC. Лучше сначала рассчитать выход продукта при получении шенита исходя из данных по его растворимости при 80 ºC и 20 ºC, а потом отталкиваться от этих данных.)
Были приготовлены насыщеннее при 80 ºC растворы $(NH_4)_2SO_4$ и $ZnSO_4$ сульфаты взяты в стехиометрическом соотношении), после чего их слили и охладили до 20 ºC.Т. к. растворимость цинкового шенита меньше растворимости сульфатов и уменьшается с понижением температуры, то этот шенит выпадает в осадок.Осадок был отфильтрован на стеклянном фильтре и высушен.
Аналогично получили шенит кобальта (только раствор сульфата Co приготовляли по аналогии с сульфатом аммония).

Получение твердых растворов с общей формулой $Co_xZn_{(1-x)}Al_2O_4$. Твердофазный синтез.

Реакция для расчетов:
$(1-x)(NH_4)_2Zn(SO_4)_2{*}6H_2O + x(NH_4)_2Co(SO_4)_2{*}6H_2O + 2NH_4Al(SO_4)_2{*}12H_2O =$

$Co_xZn_{(1-x)}Al_2O_4 + 4NH_3 + 6SO_2 + 3O_2 + 32H_2O$.
Рассчитывались навески шенитов и квасцов из расчета на 1 г конечного вещества с потерями примерно 20°/° . Смесь шенитов и квасцов перетиралась в ступке, далее прокаливалась на газовой горелке, снова перетиралась столько раз сколько требовалось.Происходило изменение цвета (чаще всего к малиново-синеватому), образование “зефирины’ и выделение газов — в основном только аммиака и паров воды. Как выделение газов заканчивалось, смесь продолжали прокаливать на воздуходувной горелке. Происходило изменение цвета к синему в различной степени (в зависимости от x) и выделение газа — SO_2. Окончание выделения газа определялось по индикаторной бумажке. Далее полученный порошок перетирался и ставился на отжиг на 2 ч.— 900 ºС и на 2 ч. — 1200 ºС.После первого отжига часто порошок был грязновато-синего цвета — неудивительно Co_3O_4 , получившийся при где-то 400 — вещество от серого до черного цвета только после 900ºС теряет часть кисорода и переходит опять в CoO.После второго отжига цвет однородный.

Получение CoxZn(1-x)O — Ринмановой зелени оксолатным осаждением.

Реакция для расчетов:
$(1-x)(NH_4)_2Zn(SO_4)_2{*}6H_2O + x(NH_4)_2Co(SO_4)_2{*}6H_2O + (NH_4)_2C_2O_4 = xCoC_2O_4 + (1-x)ZnC_2O_4 + 2(NH_4)_2\ SO_4$
Брали 1 моль оксалата на один моль двухзарядного иона и + избыток ок. 8 %. Готовили раствор шенитов и раствор оксалата аммония, доводили почти до кипения и сливали раствор именно шенита в р-р оксалата.Выпадал осадок малорастворимого оксалата переменного состава $Zn_{(1-x)}Co_xC_2O_4$. Далее его отфильтровывали на стеклянном фильтре и прокаливали на газовой горелке и перетирая, когда нужно. Происходило выделение газа (CO и CO_2), изменение цвета до зеленого.Преимущество метода — невысокая температура прокаливания (т. к. температура разложения оксалата не превышает температуры пламени газовой горелки).(Таким же преимуществом обладает и метод карбонатного соссаждения.) Далее можно сделать отжиг вещества в печи.

Получение $Co_xZn_{(1-x)}Al_2O_4$ и $ZnCo_xAl_{(2-x)}O_4$ методом карбонатного соссаждения.

В большой химический стакан с горячей (почти кипящей) водой на магнитной мешалке добавили смесь заранее перетертых шенитов, квасцов (в нужном стехиометрическом соотношении), и гидрокарбонат натрия (3 моль на моль трехвалентного металла +2 моль на моль двухвалентного металла + 10% избыток). После отстаивания образуется рыхлый осадок нерастворимых основных (или нормальных) карбонатов и гидроксидов.Его необходимо промыть горячей водой водой для полного удаления солей натрия (брали пробу каждый раз промывных вод на карбонат и сульфат ионы).После осадок отфильтровали, высушили, прокалили на газовой горелке (шло

выделение газа CO_2 и изменение цвета), поставили на отжиг в печь (по 2ч. на 900 и на 1200ºС). Окраска была интенсивной и однородной сразу после 900 ºС.

Обсуждение результатов и выводы.

Было получено 9 образцов конечных веществ. Из них 5 состава вида $Co_xZn_{(1-x)}Al_2O_4$, где x принимает значения 1; 0.8; 0.6; 0.1; 0.05.
Изменение цвета от состава представлено в таблице:

Состав	$CoAl_2O_4$	$Co_{0.8}Zn_{0.2}Al_2O_4$	$Co_{0.6}Zn_{0.4}Al_2O_4$	$Co_{0.1}Zn_{0.9}Al_2O_4$	$Co_{0.05}Zn_{0.95}Al_2O_4$
цвет	Темно-синий	синий	Синий (немного светлее)	Голубой (темно-голубой)	голубой

Слева направо идет изменение цвета от насыщенного темносинего до голубого.Для $CoAl_2O_4$ данные по цвету сходятся с литературными.

Два вещества состава $Co_xZn_{(1-x)}O$, где x=0.04 и 0.1.

Состав	$Co_{0.04}Zn_{0.96}O$	$Co_{0.01}Zn_{0.99}O$
цвет	Темно-зеленый	зеленый

Данные по цвету сходятся с литературными по римановой зелени.

Два вещества состава $ZnCo_xAl_{(2-x)}O_4$, где x=0,2 и 0.1.Для первого из них, видимо, не удалось заместить Al(3+) на Co(3+).Цвет здесь синий, оттенок между цветами веществ $Co_{0.6}Zn_{0.4}Al_2O_4$ и $Co_{0.1}Zn_{0.9}Al_2O_4$. (хотя можно предположить, что замещение произошло, но из-за насыщенного синего цвета этого не видно).Для второго вещества можно считать, что замещение прошло успешно — его цвет бирюзовый (хотя предполагалось. что будет желтым. Мы считаем, произошло наложение цветов желтого и голубого с

образованием голубовато-бирюзового) особенно сильно отличается от цветов всех других образцов.

Состав	$ZnCo_{0..2}Al_{1.8}O_4$	$ZnCo_{0.1}Al_{1.9}O_4$
цвет	синий	Голубовато-бирюзовый

Выводы по методам синтеза: все методы дали вещества хорошей насыщенной окраски.Недостаток твердофазного синтеза в использовании высоких температур еще до обжига.

В процессе работы разбито 2 фарфоровых тигля и 1 100 мл стакан.
Сдано:
Шенит Co ---32.148 г
Шенит Zn ---- 15.678 г.

Пожелания:
1.Попробовать замещение Al(3+) на Co(3+) в составе $ZnCo_xAl_{(2-x)}O_4$, где взять x в пределах от 0.2 до .1 и от 0.1 до 0.
2Исследовать твердые растворы $Co_xZn_{(1-x)}O$ при значениях x, близким к 1.

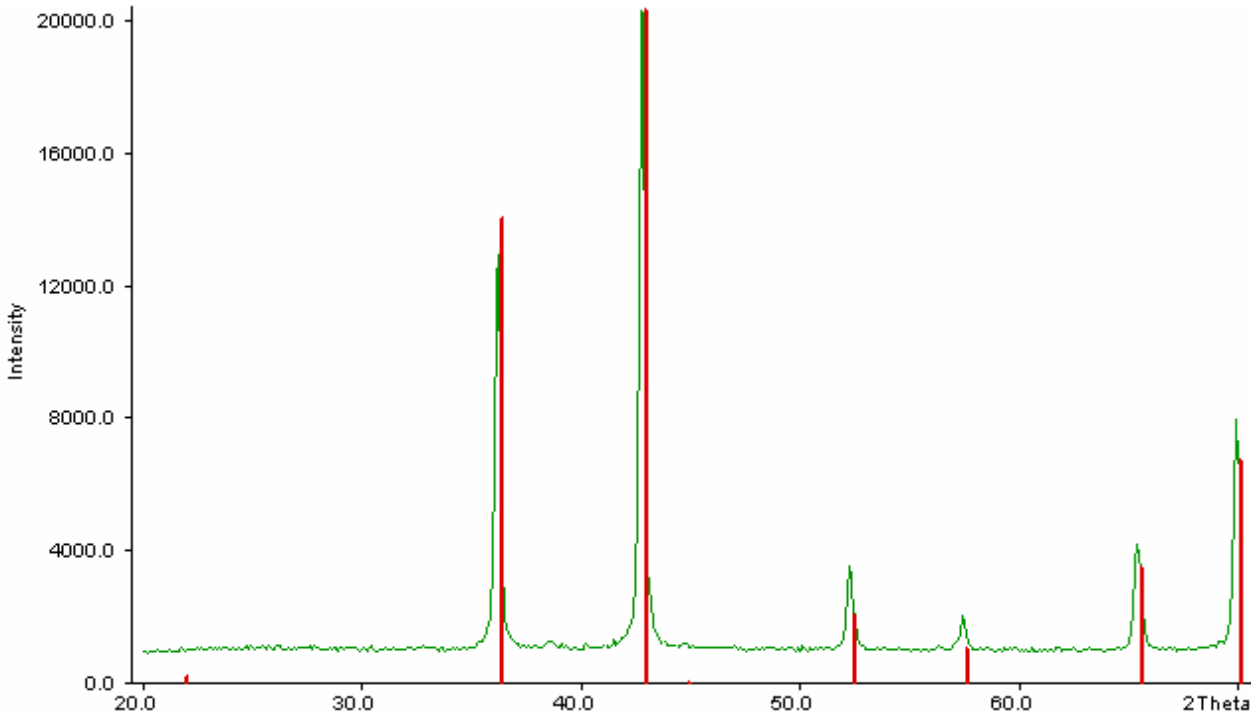
Список литературы:

- Большой энциклопедический словарь. Химия. Под редакцией И.Л. Кнунянц, “Большая Российская энциклопедия”, М.1998.
- Справочник химика (Второе издание). “Химия”, М., 1965,Т.3.
- Справочник по растворимости Т.1 ,Изд-во АНСССР, М.,
- Диаграммы состояния ситем тугоплавких оксидов(Справочник), “Наука”, Л.
- Практикум по неорганической химии (под редакцией Ю.Д.Третьякова), М., “ACADEMA”, 2004.
- Неорганическая химия . Ю.Д. Третьяков., “Химия”, М., 2001.
- ФСовременная неорганическая химия, Ф.Коттон, Дж. Уилкинсон, Т.3 из-во “Мир”, М., 1969.
- Начала химического эксперимента, А.И. Баранов, М, из-во МГУ, 2005.

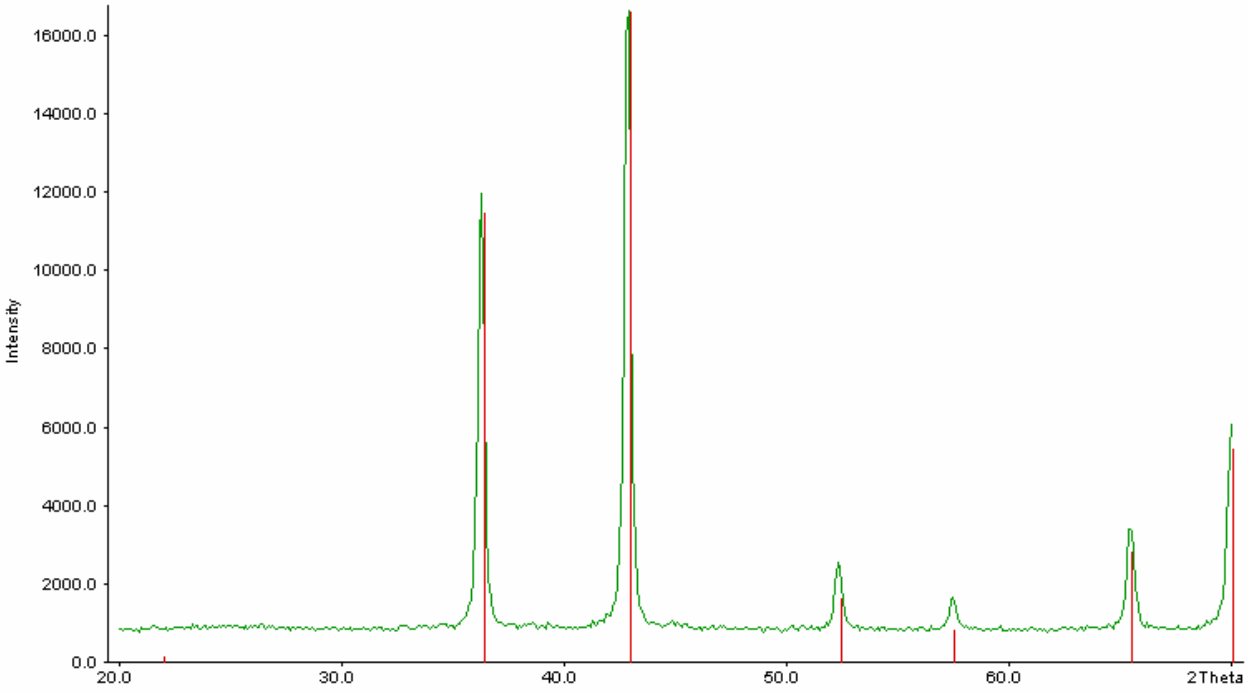
Приложение:

Данные РФА:

Zn0,2Co0,8Al2O4



Zn0,4Co0,6Al2O4



Данные по растворимости

Соединение	T ºC	Растворимость	Тв. Ф.		
CoC_2O_4	18	0.0211г/л			
	25	0.0346 г/л			
ZnC_2O_4	10	0.00057 г/100г воды	2		
	18	0.00064 г/100г воды	2		
	25	0.0007 г/100г воды	2		
$Zn(OH)_2$	25	0.000014			
$Co(OH)_2$	25	0.0000068г/100г воды			
$NaHCO_3$	25	10.38 г/100г воды			
	80	20.2 г/100г воды			
$AlNH_4(SO_4)_2$		S			
	0	2.1	12		
	5	3.5	12		
	10	4.99	12		
	15	6.25	12		
	20	7.74	12		
	25	9.19	12		
	30	10.94	12		
	40	14.88	12		
	50	20.1	12		
	60	26.7	12		
	95	109.7	12		