

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

**ОТЧЕТ ПО ДЕСЯТИНЕДЕЛЬНОМУ
ПРАКТИКУМУ**

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

Студентов 1-го курса

Адаменкова А.А.
Харина А.Ю.

Научный руководитель:

Жиров А.И.

Введение.	3
Литературный обзор.	4
Синтез.	5
Синтез двойных сульфатов	6
Механическая гомогенизация.....	8
Метод химической гомогенизации смеси солей при помощи NaHCO_3	9
Обсуждение результатов	11
Выводы.....	12
Пожелания и предложения	13
Израсходованные вещества, сданный остаток, разбитая посуда.	14
Использованная литература.....	15

Введение.

В группу шпинели входят сложные оксиды с общей формулой AB_2O_4 , где $A = Mg^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Be^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$, а $B = Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}$. Минералы группы шпинели имеют некоторые общие свойства. Все эти минералы образуют хорошо ограненные кристаллы октаэдрического габитуса. У них наблюдается высокая твердость, отсутствует спайность, они химически и термически устойчивы. Для всех шпинелей характерны высокотемпературные условия образования. В поверхностных условиях большинство их устойчиво и сохраняется в россыпях.

Также возможно замещение части атомов металлов на соответствующие им металлы. При выполнении данной работы происходило своеобразное смешение Тинаровой сини $CoAl_2O_4$ и ганита – $ZnAl_2O_4$ с образованием шпинели состава $Co_xZn_{1-x}Al_2O_4$ различными способами с последующим исследованием полученного вещества. 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 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 $Co_xZn_{1-x}Al_2O_4$.

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 $ZnAl_2O_4$). Аллюминаты 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

атомов 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.

Синтез.

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

1. Спекание оксидов CoO ZnO Al_2O_3 . Такие оксиды были получены при обжиге смеси алюмоаммонийных квасцов, кобальтаммонийного и цинкоаммонийного шенита. Этот метод прост однако требуется постоянно мешать смесь во избежании замещения Al^{3+} на Co^{3+} в кристаллической решётке шпинели.

2. Химическая гомогенизация смеси кобальтового и цинкового шенитов и алюмо-аммонийных квасцов при помощи гидрокарбоната натрия NaHCO_3 .

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

Синтез двойных сульфатов

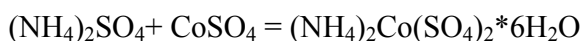
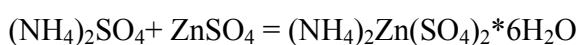
Для изготовления необходимых шенитов использовалось то, что они имеют меньшую растворимость в воде, чем сульфаты соответствующих металлов.

T ⁰ 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	45.57	20
55		44.44	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

T ⁰ C	S	CoSO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ Co(SO ₄) ₂ *6H ₂ 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	45.57	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

Из этих данных следует, что необходимо растворение сульфатов при температурах 60⁰C и 70⁰C и охлаждение получившихся растворов.

Расчет велся по следующим реакциям:



В расчетах кристаллогидраты сульфатов кобальта и цинка принимались семиводными.

В 10 мл. воды при $T=60^{\circ}$ растворяется 9,992 г. $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, что по уравнению реакции соответствует 4,707 г. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

$$m_{\text{теор.}}(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 25,482 \text{ г.}$$

Было взято

9,992 г. $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

4,707 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 5 мл. раствора $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Раствор (темно-розового цвета) при постоянном помешивании охладили до температуры 15°C при этом постепенно выпадали мелкие кристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Полученные кристаллы пересыпаны в бюкс и оставлены сохнуть.

$$(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 12,62 \text{ г.}$$

$$\text{Выход} = 12,62 / 25,482 = 49,5\%.$$

Для получения использовался насыщенный при комнатной температуре раствор ZnSO_4 . На 25 г. раствора ZnSO_4 ($m(\text{ZnSO}_4)=8,0225 \text{ г.}$) по уравнению реакции необходимо 6,577 г. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

$$m_{\text{теор}}(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 = 20,05 \text{ г.}$$

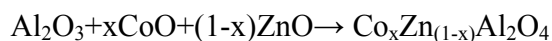
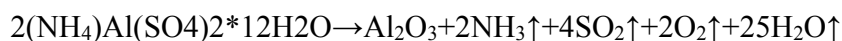
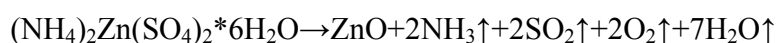
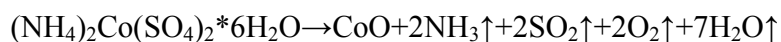
В доведенный до температуры кипения раствор ZnSO_4 добавлялся предварительно взвешенный $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. После полного растворения соли прозрачный раствор при постоянном помешивании охладили до комнатной температуры, при этом постепенно выпадали мелкие кристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Капля отфильтровали под уменьшенным давлением при помощи водоструйного насоса. Полученные кристаллы пересыпаны в бюкс и оставлены сохнуть.

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

$$\text{Выход} = 9,322 / 19,88 = 46,89\%.$$

Механическая гомогенизация.

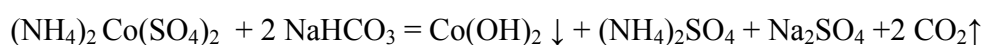
Было синтезировано образцов шпинелей различными способами и различного состава. Общая формула: $\text{Co}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Al}_2\text{O}_4$, где исследовались $X=0.08; 0.2$. Полученные в синтезе прекурсоры в необходимых количествах были перемешаны и перетёрты. После чего шёл отжиг этой смеси. Во-первых, смесь прокаливалась на газовой горелке. При этом шло растворение в собственной воде, затем выделялся водяной пар и газ. Далее смесь прокаливали на воздуходувной горелке. При этом тоже шло выделение газа. После этого смесь отжигалась 3 ч. в печи при 900°C . После этого был проведён 2-х часовой отжиг при 1200°C . При этом шло спекание оксидов. Суммарные реакции синтеза выглядели следующим образом:



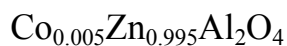
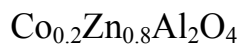
После прокаливания на 900°C цвет у всех полученных веществ был розовый, а после прокаливания на 1200°C , он перешёл в синий и голубой разной интенсивности окраски.

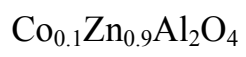
Метод химической гомогенизации смеси солей при помощи NaHCO_3 .

По этому методу синтезирован образцы $x=0.1$, $x=0.005$ $x=0.06$. 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:



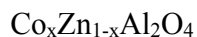
Раствор охлаждался до комнатной температуры. Выпал розовый осадок. Декантацией добились отрицательной пробы на ион SO_4^{2-} . Осадок отфильтровали, перемешивая прокалили на воздушной горелке до окончания изменения цвета. Получилась смесь грязно-синего цвета. После прокаливания в печи при температуре 900°C в течение трех часов цвет стал голубой.





Обсуждение результатов

Нами были освоены методы обжига смеси шенитов и квасцов, гидрокарбонатного осаждения и процесс декантации, перекристаллизации, получены необходимые навыки работы в химической лаборатории. Мы исследовали оксидную систему



В системе наблюдалось изменение окраски образца от голубого до темно-синего. Это обусловлено замещением цинка кобальтом в тетраэдрических позициях. Поэтому при увеличении степени замещения интенсивность цвета возрастает.

Образцы были отданы на РФА, из результатов которого видно, что вещества не однофазны. По данным рентгенофазового анализа видно, что вещества, полученные гидрокарбонатным соосаждением практически однофазны, не содержит примесей, В то время как образцы, полученные методом спекания содержит значительное количество кобальтата цинка. Отсюда можно сделать вывод, что методом химической гомогенизации образцы получаются гораздо чище.

Выводы

Образцы шпинелей общего состава $Zn_xCo_{1-x}Al_2O_4$ были получены двумя способами. В ходе работы синтезированы образцы различными способами составов: $x = 0.005; 0.06; 0.08; 0.1; 0.2$. На основе окраски полученных образцов сделали вывод, что с увеличением содержания кобальта окраска становится более насыщенной (от бледно-голубого до темно-синего). Получение шпинели методом соосаждения эффективней, так как в этом случае протекает химическая гомогенизация, в отличие от спекания шенитов, при котором происходит механическая гомогенизация.

Пожелания и предложения

В процессе работы неоднократно получался порошок зеленого цвета вызванный замещением некоторого числа атомов алюминия на атомы кобальта находящегося в избытке. В связи с этим была произведена попытка получить вещество состава $Zn_{1-x}Co_xCo_2O_4$ жёлтого цвета. Однако вещество такого состава получить не удалось из-за образования вещества $CoCo_2O_4$ чёрного цвета, также имеющего структуру шпинели. Ошибка была вызвана как неточным составом смеси, так и плохой гомогенизации смеси, а возможно и неверным методом получения. Хочется пожелать следующим курсам получить такое вещество и исследовать его свойства.

Израсходованные вещества, сданный остаток, разбитая посуда.

Израсходованные вещества,

В процессе работы было израсходовано

$(\text{NH}_4)_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ - 104 г

$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$ - 67 г ,

$(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ - 7 г

Сдано.

$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$ - 0.67 г

$(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ - 5.62 г

$(\text{NH}_4)_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ - 20.12 г

Разбитая посуда.

В процессе работы было разбито:

1. Литровый стакан - 1
2. Фарфоровый тигель - 1
3. Алундовый тигель - 1

Использованная литература.

- [1] Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Изд.«Мир», 1987.
т.2 гл.13.
- [2] Большой энциклопедический словарь. Химия. Изд. «Большая
русская энциклопедия» Мю 2000г.
- [3] Справочник по растворимости, т.1 (книга 1 и 2), издательство АН
СССР, Москва, ленинград,1962.
- [4] Практикум по неорганической химии (под ред.В.П.Зломанова),
изд-во МГУ, 1994.
- [5] Справочник химика. (Второе издание). “Химия”, Москва,
Ленинград, 1965 т.3.

Приложения

Был рассчитан параметр кристаллической решётки A

X	A
0.005	8.057
0.06	8.064

Были определены величины h k l для пиков

N	2Th(obs)	D(obs)	Q(obs)	I/Io	h	k	l	Q(calc)	deltaQ
1	31.153	2.8686	1215.23	87	2	2	0	1216.62	-1.39
2	35.007	2.5611	1524.57	20	3	1	0	1520.78	3.79
3	36.651	2.4499	1666.11	100	3	1	1	1672.85	-6.75
4	45.257	2.0020	2495.01	80	4	0	0	2433.24	61.76
5	49.001	1.8575	2898.29	20	3	3	1	2889.48	8.82
6	53.551	1.7099	3420.26	60	3	3	2	3345.71	74.55
7	55.558	1.6528	3660.66	50	4	2	2	3649.86	10.80
8	57.336	1.6057	3878.57	30	4	3	0	3801.94	76.62
9	59.192	1.5597	4110.72	80	3	3	3	4106.10	4.62
10	65.208	1.4296	4892.95	80	4	4	0	4866.48	26.47
11	65.997	1.4144	4998.68	30	4	4	1	5018.56	-19.88
12	67.978	1.3779	5267.02	20	5	3	1	5322.72	-55.70
13	73.852	1.2822	6082.59	30	6	2	0	6083.11	-0.52
14	76.997	1.2374	6531.00	30	5	3	3	6539.34	-8.34