

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

**ОТЧЁТ ПО ДЕСЯТИНЕДЕЛЬНОМУ
ПРАКТИКУМУ.
СИНТЕЗ ШПИНЕЛИ.**



**Студенток I курса ФНМ
Самойловой Наталии
Ирхиной Анастасии.**

**МОСКВА
2007**

ВВЕДЕНИЕ.

ШПИНЕЛЬ



"Камень королей"

"...Эти камни добываются только по велению царя, и никто больше не осмеливается обладать ими..." Марко Поло

Шпинель - это одно из лучших творений природы.

В старых русских книгах и описях этот камень называли "лал" (возможно, по созвучию со словом "алый"). Первоначально все драгоценные камни красного цвета, включая шпинель, рубин и гранат-родолит называли "карбункул". Шпинель получила свое название гораздо позже, она всегда была популярна, часто использовалась в ювелирных украшениях, но при этом ее часто путали с рубином, как например, в Британской короне. По распространенности в природе и по стоимости эти самоцветы сопоставимы. Шпинель играла особую роль в ювелирном деле при создании корон. Среди сокровищ иранского шаха есть большие красные шпинели, одна из них около 500 каратов. Во дворце французских королей, Лувре, выставлена ограненная шпинель массой 105 каратов.

Возможно, название «шпинель» произошло от латинского *spinelle* - "маленький шип" (из-за формы кристаллов). Она имеет яркий стеклянный блеск. Хрупкая. Она мягче, чем корунды, но все же это достаточно твердый минерал и поэтому часто используется для вставок в кольца. Шпинель находят в Бразилии, США, Бирме, Таджикистане, России и в некоторых других странах.

По старинным поверьям шпинель "веселит" человека, придает здоровый румянец лицу, укрепляет зрение и нормализует желудок. Считалось что носящий шпинель бывает приятен окружающим людям.

Цвет: красный, зеленый, сиреневый, желтый, голубой, пурпурный, розовый, черный, коричневый. Бывает даже шпинель с александритовым эффектом

(при дневном свете она фиолетовая, при искусственном - красновато-фиолетовая) и с эффектом ТИГРОВОГО ГЛАЗА.

Техническая справка.

Шпинели (шпинелиды) - группа минералов класса сложных окислов с общей формулой AB_2O_4 или $A(A, B)O_4$, где A —Mg, Zn, Mn, Fe^{2+} , Co, Ni; B —Al, Fe^{3+} , Cr, Mn, Ti^{4+} , V^{3+} . Шпинели представляют собой системы твёрдых растворов с широко развитым изоморфизмом катионов A и B . В зависимости от преобладания катиона B различают разные виды соединений (алюмошпинели, ферришпинели, титаношпинели и ванадиошпинели). В пределах каждого изоморфного ряда смесимость минералов полная, а между членами различных рядов — ограниченная. Кристаллизуются в кубической системе, образуя в основном октаэдрические кристаллы. В элементарной ячейке структуры шпинели 32 аниона кислорода образуют плотнейшую кубическую упаковку с 64 тетраэдрическими пустотами (катионами занято 8) и 32 октаэдрическими (катионами занято 16).

По характеру распределения катионов в занятых тетраэдрических и октаэдрических позициях структуры выделяют: нормальные ($MgAl_2O_4$) -8 тетраэдров занято катионами A^{2+} , 16 октаэдров — катионами B^{3+} , обращенные ($MgFe_2O_4$) -8 тетраэдров занято B^{3+} , 16 октаэдров— 8 B^{3+} и 8 A^{2+} , причём катионы B^{3+} и A^{2+} в октаэдрических пустотах могут распределяться как статистически, так и упорядоченно) и промежуточные (маггемит (\square - Fe_2O_3)).

Характерные свойства:

- ❖ высокая твердость (5—8 по минералогической шкале)
- ❖ химическая и термическая устойчивость
- ❖ магнитные свойства (в горных породах)
- ❖ высокотемпературные условия образования
- ❖ устойчивость к выветриванию
- ❖ сохранение в россыпях

Плотность, отражательная способность, твёрдость, параметр элементарной ячейки, магнитные и электрические свойства существенно зависят от состава и характера распределения катионов и заметно колеблются в пределах каждой группы. Широко используются в приборостроении, радиотехнической и керамической промышленности.

Задачи и краткий план работы.

В основу нашей практической работы легло получение искусственных шпинелей различной структуры. За основу была взята шпинель $ZnAl_2O_4$.

качестве замещающих ионов были взяты ионы Co^{2+} (замещение иона цинка в тетраэдрическом положении) и $\text{Mn}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ (замещение иона алюминия в октаэдрическом положении).

Мы использовали две методики получения продуктов:

- ❖ механическая гомогенизация (прокаливание соответствующих прекурсоров под тягой на горелке)
- ❖ химическая гомогенизация (соосаждение соединений из раствора гидрокарбонатом натрия)

Нашей задачей стал анализ полученных соединений различными путями, нахождение причин неточностей результатов и выявление наилучшего метода получения продуктов. Также мы нашли интересным наблюдение за изменением цвета в зависимости от концентрации того или иного иона-заместителя в структуре исходной шпинели. Не менее любопытными оказались цветовые переходы при механической гомогенизации. Поэтому наш синтез привёл к получению большого количества продуктов, что позволило нам проследить изменение окраски!

Синтез прекурсоров и шпинелей.

Синтез прекурсоров.

Для получения наших образцов нам понадобилось несколько видов квасцов и шенитов, а именно хромоаммонийные квасцы, кобальтовый и цинковый шениты, а также алюмоаммонийные квасцы и шенит марганца.

Синтез хромоаммонийных квасцов.

$4\text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 3\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$
96% раствор серной кислоты был разбавлен водой до концентрации 40%.

При этом наблюдалось резкое нагревание пробирки. Добавили в приготовленный тёплый раствор дихромат аммония. Раствор приобрел ярко-оранжевую окраску. К раствору был добавлен этиловый спирт, взятый в 100% избытке. При этом стакан охлаждали в холодной воде, периодически меняя её, так как реакция должна проходить при 40°C . При перегревании раствора могут образоваться ионы $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4]^+$, что придаст раствору тёмно-зелёный цвет (что у нас и произошло). Спирт приливаем понемногу, так как взаимодействие протекает с огромным тепловым выходом. При удачном эксперименте раствор сильно темнеет, и цвет варьирует от красного до фиолетового. Спустя 5 минут начали образовываться кристаллики на стенках сосуда, а позже и на дне. Можно помешать раствор. Спустя 12 минут образовалось очень большое количество кристаллов. В течение реакции выделялся газ с неприятным запахом – уксусный альдегид. Отфильтровали кристаллы под водоструйным насосом. Промыли маточным раствором, минимальным количеством дистиллированной воды, затем минимальным

количеством спирта, затем продукт был выдержан в течение двух суток при температуре около 20°C. Он получился эстетически очень приятным.



Расчёты:

Расчет велся на 15г $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$] (m тары 3,8г, m с продуктом 18,9г, m после взвешивания 0,1г)

$\mu(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 0,06$ моль.

$\mu(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4 * 0,06 = 0,24$ моль

$\text{сH}_2\text{SO}_4 = 98 * 0,24 = 23,52$ г. До 40%-ного раствора разбавлен 34.2 мл воды.

μ спирта 0,18 моль $m = 0,18 * 46 = 8,28$ г. С 100% избытком 16,56г. $V [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 16,56 / 0,8 = 20,7$ мл

Теоретический выход равен $446 * 0,12 = 53,52$ г.

Практический выход равен 27.7 г. 52% от теоретического

Синтез цинкаммонийного шенита - $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$.

$\text{ZnSO}_4 * 7\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = \text{Zn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 * 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

Для приготовления данного вещества мы воспользовались кристаллогидратом $\text{ZnSO}_4 * 7\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Приготовили горячий концентрированный раствор сульфата аммония и прилили к нему концентрированный раствор сульфата цинка при

комнатной температуре. к полученному раствору ZnSO_4 было добавлено дополнительное количество воды (3-4мл) до полного растворения. Сразу после сливания двух растворов выпал большой слой кристаллогидрата белого цвета. Далее продукт был отфильтрован подобно хромоаммонийным квасцам и поставили сушиться. В высушенном виде порошок очень красиво блестит на свету.



Расчеты:

$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 10 \text{ г.}$$

$$m(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 21,8 \text{ г.}$$

Растворимость $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при 20°C равна $165 \text{ г}/100 \text{ г}(\text{H}_2\text{O})$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 13 \text{ мл}$$

Количество вещества $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ равно $10/132 = 0,075$

$$M((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 401 \text{ г/моль}$$

$$\text{Теоретический выход } m_{\text{теор}} = 401 \cdot 0,075 = 30,075$$

Практический выход составил $28,56 \text{ г}$ шенита, значит

$$\eta = m_{\text{прак}}/m_{\text{теор}} = 28,56/30,075 = 0,95 \text{ (95\%)}$$

Синтез кобальтаммонийного шенита - $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$.

Использовались кристаллогидраты $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Приготовили горячий концентрированный раствор сульфата аммония и

прилили к нему концентрированный раствор сульфата кобальта при

комнатной температуре. К полученному раствору CoSO_4 было добавлено

дополнительное количество воды (3-4 мл) до полного растворения. Далее

продукт отфильтровали. Получен красивый порошок розоватого цвета с

красными крупными кристалликами.

Расчёты:

$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 10 \text{ г.}$$

$$m(\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 20,29 \text{ г.}$$

Растворимость $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при 20°C равна $87 \text{ г}/100 \text{ г}(\text{H}_2\text{O})$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 23 \text{ мл}$$

Количество вещества $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ равно $10/132 = 0,075$

$$M((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 395 \text{ г/моль}$$

$$\text{Теоретический выход } m_{\text{теор}} = 395 \cdot 0,075 = 29,625 \text{ г.}$$

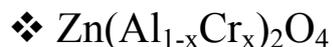
Практический выход составил шенита, значит

$$\eta = m_{\text{прак}}/m_{\text{теор}} = 47\%$$



Синтез шпинелей.

Шпинели представляют собой твёрдые растворы. В своей работе мы исследовали изменение окраски шпинелей в зависимости от концентрации ионов-красителей в структуре. Применялось 2 метода: химический и механический. Большинство образцов было получено вторым способом.



Для синтеза веществ с соответствующей общей формулой нам понадобились алюмоаммонийные (имелись на практикуме), хромоаммонийные квасцы и цинкаммонийный шенит. В нужных пропорциях (расчет велся на 0.002 моль) порошки смешивались и перетирались в ступке. Мы двигались в сторону увеличения концентрации красителя. Далее полученная смесь пересыпалась в фарфоровый тигель и ставилась на горелку под вытяжной шкаф, так как в процессе выделяются резко пахнущие и вредные газы (NH_3 , NH_4Cl -аэрозоль, SO_2 , O_2). Невооружённым глазом заметны белые пары над тиглем. Такое прокачивание проходит в собственной кристаллизационной воде, что приводило к образованию пузыря на поверхности расплава. Создавалось впечатление, будто расплав дышит. В случае замещения ионов алюминия

ионами хрома расплав приобретал характерный тёмно-зелёный цвет, что соответствует иону Cr^{3+} .



Но со временем расплав светлеет и приобретает окраску цвета молодой листвы. Чтобы прокаливание не было неравномерным, тигли периодически снимались нами с горелки, остывали. После чего порошки повторно тщательно перетирались и снова претерпевали прокаливание. Когда на обычной горелке перестают выделяться газы, порошок пересыпается в алундовый тигель, в

котором прокаливается на воздуходувной горелке - прокаливание в кипящем слое (при этом тоже следует иногда снимать тигель и перетирать продукт). При этом смесь раскаляется докрасна.

После прекращения выделения газов тигель поставили в печь на температуру 1200°C . После высокотемпературного прокаливания шпинели данного вида становятся розовыми.

Мы постарались изучить соединения при последовательном увеличении концентрации иона хрома, где ион хрома замещает алюминий в октаэдрическом положении:

Содержание Al^{3+} в соединении	Содержание Cr^{3+} в соединении	Формула шпинели
95%	5%	$\text{Zn}(\text{Al}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})_2\text{O}_4$
90%	10%	$\text{Zn}(\text{Al}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})_2\text{O}_4$
70%	30%	$\text{Zn}(\text{Al}_{0.7}\text{Cr}_{0.3})_2\text{O}_4$
55%	45%	$\text{Zn}(\text{Al}_{0.55}\text{Cr}_{0.45})_2\text{O}_4$
40%	60%	$\text{Zn}(\text{Al}_{0.4}\text{Cr}_{0.6})_2\text{O}_4$
20%	80%	$\text{Zn}(\text{Al}_{0.2}\text{Cr}_{0.8})_2\text{O}_4$

Цвета заметно отличаются. Самыми красивыми оказались образцы с 45% и 60% содержанием хрома.

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

В основу получения данного вида шенитов легли такие реагенты как алюмоаммонийные, хромоаммонийные квасцы и кобальтаммонийный шенит. Ион кобальта в данном случае замещает цинк в структуре шпинели, входя при этом в тетраэдрическое положение. Принцип синтеза не отличается от предыдущего.

Сам первоначальный порошок розоватый. При прокаливании расплав приобретает сиреневый оттенок, насыщенность которого зависит целиком от концентрации. После прокаливания в печи при 1200°C сиреневые порошки приобретают синий оттенок и изменяют цвета от нежно-голубого до пронзительно-синего

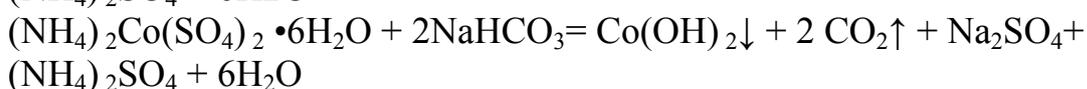
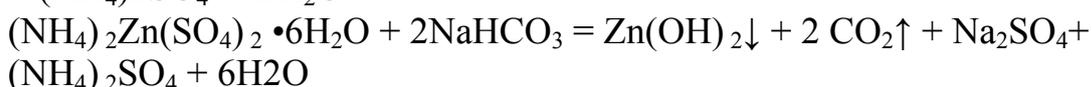
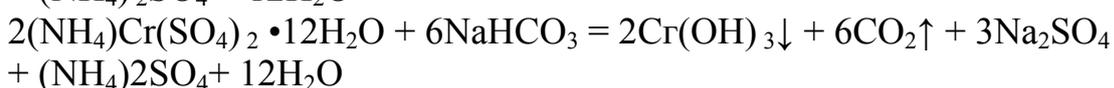
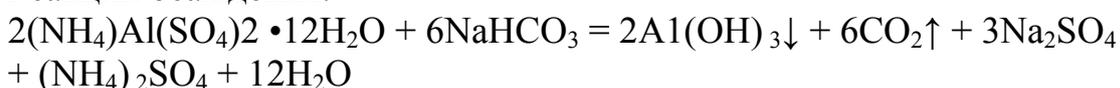
Содержание Zn^{2+} в соединении	Содержание Co^{2+} в соединении	Формула шпинели
95%	5%	$Zn_{0.95}Co_{0.05}Al_2O_4$
70%	30%	$Zn_{0.7}Co_{0.3}Al_2O_4$
50%	50%	$Zn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$
40%	60%	$Zn_{0.4}Co_{0.6}Al_2O_4$
25%	75%	$Zn_{0.25}Co_{0.75}Al_2O_4$

Получались образцы очень красивого, глубокого цвета.

Метод химический.

В качестве осаждающего реагента мы использовали $NaHCO_3$. На каждый моль трехвалентного рассчитывали 3 моля гидрокарбоната натрия, на каждый моль двухвалентного 2 моля. И брали $NaHCO_3$ суммарно примерно в 100%-ном избытке по сравнению с расчетами.

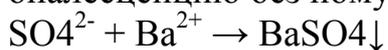
Реакции осаждения:



В кипящую воду при постоянном перемешивании на магнитной мешалке всыпали слегка перемешанную смесь квасцов и рассчитанного количества сухого гидрокарбоната натрия.

Полученный хлопьевидный осадок гидроксидов многократно промывался дистиллированной водой, до полного удаления карбонат-ионов и сульфат-ионов из раствора. Содержание проверялось добавлением раствора нитрата бария в нейтральной и затем кислой среде.

Пробу на сульфаты полагали отрицательной, если наблюдали лишь легкую опалесценцию без помутнения.



Содержание карбонат иона проверяли добавлением соляной кислоты в раствор с сульфатом бария. Если осадок частично растворялся, то содержание карбонат иона было еще велико:

Потом полученную смесь центрифугировали. После этого

смесь измельчали и поставили на кислородную горелку и в печь на отжиг

Обсуждение результатов.

Получено 9 образцов $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, из них 3 получено соосаждением ($x=0.3, 0.6, 0.7$) 6 получено механическим путем ($x=0.05$ (отжиг 1200 и 900), 0,25 (отжиг 1200), 0,3 (отжиг 1200), 0,5 (отжиг 1200), 0,6 (отжиг 900 и 1200) 0,75 (отжиг 1200))

Прослежена зависимость окраски от концентрации (чем она больше, тем ярче образец). Амии не выявлена граница образования твердых растворов в данной системе.

Получено 8 образцов $\text{Zn}(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$ из них 2 получены соосаждением ($x=0.1, 0.6$), 6 получены совместным прокаливанием ($x=0.05$ (отжиг 900 и 1200), 0.1 (отжиг 1200), 0.3 (отжиг 1200), 0,45 (отжиг 1200), 0.6 (отжиг 900), 0.8 (отжиг 1200 и 900)),

Для образцов, полученных механическим путем прослежена зависимость окраски от концентрации при возрастании концентрации от 0 до примерно 0.6 окраска становится более яркой, при дальнейшем возрастании цвет меняется на буро-зеленый). Т.к. при концентрации хрома около 0.8 проходит граница растворения и далее оксид хрома выпадает отдельной фазой.

Представлены сделанные с помощью микроскопа фотографии образцов $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_2\text{O}_4$ и $\text{Co}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Al}_2\text{O}_4$, полученных механическим путем с обжигом на 1200 градусов и фотографии образца $\text{Zn}(\text{Cr}_{0.6}\text{Al}_{0.4})_2\text{O}_4$ полученного соосаждением.

Получены данные с рентгенофазового анализа двух образцов состава $\text{Zn}(\text{Cr}_{0.1}\text{Al}_{0.9})_2\text{O}_4$, полученных соосаждением и механическим путем, т.к. наблюдались весьма заметные расхождения в цвете.

На основании этих данных сделан вывод, что путем совместного прокаливанию солей можно добиться лучшего уравнивания по крайней мере для хромовых образцов, т е совместное прокаливание является наиболее благоприятным для получения образцов состава $\text{Zn}(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$.

подтверждено предположение, что отжиг на 1200 градусов обеспечивает более полное уравнивание образцов, чем отжиг на 900 градусов.

Сдано:

19.6г хромовых квасцов, 8.3г шенита кобальта, 3,9г шенита цинка.

Испорчено посуды:

2 фарфоровых тигля, один химический стакан на 500мл.

Пожелания

Более подробно исследовать зависимость окраски образцов состава $\text{Zn}(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$ в диапазоне x от 0.4 до 0.8.

Попытаться усовершенствовать метод соосаждения, чтобы получать красивые образцы обоими методами.

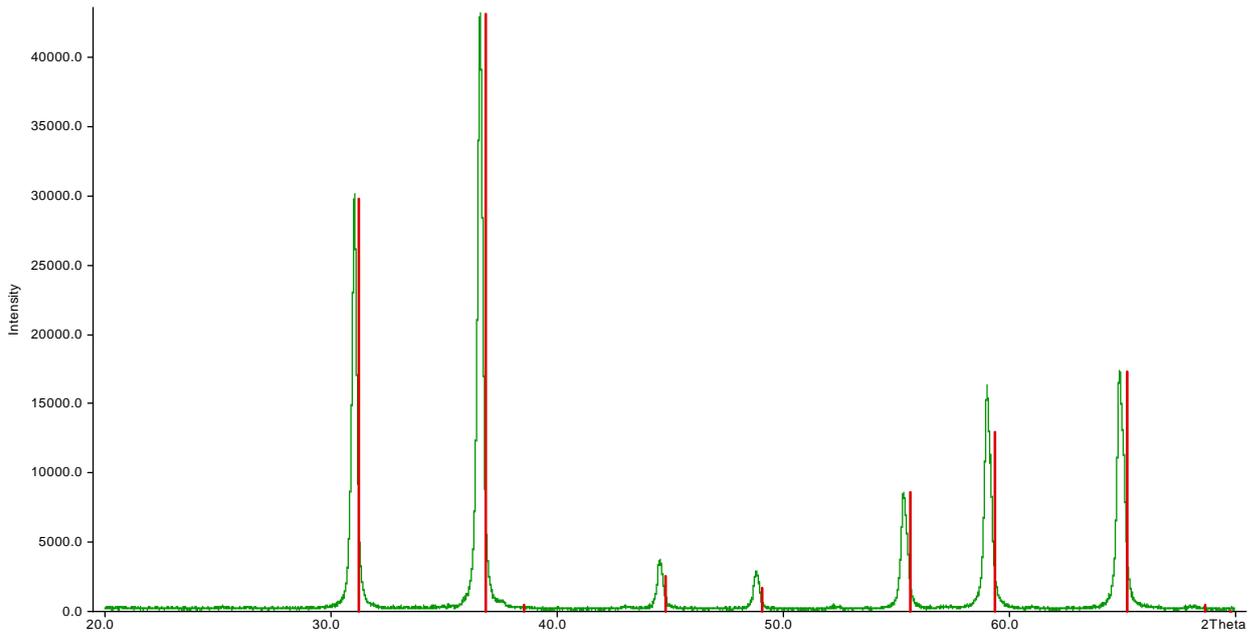
Благодарности...

Спасибо нашему научному руководителю Жинову Александру Ивановичу, а также всем преподавателям, студентам и сотрудникам практикума, которые когда-то оказывали нам какую-либо помощь.

Особое спасибо Дорофееву Сергею Геннадьевичу, Иткису Даниилу и Гаршеву Алексею Викторовичу.

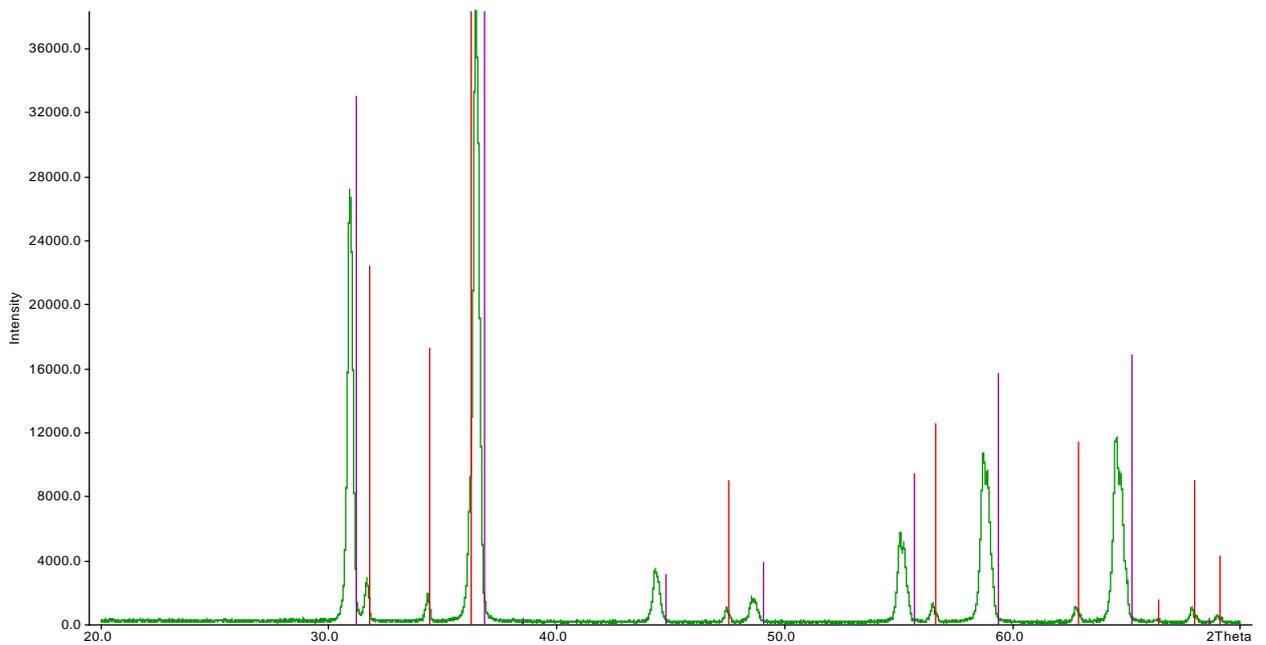
Приложение.

1. Данные с рентгенофазового анализа образца состава $\text{Zn}(\text{Cr}_{0.1}\text{Al}_{0.9})_2\text{O}_4$, полученного методом совместного прокалывания с отжигом на 1200 градусов.



Видим, что образец является практически однофазным, не считая незначительных шумов в конце. Красным для сравнения выделены пики ZnAl_2O_4 .

2. Данные с рентгенофазового анализа образца состава $\text{Zn}(\text{Cr}_{0.1}\text{Al}_{0.9})_2\text{O}_4$, полученного методом соосаждения

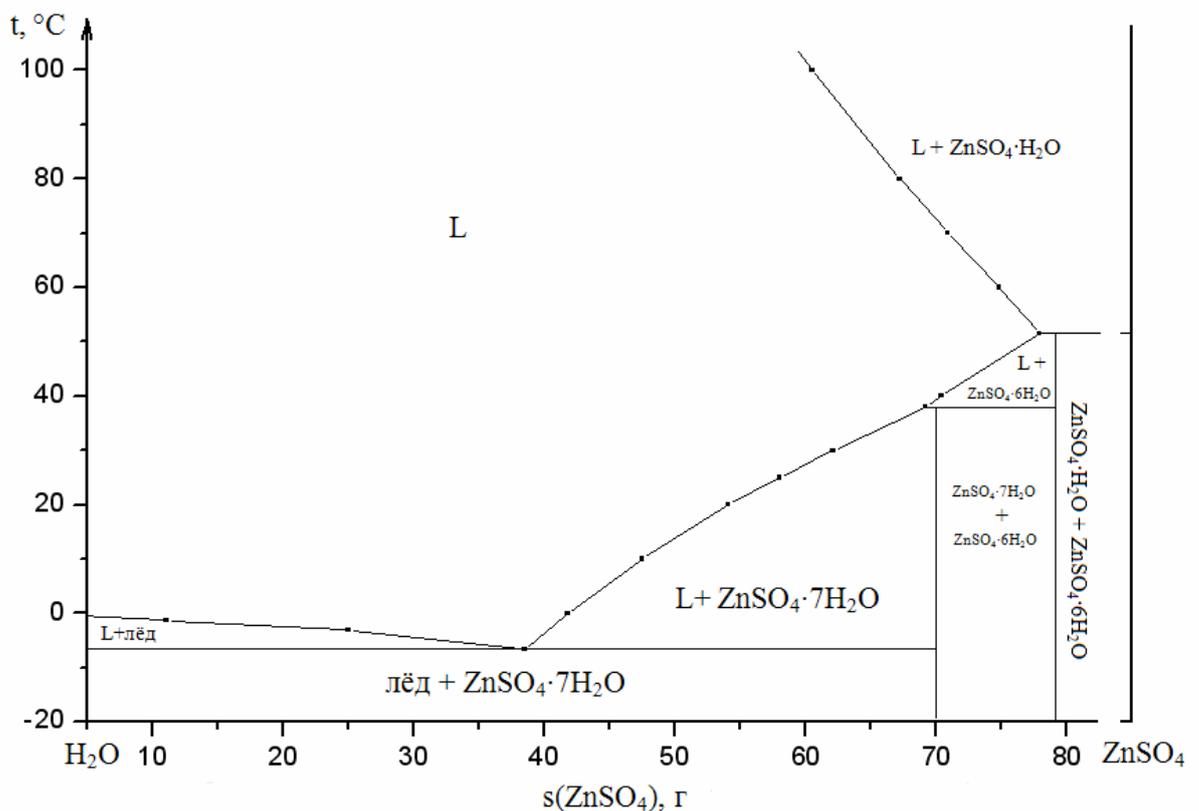


Фиолетовым выделены пики $ZnAl_2O_4$, красным выделены пики Al_2O_3 . Образец является двухфазным. Не самый удачный образец..

Сделано предположение, что Al_2O_3 присутствует в конечном образце по возможным причинам:

1. Были случайно взяты в небольшом избытке алюминиевые квасцы.
2. было некачественно сделано промывание во время соосаждения, в следствии чего часть ионов Zn осталась в растворе, и Al_2O_3 оказался снова в избытке ?

3. Фазовая диаграмма системы $ZnSO_4$:вода.



Изучая на занятиях фазовые диаграммы, мы решили построить диаграмму одного из прекурсоров. Данные взяты из **справочника химика, том 3**.