

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
Факультет наук о материалах

ОТЧЕТ

по десятидневному практикуму
Синтез шпинелей
 $Zn_{1-x}Co_xAl_xO_4$ и $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$

Работу выполнили
студенты 1-го курса
Ширяев Михаил,
Диденко Евгений

Научные руководители
Жиров Александр Иванович,
Зайцев Дмитрий Дмитриевич

Москва 2007

I. Введение	3
II. Литературный обзор	3
III. Экспериментальная часть	4
Получение прекурсоров.....	4
<i>Получение шенита кобальта</i>	<i>5</i>
<i>Получение шенита цинка.....</i>	<i>5</i>
Гомогенизация методом прокаливания.....	5
Химическая гомогенизация методом карбонатного соосаждения	6
IV. Цветовые характеристики.....	7
V. Выводы	8
VI. Пожелания.....	9
VII. Благодарности	10
VIII. Список литературы.....	10

I. Введение

Основной целью работы являлся синтез шпинелей $Zn_{1-x}Co_xAl_xO_4$ и $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$. Было получено 25 образцов с помощью двух способов: спеканием солей и карбонатным соосаждением. После получения сложных оксидов они были проанализированы по своим цветовым характеристикам. В соответствии с этим были сделаны выводы относительно зависимости качества образцов от способа их получения. Также были получены ценнейшие навыки работы в лаборатории и практический опыт. Кроме того, как оказалось, практическая работа в лаборатории является прекрасным времяпровождением, способствующим познанию химии.

II. Литературный обзор

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, ванадиошпинели и т.д.). 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 ($\alpha-Fe_2O_3$)).

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.

III. Экспериментальная часть

Практическую часть нашей работы можно подразделить на несколько стадий. В начале нашей задачей было получение прекурсоров (исходных веществ для получения шпинели). Некоторые из них имелись в готовом виде. Затем мы проводили гомогенизацию смеси с помощью двух методов:

- химическая гомогенизация методом прокаливания
- химическая гомогенизация методом карбонатного соосаждения

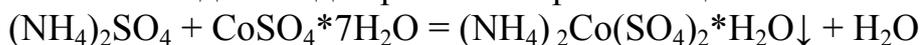
После этого образцы ставились в печь при разных температурах (900 °C и 1200 °C). Последним этапом нашей работы был анализ полученных образцов по их цветовым характеристикам и, в соответствии с этим, определенные умозаключения и выводы.

Получение прекурсоров

Прекурсором, содержащим алюминий, были алюмоаммонийные квасцы, которые имелись на практикуме в готовом виде. Мы использовали два прекурсора как источник хрома: при твердофазном синтезе использовался дихромат аммония, а в методе карбонатного соосаждения мы использовали хромоаммонийные квасцы. Оба соединения имелись на практикуме. В качестве прекурсоров, содержащих кобальт и цинк, использовались шениты (сложные сульфаты металла с аммонием), которые мы получали из соответствующих сульфатов.

Получение шенита кобальта

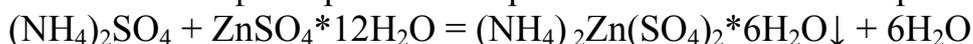
В качестве исходных веществ использовались сульфаты аммония и кобальта. Мы сливали их насыщенные растворы при температуре около 80 °С. При этом выпадал осадок розовато-красного цвета.



После охлаждения осадок был отфильтрован на воронке со стеклянным пористым фильтром. Продукт высушивали, после чего он был готов к применению.

Получение шенита цинка

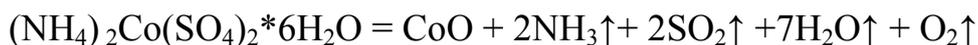
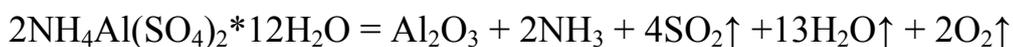
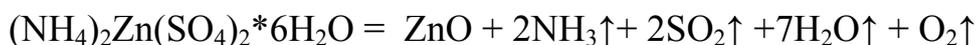
Шенит цинка был получен аналогично шениту кобальта. В качестве исходных веществ были использованы сульфаты аммония и цинка, которые сливались при нагревании (около 80 °С). Выпавший осадок был белого цвета. Он также был отфильтрован на воронке со стеклянным пористым фильтром.



При получении шенитов использовались табличные данные растворимости.

Гомогенизация методом прокаливания

В качестве основного метода для получения шпинелей нами был выбран метод химической гомогенизации с помощью прокаливания. Для получения шпинелей методом механической гомогенизации были приготовлены смеси солей: $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от состава шпинели. Смеси были тщательно перетерты в фарфоровой ступке для достижения лучшей степени гомогенизации. Затем мы прокаливали их несколько раз на газовой горелке до прекращения выделения газообразных продуктов. После каждого прокаливании смесь перетиралась. Потом мы прокаливали смесь на воздуходувной горелке. При этом происходили следующие реакции:



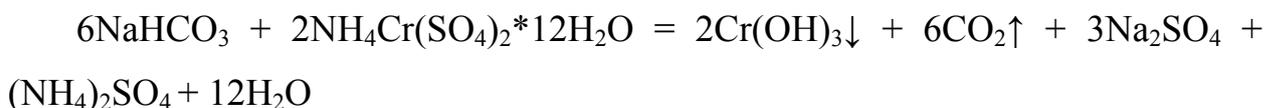
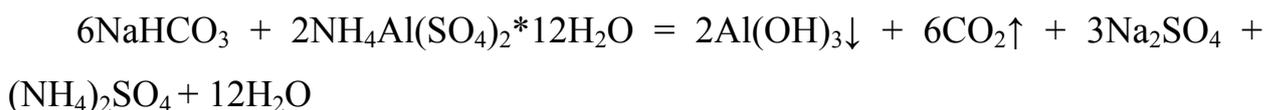
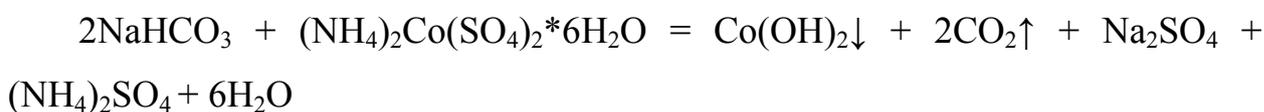
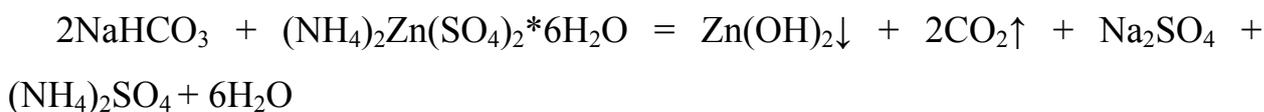
Характерным процессом, происходящим при прокаливании, было изменение цвета. Так, смеси солей, содержащие кобальт, были розового цвета. В ходе прокаливании их цвет менялся на голубоватый или синий (в зависимости от состава образца). Смеси, которые содержали хром, изначально были оранжевого цвета – цвета дихромата аммония. После прокаливании они приобретали серовато-сизый цвет, после дальнейшего прокаливании становились розовыми. Образцы, прокаленные на воздуходувной горелке, были отправле-

ны в печь (при этом использовались алундовые тигли). Оксиды при сплавлении в печи образовывали искомую шпинель. Всего с помощью гомогенизации методом прокаливания было получено 19 образцов. Результаты сплавления при температурах 900 °С и 1200 °С будут обсуждены ниже.

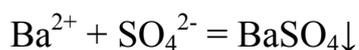
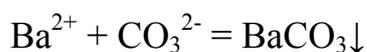
Химическая гомогенизация методом карбонатного соосаждения

В качестве дополнительного метода мы использовали карбонатное соосаждение. Также мы имели своей целью сравнить образцы, полученные этими двумя методами.

Для получения шпинелей методом карбонатного соосаждения были приготовлены смеси из NaHCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ или $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от состава шпинели. Приготовленные смеси перетирались в ступке, после чего мы вносили их небольшими порциями в стакан с горячей дистиллированной водой на магнитной мешалке. Сода бралась в небольшом избытке относительно стехиометрического количества по уравнениям происходящих реакций (а именно, 2 моль соды на моль двухвалентного металла и 3 моль соды на моль трехвалентного металла):



В ходе реакции происходило достаточно бурное выделение углекислого газа. Для полного протекания реакции мы ставили стакан на горелку. После прекращения выделения углекислого газа мы дожидались охлаждения стакана и осаждения осадка, декантировали раствор и промывали осадок горячей дистиллированной водой. Эту операцию мы повторяли несколько раз (обычно 4-5 раз) до прекращения появления положительной пробы на карбонат- и сульфат-анионы. Их присутствие (или отсутствие) проверялось реакцией с раствором нитрата бария:



В случае присутствия карбонат- и сульфат-ионов появлялась белая муть.

После промывания осадка он был отфильтрован на бумажном фильтре и высушен сушильном шкафу. Перетертый порошок был прокален на газовой горелке. Затем мы ставили образцы в алундовых тиглях в печь. Этим методом было получено 10 образцов.

IV. Цветовые характеристики

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

Состав образца	Метод получения	Температура, °С	Цвет
$\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{Al}_2\text{O}_4$	Прокаливание	900	Светло-розовый
$\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{Al}_2\text{O}_4$	Прокаливание	1200	Розовый
$\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{Al}_2\text{O}_4$	Прокаливание	900 и 1200	Розовый
$\text{Co}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Al}_2\text{O}_4$	Прокаливание	900	Сиреневый
$\text{Co}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Al}_2\text{O}_4$	Прокаливание	1200	Синевато-розовый
$\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$	Прокаливание	1200	Синий
$\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$	Прокаливание	900 и 1200	Синий
$\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$	Осаждение	900	Темно-синий
$\text{Co}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{Al}_2\text{O}_4$	Прокаливание	900	Фиолетовый
$\text{Co}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{Al}_2\text{O}_4$	Прокаливание	900 и 1200	Синий
CoAl_2O_4	Прокаливание	900	Темно-синий
CoAl_2O_4	Прокаливание	1200	Синий
CoAl_2O_4	Прокаливание	900 и 1200	Синий
CoAl_2O_4	Осаждение	900	Фиолетовый
CoAl_2O_4	Осаждение	1200	Синий

Шпинели вида $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$

Состав образца	Метод получения	Температура, °С	Цвет
$\text{ZnAl}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$	Прокаливание	900	Светло-розовый
$\text{ZnAl}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$	Прокаливание	900 и 1200	Розовый
$\text{ZnAl}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$	Осаждение	900	Светло-розовый
$\text{ZnAl}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$	Осаждение	1200	Розовый
$\text{ZnAl}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4$	Прокаливание	900	Светло-зеленый
$\text{ZnAl}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4$	Прокаливание	900 и 1200	Зеленый
$\text{ZnAl}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4$	Осаждение	900	Светло-оранжевый

$ZnAl_{1.6}Cr_{0.4}O_4$	Осаждение	1200	
$ZnAl_{1.4}Cr_{0.6}O_4$	Прокаливание	900	
$ZnAl_{1.2}Cr_{0.8}O_4$	Прокаливание	900 и 1200	

Цвет и состав

Как видно из представленных выше цветовых характеристик (как и следовало ожидать), интенсивность окраски образцов возрастает с увеличением содержания в них люминофоров (в данном случае кобальта и хрома). Однако эта зависимость не является строго поступательным изменением окраски. Мы выяснили, что окраска образцов зависит не только от состава, но и от способа получения и температуре, при которой производилось спекание. Может быть это не видно по таблице, но теоретическая база в какой-то степени себя оправдала. А именно, в целом образцы, полученные методом карбонатного соосаждения, имеют более насыщенную окраску. То же самое можно сказать о температурных режимах. Большинство образцов, отожженных при более высокой температуре, обладают более интенсивными цветовыми характеристиками. Это можно было предположить, исходя из того, что гомогенизация при использовании метода карбонатного соосаждения, а также при более высокотемпературном спекании происходит полнее. Такие предположения были, кстати, подтверждены опытом предыдущих работ. С другой стороны, видны образцы, которые выбиваются из общей тенденции.

Интересная ситуация сложилась с хромсодержащими образцами. Явно выделяются две группы образцов, имеющих окраску розовых и зеленоватых оттенков. Очевидно, здесь имеет место присутствие твердых растворов оксида хрома в оксиде алюминия (розовая окраска) и наоборот (зеленоватая окраска). Среди образцов, содержащих 40% хрома, присутствуют представители обеих групп, причем образцы, полученные прокаливанием, содержат фазу твердого раствора оксида алюминия в оксиде хрома, а образцы, полученные осаждением – раствор оксида хрома в оксиде алюминия. Таким образом, мы выяснили, чем еще отличаются образцы, полученные разными методами.

В целом, анализ цветовых характеристик достаточно занимателен, и в данном случае немало интересного можно выяснить, занимаясь дедуктивными размышлениями по поводу цвета образцов. Благодаря этому нас не сильно расстраивает отсутствие исследований с помощью рентгенофазного анализа, хотя они (исследования РФА) могли бы дополнить наши исследования.

V. Выводы

Исходя из полученных результатов и анализируя их, мы можем сформулировать определенные выводы, которые являются логическим завершением нашей работы.

Безусловно, мы достигли некоторых результатов. Были исследованы два метода получения шпинелей. С помощью каждого из них мы получили определенное количество образцов, которые служат вещественным примером зависимости цвета образца от его состава и способа получения. В этом наши надежды частично оправдались: мы в явном виде обнаружили ту связь, которая скрепляет эти характеристики вещества (состав, способ получения, цвет) воедино. Кроме того, в качестве хромового прекурсора при использовании метода прокаливания мы использовали дихромат аммония, что для этой работы является достаточно необычным (в основном, используются хромоаммонийные квасцы). И это дало свои плоды – образцы были получены.

Также мы не можем не сказать, что был приобретен некоторый навык практической работы, который, как мы надеемся, может пригодиться в дальнейшей экспериментальной работе. Еще одно положительное влияние нашей работы заключается в том, что были получены знания в новой для нас области науки – в области строения, свойств и получения шпинелей.

VI. Пожелания

Несмотря на то, что мы являлись не первыми, кто исследовал эту тему, остаются некоторые вопросы, которые могли еще больше развить эту область исследования. Для тех, кто в будущем будет синтезировать эти шпинели (надеюсь, что такие найдутся), мы можем сказать следующее: работа, к сожалению, была ограничена по времени, и вы – те, кто может сделать то, на что у нас не хватило времени. Во-первых, можно еще подробнее исследовать зависимость цвета от состава, получить образцы, которые были бы промежуточными по отношению к нашим образцам и сравнить их цветовые характеристики. Во-вторых, достаточно интересным является сравнение образцов, полученных разными методами. Мы исследовали только два способа, можно использовать и другие методы. И, наконец, хорошим продолжением было бы исследование образцов с помощью рентгенофазного анализа или, например, исследование образцов с помощью изучения спектра поглощения.

В процессе работы было разбито две единицы лабораторного оборудования: тигель и стеклянная палочка.

VII. Благодарности

Мы хотим поблагодарить за помощь в работе всех, кто был с нами на практикуме и помогал нам своим присутствием: наших научных руководителей Жирова Александра Ивановича, Зайцева Дмитрия Дмитриевича, которые дарили нам неоценимые советы, а также Коренева Юрия Михайловича, Гаршева Алексея Викторовича, Вересова Александра Генриховича, Трусова Льва Артемовича, Васильева Александра Витальевича, Дорофеева Сергея Геннадиевича, и, конечно, наших замечательных однокурсников и однокурсниц, которые всегда нам помогали. Особая благодарность сотрудникам практикума: Галине Давыдовне и Евгению Васильевичу.

VIII. Список литературы

1. «Физико-химические основы неорганической химии» под ред. Ю.Д. Третьякова, т. 1.
2. «Справочник химика (2-ое изд.)», т.3, М.: «Химия», 1965.
3. «Современная неорганическая химия», Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, т.3 из-во «Мир», М., 1969.
4. «Задачи и вопросы по общей и неорганической химии», Ю.М. Корнев.
5. «Неорганическая химия», Ю.Д. Третьяков., «Химия», М., 2001.
6. «Химия твердого тела», А. Вест, издательство «Мир», 1988
7. «Методическая разработка к практикуму: "Начала химического эксперимента"», издательство МГУ им. М.В. Ломоносова, 2005. А.И. Баранов, П.С. Бердоносов, Д.О. Чаркин.