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

Отчет по десятинедельному практикуму

Синтез и исследование шпинели Zn_2SnO_4 синтез и исследование ринмановой зелени $Zn_{1-x}Co_xO$

Руководители:
Жиров А. И.
Коренев Ю. Д.
Гаршев А. В.
Брылёв О.А.
Студенты:
Полковников М.В.
Мицак Н.А.

Москва
2008

Оглавление

Цели и задачи работы
Введение
Экспериментальная часть
Обсуждение результатов
Пожелания по возможному продолжению исследований
Список использованной литературы

Цели и задачи работы

Задача нашей работы на десятинедельном практикуме заключалась в следующем: получить смешанные оксиды, отвечающие общим формулам $Zn_{2-y}X_ySnO_4$, где X=Ni, Co, Mn; определить окраску, получаемую при допировании исходной шпинели Zn_2SnO_4 различными оксидами, исследовать полученные образцы с помощью рентгенофазового анализа. Главной целью было получение навыков работы в практикуме и приобретение опыта в практической части неорганической химии.

В данном отчете представлен способ, которым мы осуществляли получение шпинели.

Введение

Шпинели – группа минералов класса сложных окислов с общей формулой AB_2O_4, где A – Mg^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}; B – Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn, Ti^{4+}, V^{3+}. Шпинели 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).

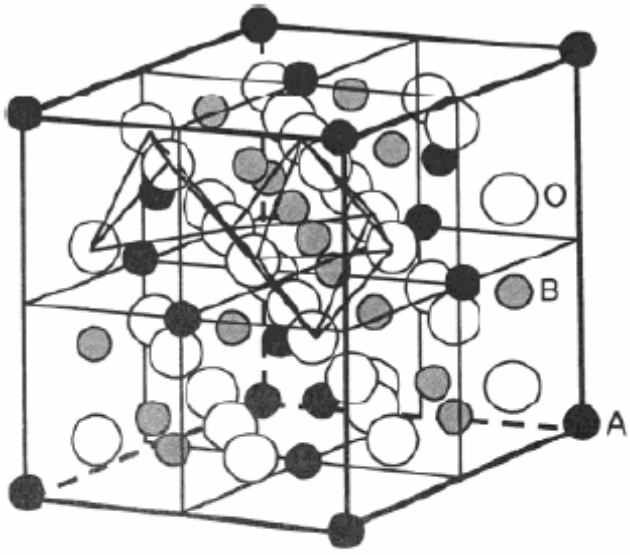


Рис. 3
Структура шпинели.

A – тетраэдрические позиции,
B – октаэдрические позиции,
O – анионы кислорода.

Шпинель представляет собой систему твёрдых растворов.

Различают ряды твёрдых растворов двух типов: 1) твёрдые растворы замещения, в которых атомы или ионы того же заряда в принадлежащих им позициях исходной структуры (для образования непрерывного ряда твердых растворов необходимо, чтобы крайние члены этого ряда были изоструктурны); 2)твердые растворы внедрения, при

образовании которых растворенные частицы занимают позиции, вакантные в исходной структуре, не вытесняя при этом атомов или ионов исходной структуры. По характеру распределения катионов в занятых тетраэдрических и октаэдрических позициях структуры выделяют: нормальные (8 тетраэдров занято катионами A^{2+}, 16 октаэдров - катионами B^{3+}), обращенные (8 тетраэдров занято B^{3+} ,16 октаэдров 8 B^{3+} и A^{2+}) и промежуточные шпинели. Для всех минералов характерна высокая твёрдость, химическая и термическая устойчивость. 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.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ для получения целевых продуктов использовались оксалат аммония (моногидрат) $(NH_4)_2C_2O_4 * H_2O$, сульфат олова SnSO4 , сульфат цинка (гептагидрат) $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, сульфаты соответствующих допантов ($MnSO_4 \cdot 5H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7 H_2O$), готовый оксалат кобальта (дигидрат) $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$.

Синтез оксалатов

Для синтеза оксалатов олова и цинка использовались $SnSO_4$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$. Сначала готовились насыщенные при 90º С растворы $SnSO_4$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$(2 реакции). (использовались данные о растворимости соответствующих солей в воде при температуре 90 º С). Далее орячие растворы были слиты, попарно с $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$. Причем приливались растворы именно к оксалату аммония. Для осаждения оксалатов растворы были поставлены охлаждаться до комнатной температуры в водяную баню. Полученные препараты фильтровались на стеклянном фильтре и просушивались в фарфоровой чашке.

$SnSO_4 + (NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O = SnC_2O_4 \cdot H_2O + (NH_4)_2SO_4$

ν: 0, 045 моль 0,045 моль 0,045 моль

m: 9, 68г 6,39г 10 г

При 90º С :18 г $SnSO_4$ содержится в 100 г H_2O

9,68 г _____ в х г воды

х=53, 78 г; Vводы=53,78 мл

При 90º С: 27, 9 г $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ содержится в 100 г H2O

6,39г _____ в х г воды

х=22,9 г; Vводы=22,9 мл

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O + (NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O = ZnC_2O_4 \cdot 2 H_2O + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$

ν: 0,053 моль 0,053 моль 0,053 моль

m: 15,21г 7,53г 10 г

При 90º С: 64 г $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ содержится в 100 г H_2O

15,21 г _____ в х г воды

х=23,8 г; Vводы=23,8 мл

При 90º С: 27, 9 г $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ содержится в 100 г H_2O

7,53 г _____ в х г воды

х=27 г; Vводы=27 мл

Для приготовления оксалатов допантов была применена аналогичная методика. За исключением сульфата марганца, поскольку для него максимум растворимости наблюдается при комнатной температуре.

$$MnSO_4 \cdot 5H_2O + (NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O = MnC_2O_4 \cdot 2\,H_2O + (NH_4)_2SO_4 + 4\,H_2O$$

ν: 0,011моль 0,011моль 0,011моль

m: 2,65 г 1,56 г 2г

При 20º С: 62,9 г $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ содержится в 100 г H_2O

2,65 г _____ в х г воды

х=4,2 г; Vводы=4,2 мл

При 90º С: 27, 9 г $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ содержится в 100 г H_2O

1,56 г _____ в х г воды

х=5,6 г; Vводы=5,6 мл

Оксалат кобальта получен по этой же схеме, причем с той же спецификой растворимости, что и для маргаца.

$$CoSO_4 \cdot 7H_2O + (NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O = CoC_2O_4 \cdot 2\,H_2O + (NH_4)_2SO_4 + 6\,H_2O$$

При 20º С: 35,5 г $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ содержится в 100 г H_2O

3,091 г _____ в х г воды

х=8,707 г; Vводы=8,707 мл

При 90º С: 27, 9 г $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ содержится в 100 г H_2O

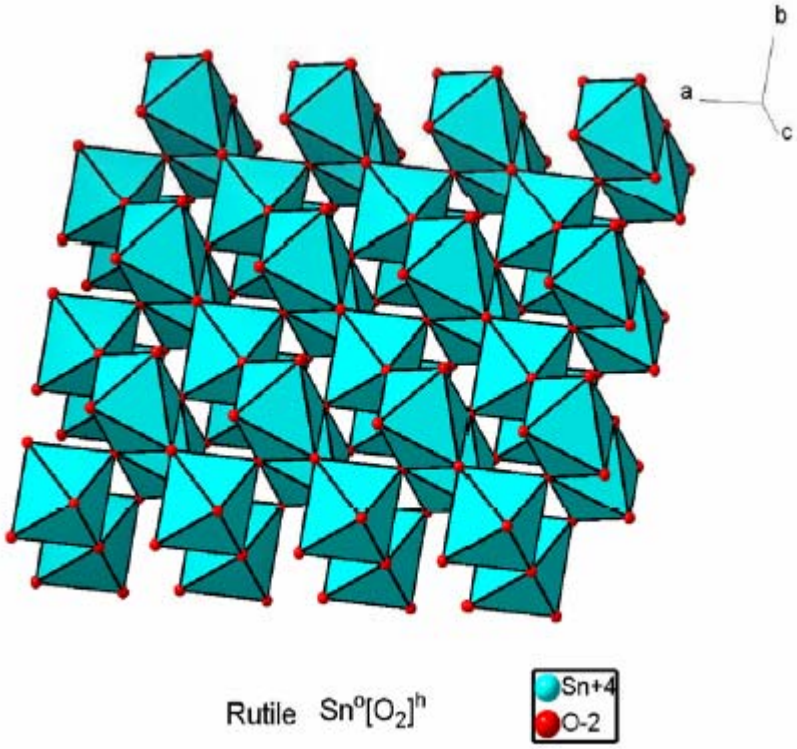
1,56 г _____ в х г воды

х=5,6 г; Vводы=5,6 мл

Оксалат никеля был получен по той же схеме.

Синтез целевого продукта

Для получения необходимых шпинелей была использована одна и та же методика. Вещества (оксалаты), полученные на первом этапе, были высушены на воздухе. Далее готовились $SnC_2O_4 \cdot H_2O$, $ZnC_2O_4 \cdot 2\,H_2O$ и соответствующий оксалат необходимого допанта. Соли, взятые в качестве реагентов, при нагревании должны разлагаться до оксидов. Необходимо отметить, что получить шпинель непосредственно из оксидов весьма затруднительно, поскольку оксид олова SnO_2 имеет кристаллическую структуру типа рутила, которая обладет большой энергией и поэтому очень затруднительно образует твердые растворы.



Структура рутила

Образующиеся оксиды обладают хорошо развитой поверхностью и сильно дефектной кристаллической структурой, следовательно граница раздела фаз увеличивается и, с повышением реакционной способности оксидов, скорость реакции увеличивается. В этом и заключается положительная сторона данного метода. Смесь нужных кристаллогидратов в течение нескольких минут тщательно растирались в ступке для достижения наилучшей гомогенизации. Нами было выяснено, что при сплавлении кристаллогидратов необходимо проводить нагрев в несколько этапов.

1 этап: медленный нагрев до 100-150ºС в алундовом тигле на газовой горелке. При этом происходит испарение воды из кристаллогидратов, и реакционная смесь вспучивается.

2 этап: продолжение прокаливания в алундовом тигле на газовой горелке. При этом происходит разложение безводных солей. Прокаливание проводили до тех пор, пока не прекращалось выделение газообразных продуктов и изменение цвета образца.

3 этап: обжиг в высокотемпературной печи в двух режимах: 900 и 1200ºС.

Синтез цинк-оловянной шпинели протекал непосредственно по следующей реакции. $2\ ZnC_2O_4*2\ H_2O + SnC_2O_4*H_2O = Zn_2SnO_4 + 6\ CO_2 + 5H_2O$.

Полученная шпинель оказалась белого цвета. Это имеет определенные преимущества для наблюдения изменения цвета при замещении другие элементы, которые дают окрашенные твердые растворы на основе полученной шпинели. Мы рассматривали вещества, полученные по следующей схеме: замещение вместо Zn (октаэдрические и тетраэдрические позиции цинка) $Zn_{2-y}X_ySnO_4$,(где у-мольная доля допанта, а X – допант), протекающие по следующей реакции

(2-y) $Zn_2C_2O4*2H_2O + y\ XC_2O4*nH_2O + SnC_2O_2*H_2O + 2O_2 = Zn_{2-y}X_ySnO_4 + 6\ CO_2 + (5-2y+yn)H_2O$.

Запишем уравнения протекающих реакций.

$1.9\ ZnC_2O_4*2\ H_2O + 0.1\ CoC_2O_4*2H_2O + SnC_2O_4*H_2O + 2O_2 = Zn_{1,9}Co_{0,1}SnO_4 + 6\ CO_2 + 5\ H_2O$

$1.9\ ZnC_2O_4*2\ H_2O + 0,1NiC_2O_4*H_2O + SnC_2O_4*H_2O + 2\ O_2 =, Zn_{1.9}Ni_{0.1}SnO_4 + 6\ CO_2 + 4,9H_2O$

$1.9\ ZnC_2O_4*2\ H_2O + 0.1\ MnC_2O_4*2H_2O + SnC_2O_4*H_2O + 2\ O_2 = Zn_{1.9}Mn_{0.1}SnO_4 + 6\ CO_2 + 5H_2O$

Также были получены образцы с замещением допантов 2% :

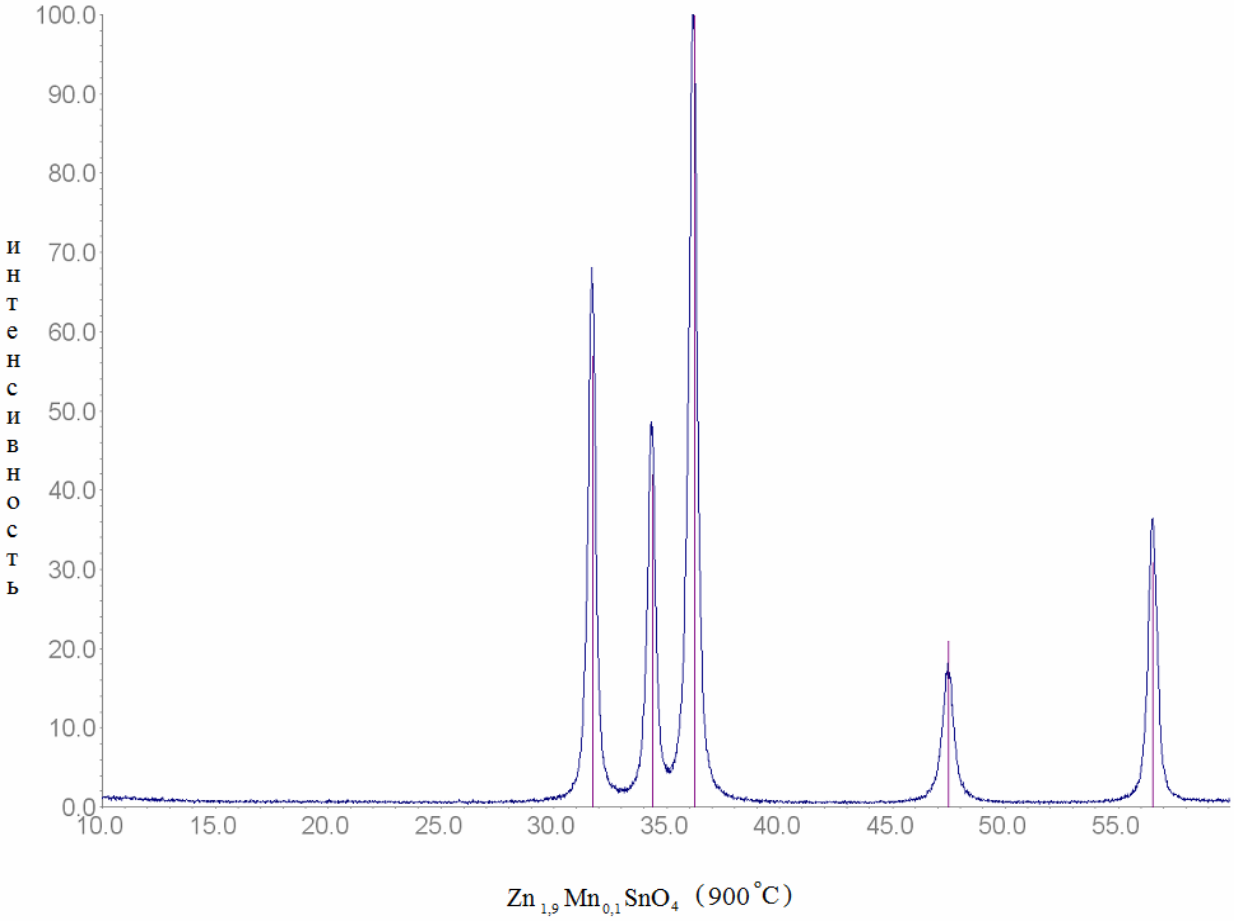
$Zn_{1,8}Co_{0,2}SnO_4$,

$Zn_{1.8}Ni_{0.2}SnO_4$, $Zn_{1.9}Mn_{0.1}SnO_4$.

Обсуждение результатов

Методом твердофазного синтеза были получены образцы следующего брутто-состава со структурой шпинели: $Zn_{1,9}Co_{0,1}SnO_4$, $Zn_{1,9}Ni_{0,1}SnO_4$, $Zn_{1,9}Mn_{0,1}SnO_4$, $Zn_{1,8}Co_{0,2}SnO_4$, $Zn_{1,8}Ni_{0,2}SnO_4$, $Zn_{1,8}Mn_{0,2}SnO_4$.

Рассмотрим образцы, которые были получены методом твердофазного синтеза. Был проведен рентгенофазовый анализ для следующего образца $Zn_{1,9}Mn_{0,1}SnO_4$. Образец получился кирпично - красного цвета. Поскольку цинк-оловянная шпинель белого цвета, то «красителем» будут являться ионы Mn^{2+}, обеспечивающие полученный цвет. Если проанализировать результаты РФА и полученную диаграмму, то можно обнаружить, что образец оказался неоднофазным. Образец полученный при 900ºС оказался трехфазным. Температура 900ºС достаточна для стабилизации структуры шпинели, то есть была получена основная стабильная структура шпинели.



Образец, полученный замещением марганцем позиций цинка, отожженный при температуре 900ºС, по данным РФА, получился однофазным. Образец же имеет красно-кирпичный цвет. Это согласуется с данными РФА. Как мы видим, в этом образце достигнута однофазность. Как и в предыдущем случае можно судить о том, что данных условий проведения синтеза, а именно отжиг при 900ºС в течение 2 часов, достаточно для стабилизации структуры замещенной шпинели. Данная диаграмма РФА соответствует оксиду цинка с той лишь разницей, что пики шире. Это происходит из- за введения марганца.

Также были получены образцы с замещением цинка на кобальт, никель и марганец. Рассмотрим получившиеся вещества.
1) $Zn_{2-x}Ni_xSnO_4$– атомы Ni замещают атомы Zn в кристаллической решетке шпинели в октаэдрических позициях;
2) $Zn_{2-x}Co_xSnO_4$– атомы Co замещают атомы Zn в кристаллической решетке шпинели в тетраэдрических позициях;

1 30
Цветовой спектр Ni^{2+} (900)

1 30
Цветовой спектр Ni^{2+} (1200)

$Zn_{2-x}Co_xSnO_4$– Co^{2+} замещают Zn^{2+} в тетраэдрических позициях

1 30
Цветовой спектр Co^{2+} (900)

1 30

Цветовой спектр Co^{2+} (1200)

1 30

Цветовой спектр Mn^{2+} (900)

Пожелания

1) Попробовать метод гидроксидного соосаждения.

2) По возможности использовать возможности лаборатории, к которым вы приписаны, с целью решения проблем и затруднений, вставших перед нами и описанных выше.

3) Использование оксалатного метода с прессованием в таблетки с целью сближения частиц фаз оксидов.

4) Попытка замещения ионов олова или цинка на другие ионы с целью получения материала с определенными свойствами.

Список использованной литературы

1) «Физико-химические основы неорганической химии» под ред. Ю.Д.Третьякова,т.1
2) Неорганическая химия . Ю.Д. Третьяков., “Химия”, М., 2001.
3) Методическая разработка к практикуму: «Начала химического эксперимента»,
издательство МГУ им. М.В. Ломоносова,2005. А.И. Баранов, П.С. Бердоносов, Д.О. Чаркин
4) Справочник химика. (2-ое изд.) т.3, М.: «Химия», 1965.
5) «Химия твердого тела»,А.Вест, издательство «Мир»,1988

Благодарности

Выражаем благодарность Кореневу Ю. М., Жирову А. И., Брылёву О. А., Гаршеву А. В., Васильеву А. В., Третьякову Ю. Д. и всем, кто помог нам при выполнении данной работы.
P.S. С прискорбием сообщаем, что в процессе работы погибли лютой смертью за науку два алундовых тигля. Вечная память!

Ринманова зелень

Содержание:

I. Введение
II. Обзор литературы
III. Экспериментальная часть
a) получение шенитов
b) получение ринмановой зелени спеканием шанитов
IV. Выводы
V. Используемая литература

Введение

Препараты ринмановой зелени представляют собой смешанные кристаллы ZnO-CoO. Препараты зеленого цвета с меньшим содержанием кобальта (до ≈30% CoO) состоят из твердого раствора CoO в ZnO (решетка типа вюрцита (рис.1)).

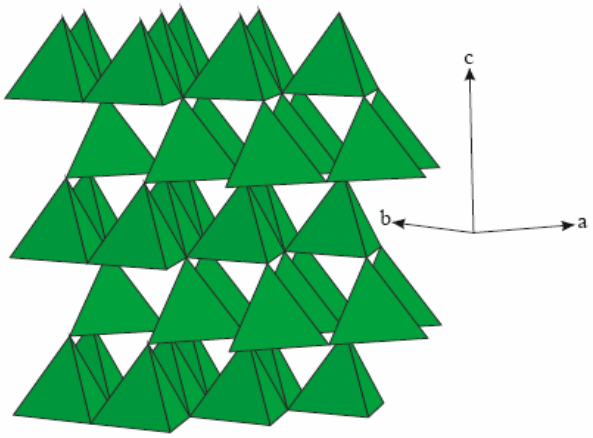


Рис.1. Кристаллическая структура вюрцита ZnS (в вершинах тетраэдров – атомы серы, внутри тетраэдров – атомы цинка).

Задача данной работы заключалась в получении ринмановой зелени различными методами, исследование зависимости цвета препарата от мольного содержания кобальта, исследовании данных рентгенофазового анализа.

Литературный обзор

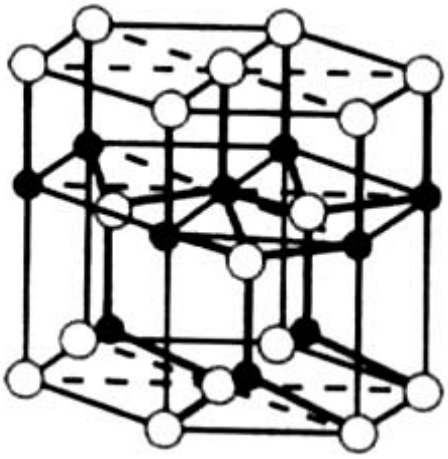
Название “ринманова зелень” (также встречаются названия “шведская зелень” и “кобальтовая зелень”) связано, вероятно, с именем Свена Ринмана (1720-1792), шведского исследователя, который занимался горным делом и металлургией. Ринманова зелень представляет собой твердый раствор оксида кобальта CoO в оксиде цинка.

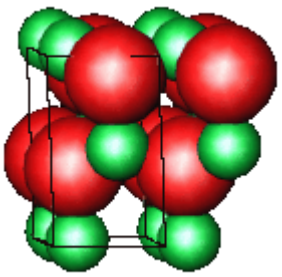
Сами по себе эти оксиды ZnO – белый с оттенком желтого, CoO – оливково-зеленый. Твердые растворы с мольным содержанием кобальта 1-15% имеют зеленый цвет, оттенок которого зависит от состава и способа получения.

Кристаллическая решетка ринмановой зелени имеет структуру типа гексагональной решетки вюрцита (модификация сульфида цинка ZnS с тетрагональным окружением атомов цинка), в которой часть атомов цинка замещена атомами кобальта.

○ – S

● – Zn





Краткий обзор способов получения

Для получения твердых растворов вообще и ринмановой зелени в частности можно использовать различные методики: твердофазный синтез, криохимический синтез, а также золь-гель метод. Но такие способы как криохимический синтез и золь-гель метод слишком сложны, поэтому они использованы не были. Фактически в работе использовался твердофазный синтез с различными веществами. Сущность этого метода состоит в спекании солей металлов, при этом соли разлагаются, и образуется оксидная система.

Первый способ состоял в спекании шенитов – двойных солей – цинка и кобальта, $Zn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $Co(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, второй – в спекании оксалатов ZnC_2O_4 и CoC_2O_4. Эти соединения были выбраны по следующим причинам. Во-первых, они имеют постоянный состав. К примеру, гидрат $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – доступный реактив, постепенно теряет воду, в результате чего его состав отличается от гептагидратного, т.е. не будет заранее известна его относительная молекулярная масса, и, следовательно, невозможно будет правильно рассчитать его количество для получения продукта с нужным мольным соотношением Zn и Co. Во-вторых, способы получения шенитов и оксалатов соединений достаточно просты.

Был также использован третий способ, весьма эффектный. Заключался он в спекании нитратов цинка и кобальта при сжигании на фильтровальной бумаге. Способ не является количественным, т.е. не позволяет сколько-нибудь точно варьировать состав, но в то же время он весьма наглядно демонстрирует образование зелени, причем способ этот достаточно прост и быстр, позволяя при этом получить приемлемое количество продукта.

Экспериментальная часть
Синтез цинкового шенита

Цинковый шенит был получен взаимодействием сульфатов цинка и аммония по уравнению:

$ZnSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O = Zn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O\downarrow$

Были приготовлены насыщенные растворы сульфатов цинка и аммония, предварительно растертых в ступке. Для получения большего количества вещества следовало увеличить растворимость реагентов, что было достигнуто нагреванием растворов до температуры около 80^{O} С. Затем растворы были слиты, сразу начали образовываться удлиненные белые кристаллы шенита. После того как раствор полностью охладился, и весь осадок выпал, раствор был отфильтрован на вакуумном фильтре. Всего было получено около 28 г шенита, что соответствует выходу приблизительно 83%.

Синтез кобальтового шенита

Кобальтовый шенит был получен тем же способом, что и цинковый шенит. Кристаллы шенита кобальта насыщенно розовые, рассыпчатые. Было получено около 8 г шенита, что соответствует выходу 77%.

Спекание оксалатов

Смесь оксалатов цинка и кобальта была получена в одну стадию взаимодействием кобальтового и цинкового шенитов с оксалатом аммония по реакции:

$Zn(NH_4)_2(SO_4)_2 + Co(NH_4)_2(SO_4)_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = ZnC_2O_4\downarrow + CoC_2O_4\downarrow + 4(NH_4)_2SO_4$

Для этого при нагревании были приготовлены насыщенные растворы шенитов цинка и кобальта с различными мольными соотношениями, а также насыщенный раствор оксалата аммония. После сливания растворов и охлаждения образовался розоватого оттенка осадок, который был затем отфильтрован на вакуумном фильтре. Осадок представлял собой смесь гидратов оксалатов цинка и кобальта. Далее эта смесь была прокалена на газовой горелке до полного ее позеленения или почернения. В процессе происходило разложение гидратов, выделялись сначала пары воды, а затем углекислый и угарный газы, образовывалась оксидная система:

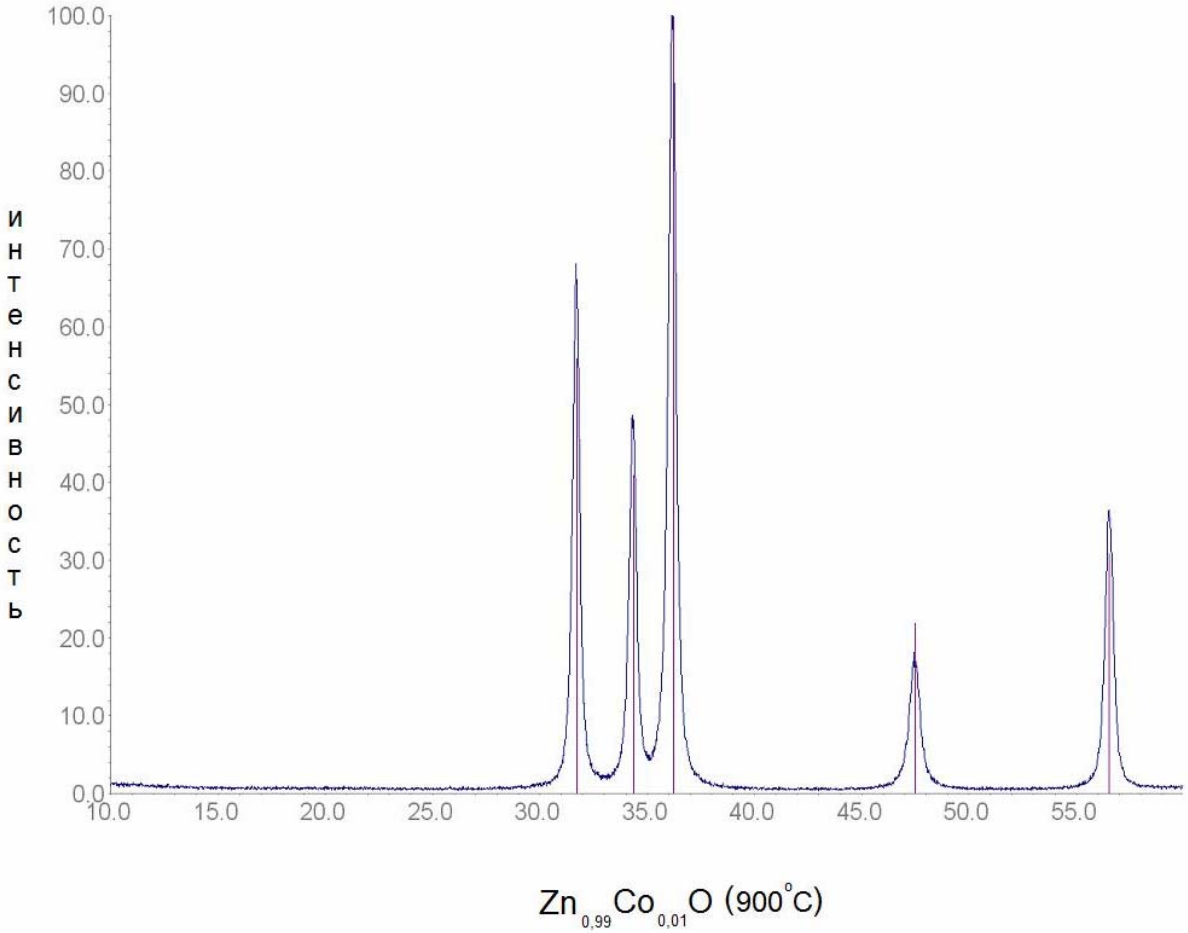
$ZnC_2O_4 + CoC_2O_4 = ZnO + CoO + 2CO_2\uparrow + 2CO\uparrow$

Цвет данных систем был более насыщенным, более ярким, нежели цвет систем, полученных спеканием шенитов. Затем для того, чтобы кристаллизовать системы для возможности проведения РФА, они были помещены в печь на 2 часа при температуре 800^{O} С.

Обсуждение результатов

Эффективности методик

Для образцов, полученных спеканием шенитов, выходы продукта были значительно выше, нежели для образцов, полученных спеканием оксалатов. Тем не менее, мы находим второй способ более эффективным по следующим причинам. Во-первых, он значительно проще и быстрее первого способа: оксалаты очень быстро прокаливаются на газовой горелке, продукт образуется сразу, в печь он помещается только для лучшей кристаллизации, чтобы можно было бы провести РФА. Во-вторых, цвет получаемого продукта оказывается заметно более ярким, насыщенным, что повышает качество продукта как красителя. Следует заметить, что, низкие выходы продукта, полученного оксалатным методом, связаны не с недостатками методики, а с ошибками в ходе выполнения синтеза, в частности, как уже упоминалось, значительная часть оксалатов была потеряна при вакуумном фильтровании из-за неправильного проведения процесса.



Выводы

1. Различными методами получены образцы ринмановой зелени с мольным содержанием кобальта 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%.

2. Для некоторых образцов был проведен РФА, определены присутствующие фазы
3. Научились работать с имеющимся оборудованием лаборатории химического практикума
4. Научились получать результаты и анализировать их различными способами

Список литературы

1. Руководство по неорганическому синтезу под редакцией Г. Брауэра. Издательство “Мир”, 1985 год.
2. “Общая и неорганическая химия”, Н.С. Ахметов. Издательство “Высшая школа”, 1988 год.
3. Практикум по неорганической химии, учебное пособие под ред. В.П. Зломанова. М.: МГУ, 1994.
4. Т р е т ь я к о в Ю.Д. и др. Неорганическая химия. Химия элементов. М.: Химия, 2001.
5. Справочник химика. Издание 2-е. М.: “Химия”, 1965.