

Московский государственный университет имени
М. В. Ломоносова

Факультет наук о материалах



*Синтез неорганических соединений на основе
оксидной системы*



Выполнили студенты 1 курса ФНМ:

Кузнецов Илья, Зейферт Данил.

Научные руководители:

Жиров Александр Иванович,

Брылев Олег Александрович,

Гаршев Алексей Викторович,

Коренев Юрий Михайлович.

Москва 2009

Содержание

Введение	3
Цели и задачи	4
Синтез прекурсоров:	5
I. Получение цинкового шенита	5
II. Получение кобальтового шенита	6
Синтез целевых продуктов.	8
I. Твердофазный синтез (проплав).	8
II. Гидрокарбонатное соосаждение.	9
III. Получение $Co_xZn_{1-x}O$ — ринмановой зелени оксалатным соосаждением.	10
Анализ полученных данных	12
Выводы	15
Список использованной литературы	19
Приложение	20

Введение

В качестве темы для первого практикума нам было предложено работать в системе $ZnO-CoO-Al_2O_3$. Это предоставляет нам великолепную возможность поработать с такими понятиями в химии как твердые растворы. Работая в данной системе, мы сталкиваемся с веществами, обладающими кристаллическими решетками типа шпинели. В процессе работы наша цель установить зависимость окраски соединений от их химического состава.

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 система $ZnO-CoO-Al_2O_3$, с целью получения пигментов синих цветов разной интенсивности и оттенков. Для этого были синтезированы шпинели общего состава $Co_xZn_{1-x}Al_2O_4$ (которые буквально является результатом растворения $CoAl_2O_4$ в $ZnAl_2O_4$). Задача работы состояла в получении этих препаратов различными способами и определении наиболее оптимального из них, исследовании зависимости цвета от состава (т.е. от параметра x).

Оксид цинка ZnO давно используемый неорганический пигмент белого цвета. Новые соединения, основанные на вюрцитной структуре ZnO с примесями кобальта, имеют интересную интенсивную окраску и могут быть использованы в качестве пигментов при средних температурах. Препараты ринмановой зелени представляют собой смешанные кристаллы $ZnO-CoO$. Зелёные препараты с меньшим содержанием кобальта (до 30% CoO) состоят из твёрдого раствора CoO в ZnO (решётка типа вюрцита). Окрашенные в розовый цвет препараты с более значительным содержанием кобальта (начиная с 70% CoO) представляют собой растворы ZnO в CoO (решетка типа $NaCl$). Между этими двумя типами смешанных кристаллов лежит область гетерогенных смесей.

В данной работе были получены образцы из области твердого раствора CoO в ZnO . Основная задача: исследование зависимости цвета от мольного содержания кобальта.

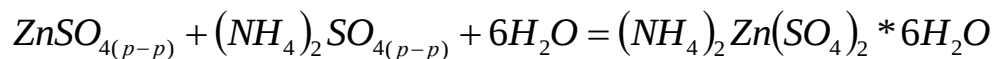
Цели и задачи

1. Изучить основы лабораторной техники, а также операции по очистке и проведению синтеза в процессе получения твердых растворов на основе оксидной системы $ZnO - CoO - Al_2O_3$.
2. Выявить оптимальный путь синтеза твердых растворов.
3. Проанализировать зависимость цвета образцов от содержания хромофора.
4. Ознакомиться с методами исследования полученных соединений путем РФА.

Синтез прекурсоров:

I. Получение цинкового шенита.

Цинковый шенит получали по следующей реакции:



Были приготовлены насыщенные растворы сульфатов цинка (имелся в практикуме) и аммония. Для увеличения количества получаемого шенита мы приготавливали насыщенные растворы с тах количеством растворенных в них солей, т. е. для $\text{ZnSO}_{4(p-p)}$ при $t = 55^\circ\text{C}$ ($\omega = 43\%$), а для $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4(p-p)}$ при $t = 100^\circ\text{C}$ ($\omega = 50\%$). Затем сливали стехиометрические количества растворов.

На рисунке 1 представлены графики зависимости растворимости ZnSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, выраженной в весовых процентах, от температуры.

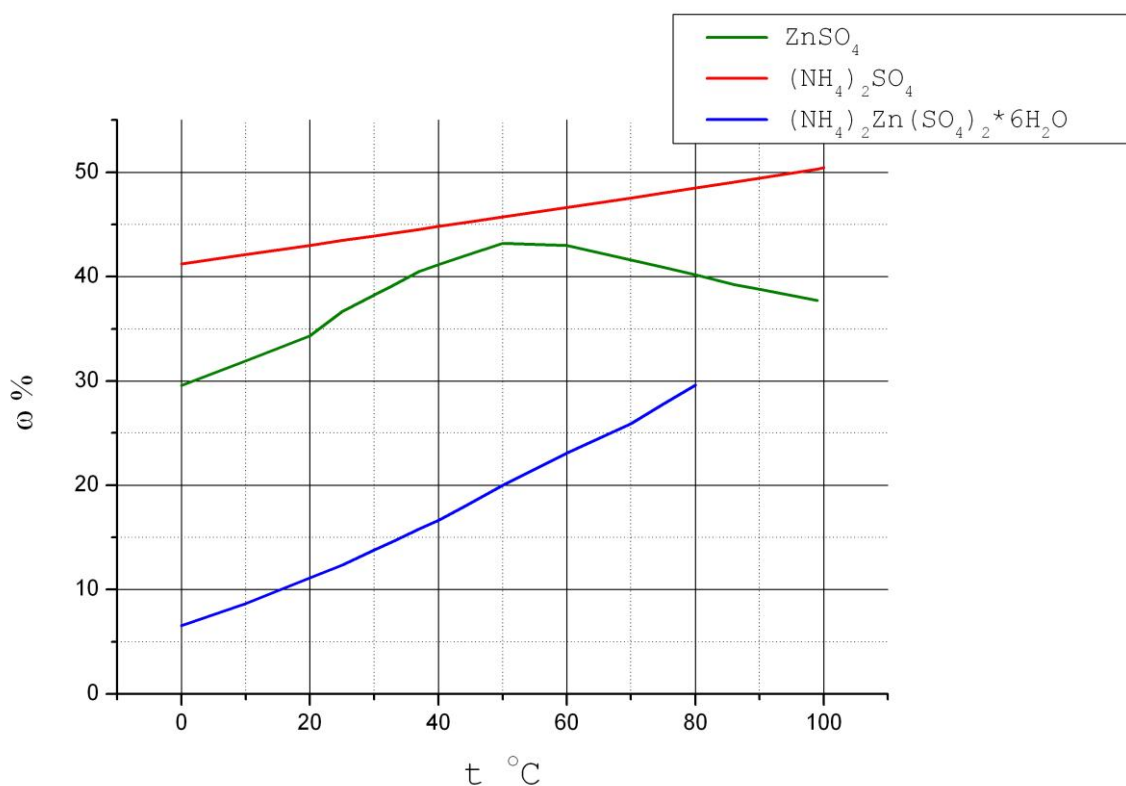


Рисунок 1. Графики зависимости растворимости, выраженной в весовых процентах, от температуры

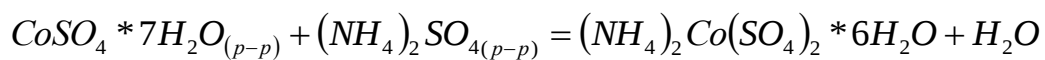
Т.к. растворимость цинкового шенита меньше растворимости сульфатов и уменьшается с понижением температуры, то шенит выпадает в осадок (белые кристаллы).

Во время охлаждения раствора получившаяся смесь следует регулярно помешивать стеклянной палочкой (с падением температуры смеси помешивание можно прекратить.). Помешивание необходимо для более активного выпадения осадка. Так как мы имеем пересыщенный раствор, который, как известно, находится в метастабильном состоянии, то для того чтобы вывести его из состояния равновесия необходимо либо создать центр кристаллизации, либо встряхнуть его. Помешивая палочкой, мы одновременно создаем центры кристаллизации (поскольку на дне сосуда образуются микроцарапины) и встряхиваем раствор.

После окончания выпадения осадка раствор фильтровали на стеклянном фильтре и убирали на сушку в шкаф.

II. Получение кобальтового шенита.

Отличие получения кобальтового шенита от цинкового состояло в следующем: нам не был известен состав имеющегося на практикуме $\text{CoSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ для стехиометрии реакции. Поэтому в начале нам пришлось приготавливать гидрат сульфата кобальта. Для этого мы взяли $\text{CoSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и приготовили насыщенный раствор при $t \approx 80^\circ \text{C}$, затем поставили его в кристаллизатор, где помешивали стеклянной палочкой. После охлаждения раствора мы упарили его на водяной бане и отфильтровали. Согласно справочнику химика том 3 равновесной фазой при этой температуре является $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Далее принцип получения шенита не отличался от цинкового. Расчеты велись по реакции:



Графики зависимости растворимости CoSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, выраженной в весовых процентах, от температуры представлены на рисунке 2.

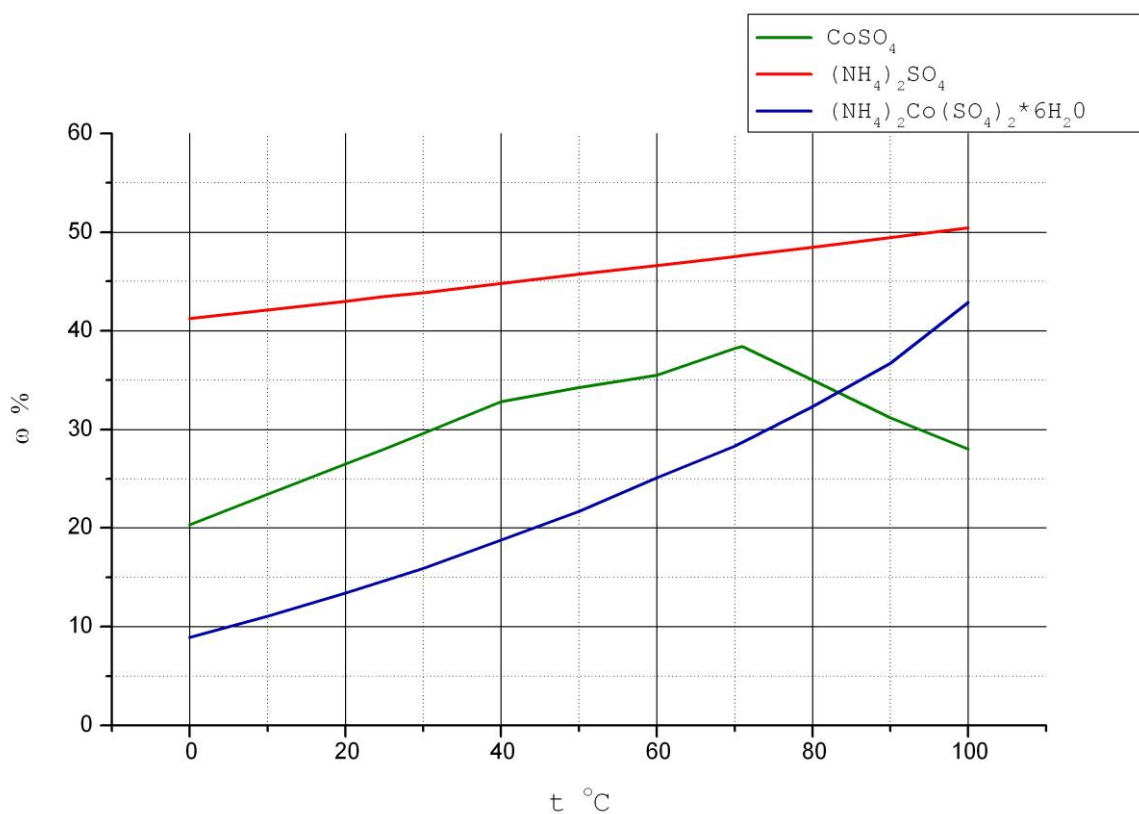


Рисунок 2. Графики зависимости растворимости, выраженной в весовых процентах от температуры

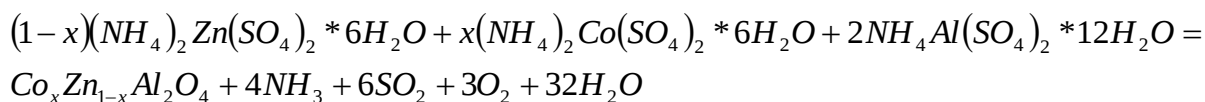
Синтез целевых продуктов.

Шпинели представляют собой твёрдые растворы. В своей работе мы исследовали изменение окраски шпинелей в зависимости от концентрации иона-красителя в структуре. Для получения шпинелей применялось 2 метода: твердофазный (проплав) и гидрокарбонатное соосаждение. Образцы ринмановой зелени получались методом оксалатного соосаждения.

I. Твердофазный синтез (проплав).

Твердофазным синтезом были получены шпинели общего состава: $Co_xZn_{1-x}Al_2O_4$

Реакции для расчетов:



Рассчитывались навески шенитов и квасцов из расчета на 0,5 г конечного вещества. Смесь шенитов и квасцов перетиралась в ступке, далее происходил трехстадийный нагрев:



Рисунок 3. Прокаливание смеси на газовой горелке

1. Прокаливание смеси на газовой горелке в фарфоровом тигле. Во время чего происходило изменение цвета (чаще всего к малиново-синеватому), образование “зефирины” и выделение газов — в основном аммиака и паров воды (определялось по индикаторной бумажке).



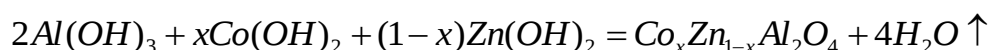
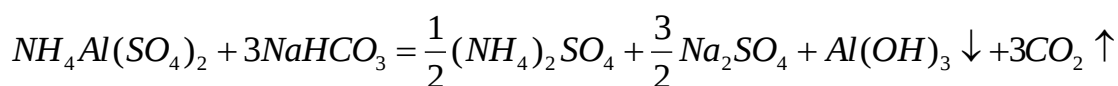
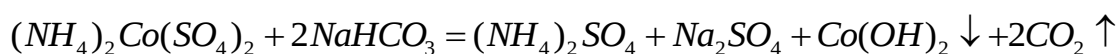
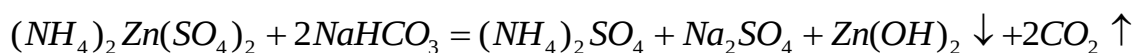
Рисунок 4. Прокаливание смеси на воздуходувной горелке

2. По окончании выделения газов прокаливали в алундовом тигле 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.

3. Далее полученный порошок перетирался и ставился на отжиг на 2 ч. при $t \equiv 900 - 1200^\circ C$.

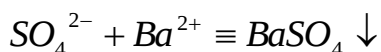
II. Гидрокарбонатное соосаждение.

Реакции синтеза:



В большой химический стакан с горячей (почти кипящей) водой на магнитной мешалке добавляли небольшими порциями смесь заранее перетертых шенитов, квасцов (в нужном стехиометрическом соотношении), и гидрокарбоната натрия (3 моль на моль трехвалентного металла + 2 моль на моль двухвалентного металла + 50% избыток). При этом смесь обильно пенилась, предположительно из-за выделения газов CO_2 и NH_3 (наличие второго газа определили по характерному запаху). Проверили pH раствора универсальным индикатором, был получен ожидаемый результат — щелочная среда.

Полученный хлопьевидный осадок гидроксидов многократно промывали дистиллированной водой, до полного удаления карбонат-ионов и сульфат-ионов из раствора. Их содержание проверяли добавлением раствора нитрата бария в нейтральной а затем в кислой среде. Пробу на сульфаты полагали отрицательной, если наблюдали лишь легкую опалесценцию без помутнения.



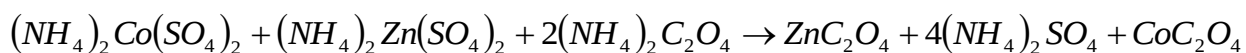
Содержание карбонат иона проверяли добавлением соляной кислоты в раствор с сульфатом бария. Если осадок частично растворялся, то содержание карбонат иона было еще велико.

Потом полученную смесь фильтровали на химической воронке. После этого смесь измельчали и ставили на газовую и воздуходувную горелки и в печь на отжиг.

III. Получение $Co_xZn_{1-x}O$ — ринмановой зелени оксалатным соосаждением.

Этот способ заключается в получении смеси оксалатов цинка и кобальта, и в дальнейшем её прокаливании. Для этого синтеза также необходимы шениты цинка и кобальта.

Приготавливали два горячих раствора: первый раствор — смесь шенитов кобальта и цинка в дистиллированной воде; второй раствор- раствор оксалата аммония. К раствору оксалата аммония приливали раствор шенитов. При этом в осадок выпадали оксалаты кобальта и цинка.



Полученный раствор охлаждали на водяной бане, помешивая стеклянной палочкой. Осадок фильтровали на стеклянном фильтре с помощью вакуумного насоса. Отфильтрованный и высушенный осадок

тщательно перетерали в ступке и помещали в фарфоровый тигль. Затем под тягой смесь прокаливали на обычной горелке до прекращения выделения CO , CO_2 и паров воды: $CoC_2O_4 + ZnC_2O_4 \rightarrow CoO + ZnO + 2CO + 2CO_2$.

По мере нагревания смесь начинала зеленеть. В итоге в тигле остался зеленый порошок. Так как мы исследовали цветовую зависимость от содержания оксида кобальта в оксиде цинка, то нам хватило прокаливания на газовой горелке.

Анализ полученных данных

В процессе выполнения работы нами были получены образцы твердых растворов, соотношения веществ в которых представлены на треугольнике Гиббса-Розебома (рисунок 5).

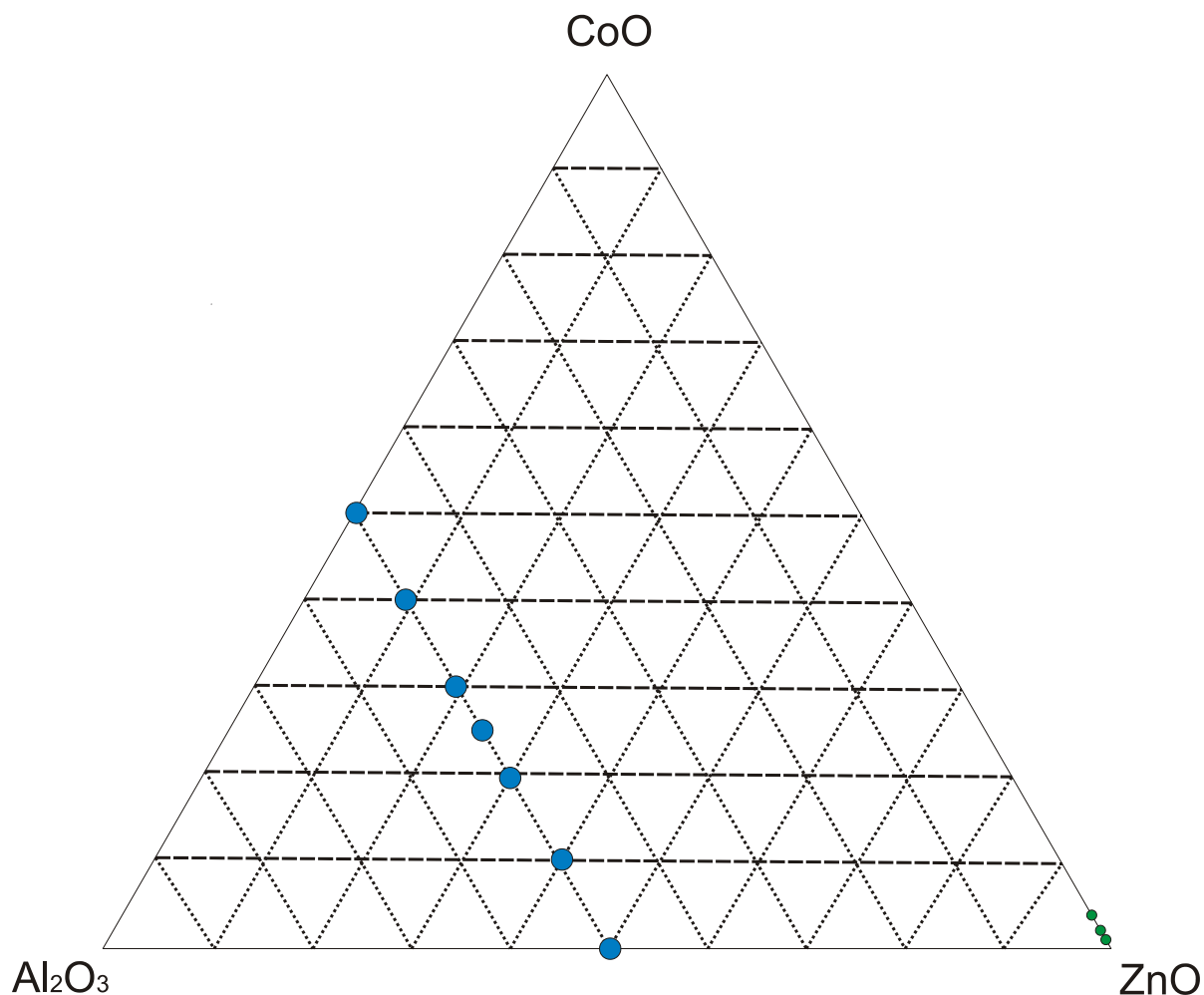


Рисунок 5. Треугольник Гиббса-Розебома для $ZnO - CoO - Al_2O_3$

Для наглядного представления зависимости изменения цвета образцов твердых растворов от состава входящих в них веществ, метода получения и температуры нами были построены соответствующие таблицы 1 и 2.

Состав образца, цвет		Метод получения	Температура, °С
$ZnAl_2O_4$		проплав	1200
$Co_{0,2}Zn_{0,8}Al_2O_4$		проплав	900
$Co_{0,2}Zn_{0,8}Al_2O_4$		проплав	1200
$Co_{0,2}Zn_{0,8}Al_2O_4$		карбонатное	1200

		соосаждение	
$Co_{0,4}Zn_{0,6}Al_2O_4$		проплав	900
$Co_{0,4}Zn_{0,6}Al_2O_4$		проплав	1200
$Co_{0,5}Zn_{0,5}Al_2O_4$		карбонатное соосаждение	1200
$Co_{0,6}Zn_{0,4}Al_2O_4$		проплав	900
$Co_{0,6}Zn_{0,4}Al_2O_4$		проплав	1200
$Co_{0,6}Zn_{0,4}Al_2O_4$		карбонатное соосаждение	1200
$Co_{0,8}Zn_{0,2}Al_2O_4$		проплав	900
$Co_{0,8}Zn_{0,2}Al_2O_4$		проплав	1200
$Co_{0,8}Zn_{0,2}Al_2O_4$		карбонатное соосаждение	1200
$CoAl_2O_4$		проплав	1200

Таблица 1. Зависимость цвета шпинели от состава, метода получения и температуры.

Теперь рассмотрим отдельно данные по окраске для каждого способа получения шпинелей в сравнении с контрольными образцами $ZnAl_2O_4$ и $CoAl_2O_4$ (табл. 1.1, 1.2 и 1.3)

Состав образца, цвет	Метод получения	Температура, °С
$ZnAl_2O_4$	проплав	1200
$Co_{0,2}Zn_{0,8}Al_2O_4$	проплав	900
$Co_{0,4}Zn_{0,6}Al_2O_4$	проплав	900
$Co_{0,6}Zn_{0,4}Al_2O_4$	проплав	900
$Co_{0,8}Zn_{0,2}Al_2O_4$	проплав	900
$CoAl_2O_4$	проплав	1200

Таблица 1.1 - Зависимость цвета шпинели от состава (проплав – 900°С)

Состав образца, цвет	Метод получения	Температура, °С
$ZnAl_2O_4$	проплав	1200
$Co_{0,2}Zn_{0,8}Al_2O_4$	проплав	1200
$Co_{0,4}Zn_{0,6}Al_2O_4$	проплав	1200
$Co_{0,6}Zn_{0,4}Al_2O_4$	проплав	1200
$Co_{0,8}Zn_{0,2}Al_2O_4$	проплав	1200
$CoAl_2O_4$	проплав	1200

Таблица 1.2 - Зависимость цвета шпинели от состава (проплав – 1200°C)

Состав образца, цвет	Метод получения	Температура, °C
$ZnAl_2O_4$	проплав	1200
$Co_{0,2}Zn_{0,8}Al_2O_4$	карбонатное соосаждение	1200
$Co_{0,5}Zn_{0,5}Al_2O_4$	карбонатное соосаждение	1200
$Co_{0,6}Zn_{0,4}Al_2O_4$	карбонатное соосаждение	1200
$Co_{0,8}Zn_{0,2}Al_2O_4$	карбонатное соосаждение	1200
$CoAl_2O_4$	проплав	1200

Таблица 1.3 - Зависимость цвета шпинели от состава (карбонатное соосаждение –1200°C)

Состав образца, цвет	Метод получения	Температура, °C
$Co_{0,01}Zn_{0,99}O$	оксалатное соосаждение	900
$Co_{0,02}Zn_{0,98}O$	оксалатное соосаждение	900
$Co_{0,04}Zn_{0,96}O$	оксалатное соосаждение	900
$Co_{0,5}Zn_{0,5}O$	оксалатное соосаждение	900

Таблица 2. Зависимость цвета ринмановой зелени, полученной методом соосаждения при температуре 900°C, от ее состава

Также был проведен рентгенофазовый анализ полученных образцов, результаты которого представлены в приложении.

Выводы

1. Методом проплава шенитов и квасцов и методом карбонатного соосаждения были получены 14 образцов Co - замещенной $Zn - Al$ - шпинели. Методом оксалатного соосаждения были получены 4 образца ринмановой зелени.
2. Наблюдается четкая корреляция окраски полученных образцов с долей иона-заместителя. Для твердых растворов $Co_xZn_{(1-x)}Al_2O_4$ установлено изменение окраски от белой до ярко-синей, окраска становится более интенсивной с увеличением доли кобальта. Для твердых растворов $Co_xZn_{(1-x)}O$ цвет менялся от травянисто-зеленого в сторону более насыщенного с увеличением доли иона-заместителя, затем, при переходе доли Co некоторой границы, образец получал черную окраску, вызванную нерастворившимся оксидом кобальта (подтверждается данными РФА — см. Приложение).
3. Для образцов $Co_xZn_{(1-x)}Al_2O_4$, отожженных при $1200^\circ C$, наблюдается более яркая окраска с четко выраженной синей составляющей, в то время как для образцов, отожженных при $900^\circ C$, такой картины не наблюдается. Это свидетельствует в пользу того, что отжиг при температуре $1200^\circ C$ улучшает характеристики полученного твердого раствора, а именно: повышает гомогенность, увеличивает насыщенность окраски, уменьшает долю нерастворенных компонентов.
4. Были отработаны методы карбонатного, оксалатного соосаждения и проплава шенитов с квасцами. В случае $Co_xZn_{(1-x)}Al_2O_4$ при одинаковых остальных условиях образцы, полученные карбонатным соосаждением, имеют более яркий насыщенный цвет, а значит, обеспечивается более полное растворение оксидов. Поэтому, несмотря на малый выход и более

сложную технологию получения, мы рекомендуем этот способ для получения твердых растворов.

5. Также была отработана методика анализа рентгено-фазовых данных. Анализ был проведен для всех образцов, с помощью программы WinXPOW результат представлен в виде графиков (см. Приложение). Судя по рентгенограммам образцов, большая их часть закристаллизовалась хорошо, т.е. пики выражены четко. Результаты соответствуют предполагаемым во всех случаях, кроме образцов $Co_{0,5}Zn_{0,5}O$, полученного методом оксалатного соосаждения и $Co_{0,2}Zn_{0,8}Al_2O_4$, полученного методом карбонатного соосаждения при $1200^{\circ}C$. На обеих рентгенограммах имеем двухфазную систему. В первом случае — это насыщенный р-р оксида Co в оксиде Zn (ринманова зелень) и сам оксид кобальта CoO . Во втором — кобальт-замещенная $Zn-Al$ шпинель и оксид Al . Это подтверждается и необычно белесой окраской по сравнению с двумя другими образцами с теми же расчетными значениями состава, и рентгенофазовым анализом.

Данные образца **Z&K 1000** (рис. 6) позволяют нам грубо оценить растворимость оксида кобальта в оксиде цинка: $0,5 > S \geq 0,04$ (мольные доли).

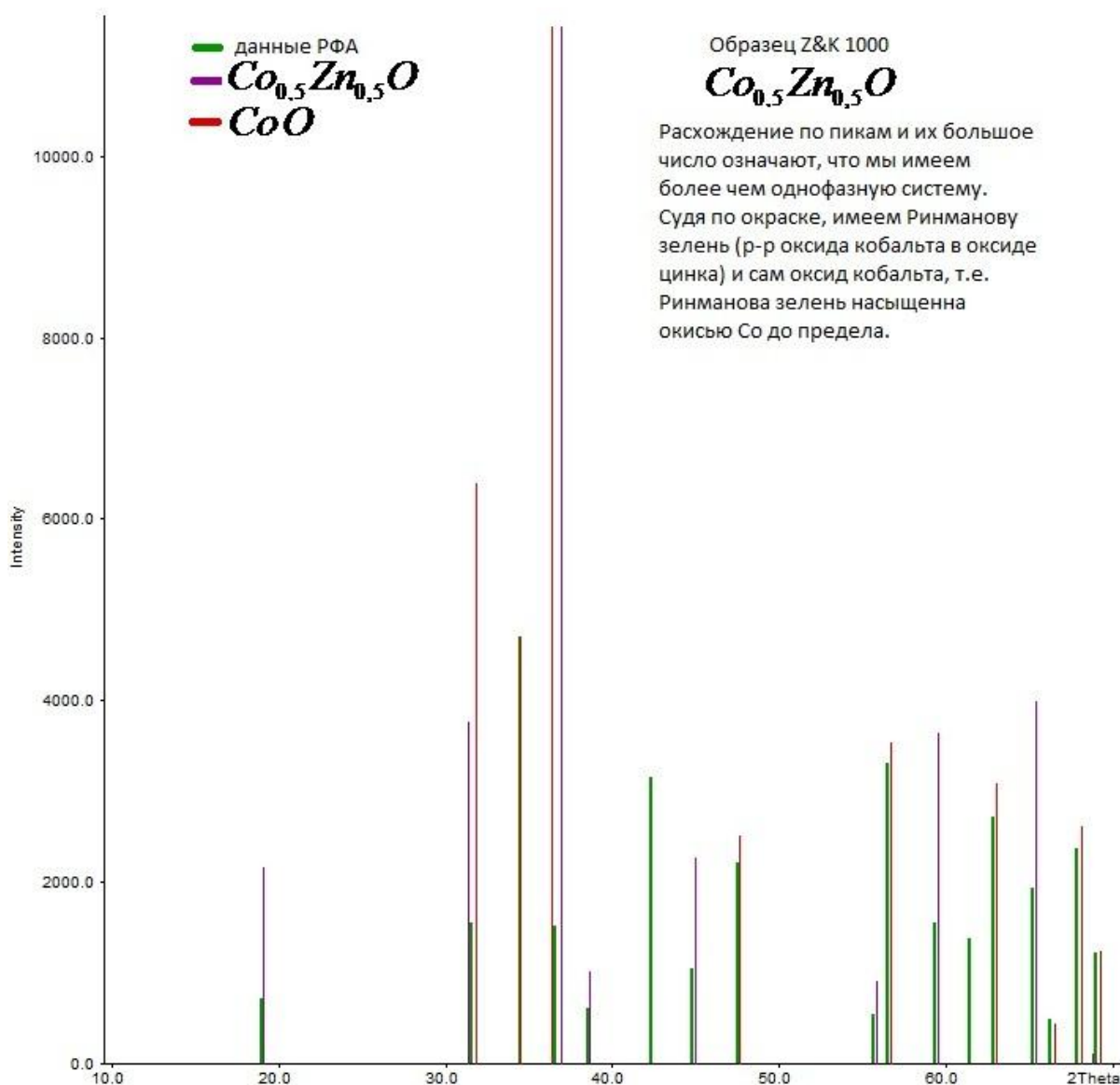


Рисунок 6. Рентгенограмма для образца $Co_{0.5}Zn_{0.5}O$, полученного методом оксалатного соосаждения

Данные же образца **Z&K 1s2** (рис. 7) подтверждают предположение о том, что разрушение тигля с прекурсорами во время отжига, вызванное тепловым ударом, пагубно сказывается на качествах конечного продукта (вероятная картина – оксидов кобальта и цинка просыпалось больше, чем оксида алюминия, в р-те чего и нарушилась пропорция)

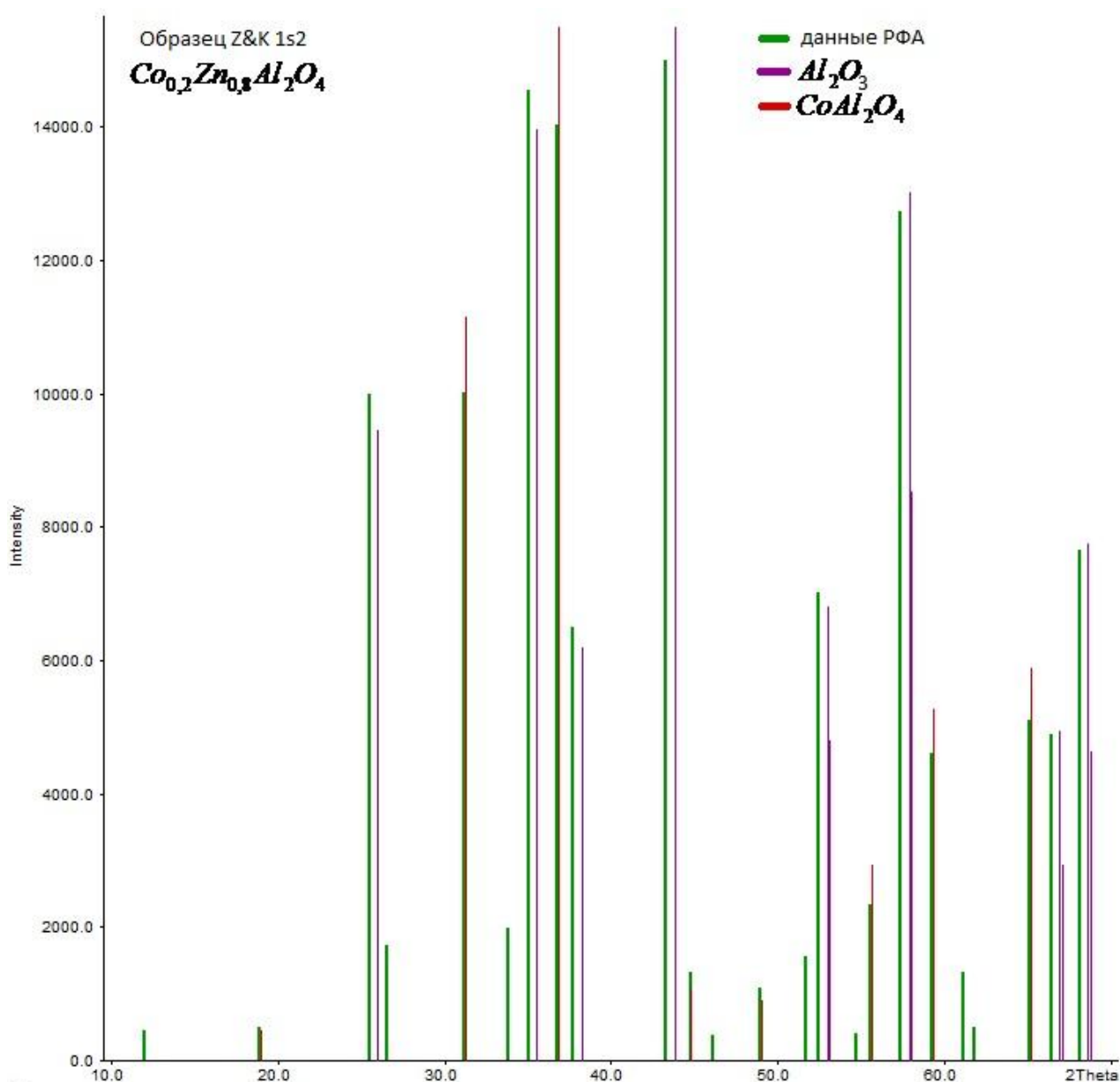


Рисунок 7. Рентгенограмма для образца $Co_{0.2}Zn_{0.8}Al_2O_4$, полученного методом карбонатного соосаждения при $1200^{\circ}C$

6. Параметр решетки для $Co_xZn_{(1-x)}Al_2O_4$ практически не меняется ввиду соразмерности ионных радиусов ионов Co и Zn , для ринмановой зелени первые три образца обладают схожими параметрами, а для четвертого — не имеет смысла считать параметры решетки, т.к. он загрязнен избытком оксида кобальта.

Список использованной литературы

1. Справочник химика (Второе издание). «Химия», М., 1965, Т.2.
2. Справочник химика (Второе издание). «Химия», М., 1965, Т.3.
3. Справочник по растворимости Т.1 ,Изд-во АН СССР, М.
4. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов (Справочник), «Наука», Л.
5. Практикум по неорганической химии (под редакцией Ю.Д.Третьякова), М.: «ACADEMA», 2004.
6. Начала химического эксперимента, А.И. Баранов, М, изд-во МГУ, 2005.

Приложение

Данные РФА для полученных образцов

