

Московский государственный университет имени Ломоносова

Факультет наук о материалах

Отчет по десятидневному практикуму

*Тема: Синтез шпинелей состава $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ и $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$
и ринмановой зелени*

выполнили:

Захарченко Татьяна

Калякина Алена

Сарычева Ася

научный руководитель:

Жиров Александр Иванович

Москва, 2009

Содержание:

1.	<u>Введение</u>	3
2.	<u>Литературный обзор</u>	4
3.	<u>Цели и задачи</u>	5
4.	<u>Экспериментальная часть</u>	6
	<u>Синтез прекурсоров</u>	6
	<u>Синтез шпинелей</u>	8
	<u>Гидрокарбонатное соосаждение</u>	8
	<u>Сплавление</u>	10
	<u>Оксалатное соосаждение</u>	12
5.	<u>Обсуждения результатов</u>	13
	<u>Параметры кристаллической решетки</u>	15
6.	<u>Вывод</u>	16
7.	<u>Рекомендации</u>	16
8.	<u>Благодарности</u>	16
9.	<u>Используемая литература</u>	16

Введение

Шпинель – красивейший камень, радующий глаз. Выделять шпинель в отдельный класс минералов начали лишь в XIX веке. На Руси и на Востоке шпинель часто называли «лалом». Предполагается, что в середине IX века на территории России на Памире была гора Лал, где добывался камень, отсюда и появилось такое название шпинели. Название «лал» также связывали с великолепным камнем красного цвета. Кроваво-красная шпинель, цвет которой обусловлен солями хрома, чрезвычайно напоминает рубин. С химической точки зрения шпинель представляет собой сложный окисел магния и алюминия. При этом магний может замещаться цинком, железом или марганцем, а алюминий железом марганцем или хромом. В результате цвет шпинели становится синим, фиолетовым, зеленым, коричневым или даже черным. Шпинель Южного Прибайкалья широко описана в литературе, она является одним из основных минералов кальцэфиров и скарнов. Шпинель встречается всех цветов от бесцветной до черной. Наиболее часто встречается сине-зеленая и красная шпинель, реже коричневая, лиловая, голубая и серая. Как правило, размеры зернышек шпинели не превышают 1 мм, но в некоторых местах можно найти кристаллы до 40 - 50 мм по грани октаэдра.

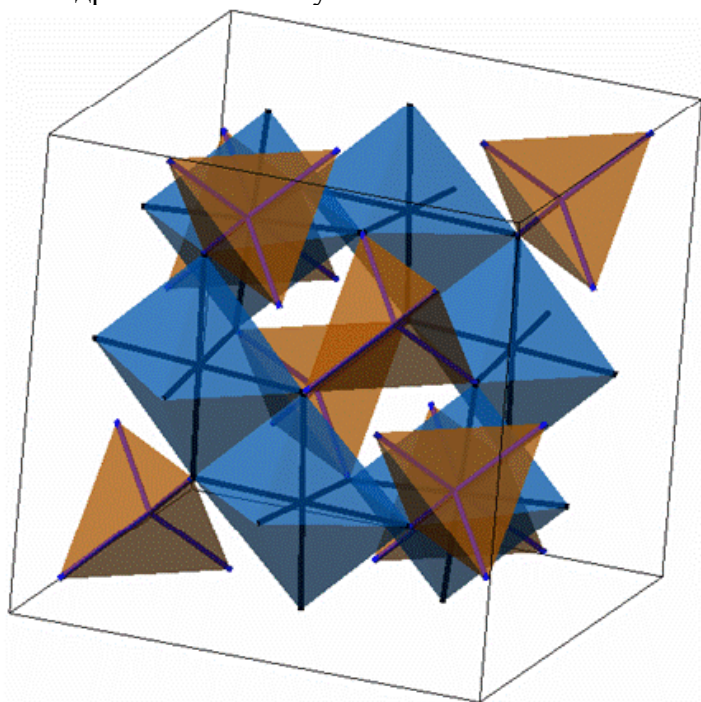
Корону российской императрицы Екатерины II, изготовленную для нее в 1762 г, венчает шпинель, массой почти в 400 карат (сейчас он находится в Алмазном фонде в Москве). Крупные шпинели хранятся в коллекциях Смитсоновского института в Вашингтоне, в музее естественной истории Нью-Йорка, в Британском музее естественной истории и в Лувре (вес камня около 105 карат). Одна из величайших исторических драгоценностей среди сокровищ Британской короны - знаменитый красный камень, известный под названием "Рубин Черного принца", - является шпинелью ("большой рубин-балэ"). Первое упоминание о нем относится к 1367 году, когда он находился в сокровищнице короля Гранады, частью которой хитростью завладел дон Педро, король Кастилии. В битве при Нагере близ Витории, в северной Испании, дон Педро получил ценную военную помощь от Черного Принца, сына Эдуарда III, и в награду за это подарил ему рубин. Шлем, увенчанный этим драгоценным камнем, был на Генрихе V в день его победы при Азенкуре и спас ему жизнь. Среди ценностей Британской короны есть великолепная красная шпинель, известная на Востоке вот уже в течение 600 лет под названием "Хирадж-и-Алам" ("Дань мира"), а на Западе под названием "Рубин Тимура". Он был подарен королеве Виктории директорами Ост-Индской компании в 1851 году. Считается, что этот камень намного превосходит самые крупные известные шпинели, вес камня составляет 352 карата..

Главные месторождения шпинели находятся в Бирме и Шри-Ланке. Впервые шпинель была найдена на Памире. Именно на Памире в 1986 году был добыт крупный камень массой 5,1 кг. В Тегеране Сокровищница иранского шаха таит в себе два крупных драгоценных камня, масса которых соответственно составляет 500 каратов и 225 каратов. Наиболее богат хорошими образцами карьер рудника "Перевал". Здесь, кроме красной шпинели, поражающей как цветом, так и размерами кристаллов, при везении можно найти неплохие образцы шпинели голубого, лилового или коричневого цвета.

Шпинель известна с глубоких времен своими лечебными свойствами. Парацельс применял порошок из шпинели для лечения многих заболеваний. Подобная добавка в еду поднимала настроение человека, возвращала румянец на щеки, способствовала лучшему пищеварению пищи. Шпинель прекрасный лекарь для лечения глазных заболеваний, камень укрепляет зрение, улучшает кровообращение, повышает иммунитет. Народные целители советуют носить шпинель для устранения болей в пояснице. В ряде стран шпинель используют при лечении инфекционных заболеваний.

Литературный обзор

Шпинели (от латинского *spinelia* — «шпик», или от греческого *spinis* — «искра»), - группа минералов класса сложных окислов с общей формулой AB_2O_4 [или $A(B)O_4$], где А - Mg^{2+} , Fe^{2+} иногда Zn^{2+} , Mn^{2+} , Be^{2+} (возможны также Co , Ni ; В - Al , Fe^{3+} , Cr , Mn , Ti^{4+} , V^{3+}), а В - Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , реже Ti^{4+} , V^{3+} . Минералы группы шпинели имеют некоторые общие свойства. Большинство из них кристаллизуется в кубической сингонии и образуют хорошо огранённые кристаллы октаэдрического габитуса



Шпинели представляют собой системы твёрдых растворов с широко развитым изоморфизмом катионов А и В. В зависимости от преобладания катиона В различают: алюмошпинели (собственно шпинель $MgAl_2O_4$, герцинит $FeAl_2O_4$, галаксит $(Mn, Fe)Al_2O_4$, ганит $ZnFe_2O_4$), ферришпинели (магнезиоферрит $MgAl_2O_4$, магнетит, яacobсит $MnFe_2O_4$, франклинит $ZnFe_2O_4$, треворит), хромшпинелиды, титаношпинели (ульвешпинель, магнезиальный аналог ульвешпинели $MgTiO_4$ и др.) и ванадишпинели (кульсонит FeV_2O_4)

Минералы группы шпинели

Серия Шпинели	Серия Магнетита	Серия хромита
Шпинель $MgAl_2O_4$	Магнезиоферрит $MgFe^{3+}_2O_4$	Магнезиохромит $MgCr_2O_4$
Герцинит $FeAl_2O_4$	Магнетит $FeFe^{3+}_2O_4$	Хромит $FeCr_2O_4$
Галаксит $MnAl_2O_4$	Яacobсит $MnFe^{3+}_2O_4$	
Ганит $ZnAl_2O_4$	Франклинит $ZnFe^{3+}_2O_4$	
	Треворит $MgFe^{3+}_2O_4$	

Кроме этого, к группе шпинели относят маггемит ($\gamma-Fe_2O_3$) и ульвешпинель (Fe_2TiO_4).

Характеристики шпинелей

- ✓ Блеск: стеклянный, блестящий до матового
- ✓ Твердость: 8,0 по шкале Мооса
- ✓ Плотность 3,58 – 3,98 г/см³
- ✓ Оптические свойства: изотропный минерал

Характеристики оксидов

	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	ZnO	CoO
Вид	Твёрдый порошок зелёного цвета	Бесцветные кристаллы	Бесцветные кристаллы	Коричневые или оливково-зелёные кристаллы
Сингония	тригональная	ромбоэдрическая	гексагональная	кубическая
Параметр кристаллической решетки (нм)	0,49576	0,512	0,32495	0,4258
Плотность (г/см ³)	5,21	3,99	5,7	6,47
C _p (Дж/(моль*К))	119	114,4	40,28	55,2
T _{пл} , °C	2334	2044	1985	1810
T _{кип} , °C	3000	2980	-	-
ΔH _{обр} (кДж/моль)	-1141	-1675,6	-350,8	-239
ΔS _{обр} (Дж/(моль*К))	81	50,92	43,67	52,7
Химические свойства	Амфотерный оксид, в высокодесперсном состоянии растворяется в сильных кислотах	Амфотерный оксид, практически не растворим в кислотах	Амфотерен, реагирует с кислотами, растворяется в щелочах	Нерастворим в органических растворителях, взаимодействует с кислотами и минералами
Где используется	Вводят в состав полирующих средств из-за высокой твёрдости	Катализатор, адсорбентов, инертные наполнители, огнеупорный и абразивный материал	Вулканизация, катализатор, пигмент в производстве, антисептик	Катализатор, твёрдые электролиты, пигмент для керамики

Цели и задачи

Цель: Исследование образования возможной границы твердых растворов на основе шпинели ZnAlO₄

Задачи:

- ✓ Синтез искусственных шпинелей Zn(Al_{1-x}Cr_x)₂O₄ и Zn_{1-x}Al₂Co_xO₄
- ✓ Использование методов механической гомогенизации (грубое измельчение) и химической гомогенизации (сплавление кристаллогидратов солей, соосаждение оксалатов, карбонатное соосаждение)
- ✓ Исследование интенсивности окраски полученных соединений от концентрации иона-заместителя (Co, Cr)
- ✓ Исследование полученных соединений с помощью рентгенофазового анализа
- ✓ Выявление наилучшей методики получения структур
- ✓ Определение границ твердых растворов на основе данных рентгенофазового анализа
- ✓ Определения параметров кристаллической решетки на основе данных рентгенофазового анализа

Экспериментальная часть

Синтез прекурсоров.



Для получения образцов понадобилось несколько видов квасцов и шенитов, а именно хромоаммонийные квасцы, кобальтовый и цинковый шениты.

Название опыта	Уравнение реакции	Расчеты	Описание
Синтез хромоаммонийных квасцов	$4\text{H}_2\text{SO}_4$ $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $5\text{H}_2\text{O}$ $2\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2^*$ $12\text{H}_2\text{O}$ $3\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	+ Расчет велся на 10г + $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + $\mu(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 10\text{г}/$ $= 252\text{г}/\text{моль} = 0,04$ моль. Из уравнения реакции $\mu(\text{H}_2\text{SO}_4) =$ $4 * 0,04 \text{ моль} = 0,16$ моль $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г}/\text{моль}$ $* 0,16 \text{ моль} = 15,68\text{г}.$ Для получения 40%-ного раствора разбавили 22,87 мл воды $\mu_{\text{(спирта)}} = 0,12 \text{ моль}$ $= 0,12 \text{ моль} * 46$ $\text{г}/\text{моль} = 5,52\text{г}.$ С 100% избытком 11,04г $V_{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = 11,04 \text{ г}$ $/ 0,8\text{г}/\text{мл} = 13,8 \text{ мл}$ Теоретический выход равен 446 $\text{г}/\text{моль} * 0,08 \text{ моль} =$ $35,68\text{г}.$ Практический выход равен 19,62 г. 52% от теоретического	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. Через 6 минут начали образовываться кристаллики на стенках сосуда, затем на дне. Позже образовалось большое количество кристаллов. В течение реакции можно было почувствовать запах уксусного альдегида. Отфильтровали кристаллы под водоструйным насосом. Промыли маточным раствором, небольшим количеством дистиллированной воды, и небольшим количеством спирта, затем продукт был выдержан в течение двух суток при температуре около 20°C.

Синтез цинкаммонийного шенита	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O + (NH_4)_2SO_4 = Zn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O + H_2O$	$m((NH_4)_2SO_4) = 10 \text{ г.}$ $m(ZnSO_4 \cdot 7H_2O) = 21,8 \text{ г.}$ Растворимость $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ при $20^\circ C$ равна $165 \text{ г}/100 \text{ г}(H_2O)$ $V(H_2O) = 13 \text{ мл}$ Количество вещества $(NH_4)_2SO_4$ равно $10 \text{ г}/132 \text{ г}/\text{моль} = 0,075 \text{ моль}$ $M((NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) = 401 \text{ г}/\text{моль}$ Теоретический выход $m_{\text{теор}} = 401 \text{ г}/\text{моль} \cdot 0,075 \text{ моль} = 30,075 \text{ г}$ Практический выход составил $26,88 \text{ г}$ шенита, значит $\eta = \frac{m_{\text{прак}}}{m_{\text{теор}}} = \frac{26,88}{30,075} = 0,89 = 89\%$	Для приготовления данного вещества воспользовались кристаллогидратом $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и $(NH_4)_2SO_4$. 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 и поставлен сушиться. После сушки был замечен блеск порошка.
Синтез кобальтаммонийного шенита	$CoSO_4 \cdot 7H_2O + (NH_4)_2SO_4 = Co(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O + H_2O$	$m((NH_4)_2SO_4) = 10 \text{ г.}$ $m(CoSO_4 \cdot 7H_2O) = 20,29 \text{ г}$ Растворимость $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ при $20^\circ C$ равна $87 \text{ г}/100 \text{ г}(H_2O)$ $V(H_2O) = 23 \text{ мл}$ Количество вещества $(NH_4)_2SO_4$ равно $10 \text{ г}/132 \text{ г}/\text{моль} = 0,075 \text{ моль}$ $M((NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) = 395 \text{ г}/\text{моль}$ Теоретический выход $m_{\text{теор}} = 395 \text{ г}/\text{моль} \cdot 0,075 \text{ моль} = 29,625 \text{ г.}$ получили $18,37$ $\eta = 18,37 / 29,625 = 62\%$	Использовались кристаллогидраты $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ и $(NH_4)_2SO_4$. 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 (3-4мл) до полного растворения. Далее продукт отфильтровали. Получен порошок розоватого цвета с крупными красными кристаллами.

Синтез шпинелей.

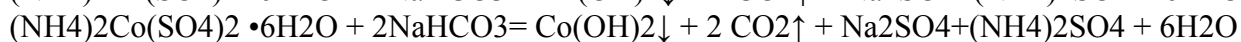
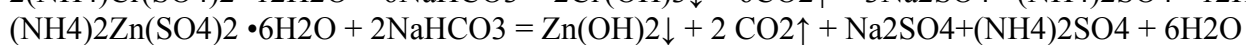
Шпинели представляют собой твёрдые растворы.

Исследование заключалось в наблюдении изменения окраски шпинелей в зависимости от концентрации ионов. Применялось 2 метода: химический и механический. Большинство образцов было получено вторым способом.

Метод гидрокарбонатного соосаждения



Навески прекурсоров брались в рассчитанном количестве. Количество NaHCO_3 рассчитывалось по уравнениям реакций, суммировалось и бралось в 20% избытке. Мы брали именно гидрокарбонат натрия, так как он является доступным реактивом, который все равно в кипящей воде превращается в карбонат натрия.



Смесь прекурсоров очень маленькими порциями, постепенно засыпали в большой объем горячей воды ($T = 80-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V = 600-1000\text{ мл}$) при постоянном перемешивании на магнитной мешалке.

Растворение сопровождалось бурной реакцией с выделением газов и паров и последующим помутнением раствора — выпадением различных нерастворимых соединений металлов (гидроксидов, карбонатов, гидрокарбонатов) в осадок. Далее раствор оставляли отстаиваться и охлаждаться. После полного отстаивания хлопьевидного осадка верхний слой раствора был слит. Для удаления остатков растворенного гидрокарбоната натрия в раствор доливалась горячая дистиллированная вода в большом количестве.

Раствор перемешивался и снова оставлялся отстаиваться. Эта процедура проводилась несколько раз для каждого раствора. Каждый раз бралась проба на наличие сульфат- и карбонат-анионов: часть раствора сливалась в пробирку с нитратом бария, который дает белый осадок с каждым из анионов. При наличии данного осадка раствор снова заливался горячей дистиллированной водой.



X	Состав	Цвет	$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	$m((\text{NH}_4)_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	$m(\text{NaHCO}_3)$
0,1	$\text{Zn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$		0,02 г	0,2 г	0,5 г	0,45 г
0,3	$\text{Zn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Al}_2\text{O}_4$		0,065 г	0,15	0,5 г	0,45 г
0,5	$\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$		0,1 г	0,11 г	0,5 г	0,45 г
0,7	$\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$		0,15 г	0,06 г	0,5 г	0,45 г
0,9	$\text{Zn}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$		0,2 г	0,022 г	0,5 г	0,45 г

X	Состав	Цвет	$m((\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	$m((\text{NH}_4)_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	$m(\text{NaHCO}_3)$
0,3	$\text{Zn}(\text{Al}_{0,7}\text{Cr}_{0,3})_2\text{O}_4$		0,71 г	1 г	1,58 г	2,01 г
0,4	$\text{Zn}(\text{Al}_{0,6}\text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_4$		0,95 г	1 г	1,35 г	2,01 г
0,5	$\text{Zn}(\text{Al}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})_2\text{O}_4$		1,19 г	1 г	1,13 г	2,01 г
0,6	$\text{Zn}(\text{Al}_{0,4}\text{Cr}_{0,6})_2\text{O}_4$		1,43 г	1 г	0,9 г	2,01 г
0,7	$\text{Zn}(\text{Al}_{0,3}\text{Cr}_{0,7})_2\text{O}_4$		1,67 г	1 г	0,67 г	2,01 г
0,8	$\text{Zn}(\text{Al}_{0,2}\text{Cr}_{0,8})_2\text{O}_4$		1,9 г	1 г	0,45 г	2,01 г

Сплавление



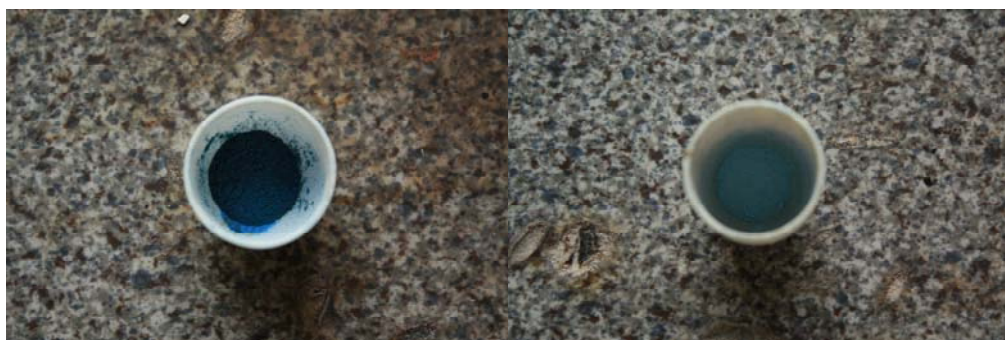
Метод сплавления использовался более масштабно. Рассчитанное количество прекурсоров смешали в ступке и хорошо перетерли. Обжигали на газовой горелке в форфоровом тигле. В

процессе отжига выделялся белый дым, очевидно смесь газов SO_2 , NH_3 и O_2 . Такое прокаливание происходит в собственной кристаллизационной воде, что приводит к образованию пузыря на поверхности расплава. Обжиг производился пока не прекратился выделяться дым. Далее в алундовом тигле смесь прокаливали на воздуходувной горелке.

Прокаливание происходит в кипящем слое, при этом смесь раскаляется докрасна. Полученные смеси повторно перетирали и отжигали в печи при температуре 900°C . Для шпинели состава $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{Co}_x\text{O}_4$ обжиг образцов на 1200°C проводился в случае, если образец внешне не был однофазным (присутствовали вкрапления другого цвета), а для $\text{Zn}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ часть образца, отправлялась на анализ, а часть на дальнейший отжиг



X	Состав	Цвет	$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	$m((\text{NH}_4)_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$
0,1	$\text{Zn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$		0,02 г	0,2 г	0,5 г
0,3	$\text{Zn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Al}_2\text{O}_4$		0,65 г	0,15 г	0,5 г
0,5	$\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$		0,1 г	0,11 г	0,5 г
0,7	$\text{Zn}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$		0,15 г	0,06 г	0,5 г
0,9	$\text{Zn}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$		0,2 г	0,02 г	0,5 г

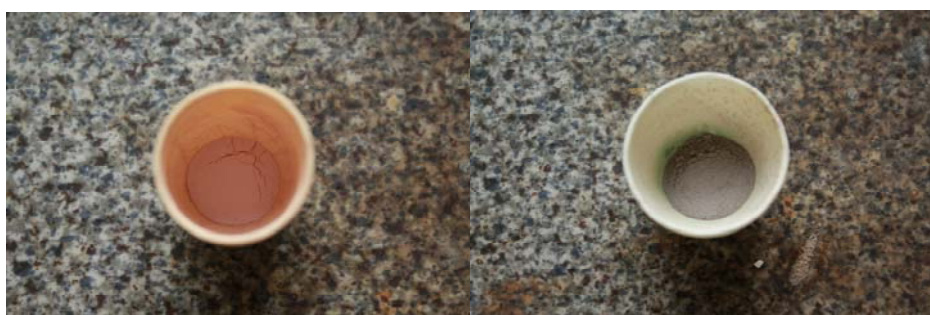


X = 0,7

X = 0,1

X	Состав	цвет	$m((\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	$m((\text{NH}_4)_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$
0,25	$\text{Zn}(\text{Al}_{0,75}\text{Cr}_{0,25})\text{O}_4$	900	0,89 г	1 г	1,69 г
		1200			
0,3	$\text{Zn}(\text{Al}_{0,7}\text{Cr}_{0,3})_2\text{O}_4$	900	0,71 г	1 г	1,58 г
		1200			
0,35	$\text{Zn}(\text{Al}_{0,65}\text{Cr}_{0,35})_2\text{O}_4$	900	0,83 г	1 г	1,45 г
		1200			
0,4	$\text{Zn}(\text{Al}_{0,6}\text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_4$	900	0,95 г	1 г	1,35 г

		1000			
		1100			
		1200			
0,45	Zn(Al _{0,55} Cr _{0,45}) ₂ O ₄	900	1,07 г	1 г	1,24 г
		1200			
0,5	Zn(Al _{0,5} Cr _{0,5}) ₂ O ₄	900	1,19 г	1 г	1,13 г
		1000			
		1100			
		1200			
		1200			
0,6	Zn(Al _{0,4} Cr _{0,6}) ₂ O ₄	900	1,43 г	1 г	0,9 г
		1000			
		1100			
		1200			
0,65	Zn(Al _{0,35} Cr _{0,65}) ₂ O ₄	900	1,55 г	1 г	0,79 г
		1200			
0,7	Zn(Al _{0,3} Cr _{0,7}) ₂ O ₄	900	1,67 г	1 г	0,67 г
		1200			
0,75	Zn(Al _{0,25} Cr _{0,75}) ₂ O ₄	900	1,79 г	1 г	0,56 г
		1200			
0,8	Zn(Al _{0,2} Cr _{0,8}) ₂ O ₄	900	1,9 г	1 г	0,45 г
		1200			



X = 0,5

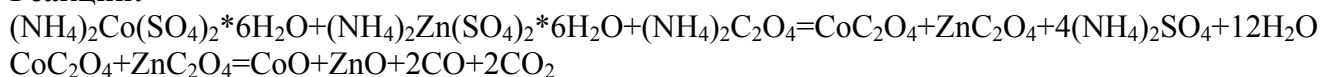
X = 0,8

Соосаждение оксалатов

Соосаждение оксалатов проводилось для составов $(Zn_{(1-x)}Co_x)_2O_4$

Метод заключается в получении малорастворимых оксалатов цинка и кобальта с последующим прокаливанием с целью удаления CO и CO₂, при этом образуется оксид состава $(Zn_{1-x}Co_x)_2O_4$. При температуре немногим меньше 100°C были приготовлены следующие растворы: смесь цинкаммонийных и кобальтаммонийных шенитов, растворенных в дистиллированной воде, раствор оксалата аммония.

Реакции:



К горячему раствору при постоянном перемешивании добавили раствор смеси шенитов, при этом выпал осадок, содержащий оксалаты магния и кобальта. Полученный раствор охладили на водяной бане. После выпадения осадка смесь отфильтровали с помощью вакуумного насоса и высушили. Далее смесь перетерли в фарфоровой ступке, и прокалили на газовой горелке.

X	Состав	Цвет	$M((NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)$	$M((NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)$	$M((NH_4)_2C_2O_4)$ (с учетом двукратного избытка)
0,01	$(Zn_{0,99}Co_{0,01})_2O_4$		0,03 г	3г	1,87 г
0,03	$(Zn_{0,97}Co_{0,03})_2O_4$		0,09 г	3 г	1,92 г
0,05	$(Zn_{0,95}Co_{0,05})_2O_4$		0,15 г	3 г	1,63 г
0,3	$(Zn_{0,7}Co_{0,3})_2O_4$		1,27 г	3 г	2,63 г
0,5	$(Zn_{0,5}Co_{0,5})_2O_4$		2,95 г	3 г	3,7 г
0,7	$(Zn_{0,3}Co_{0,7})_2O_4$		3,44	3 г	6,18 г

Обсуждение результатов

Мы синтезировали образцы составов $Zn_{1-x}Al_2Co_xO_4$, $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$ и $Zn_{1-x}Co_xO_4$ тремя способами

В случае с образцами состава $Zn_{1-x}Al_2Co_xO_4$ по плавному изменению окраски, в зависимости от процентного содержания Co (цвет становится более интенсивным по мере увеличения концентрации), можно заключить, что система $ZnO-CoO-Al_2O_3$ образует непрерывный ряд твердых растворов. В системе $ZnO-CoO$ зеленый цвет присутствует при содержании кобальта менее 5 мольных процентов, и также его интенсивность увеличивается с ростом процентного содержания кобальта.

На примере $Zn_{1-x}Al_2Co_xO_4$ также можно сказать, что метод химической гомогенизации лучше, чем метод сплавления двойных солей, так как в случае гидрокарбонатного соосаждения цвет образцов получился более ярким и насыщенным, по сравнению со спеканием.

Для анализа образцов системы $ZnO-Cr_2O_3-Al_2O_3$ был использован метод РФА и посчитан параметр кристаллической решетки.

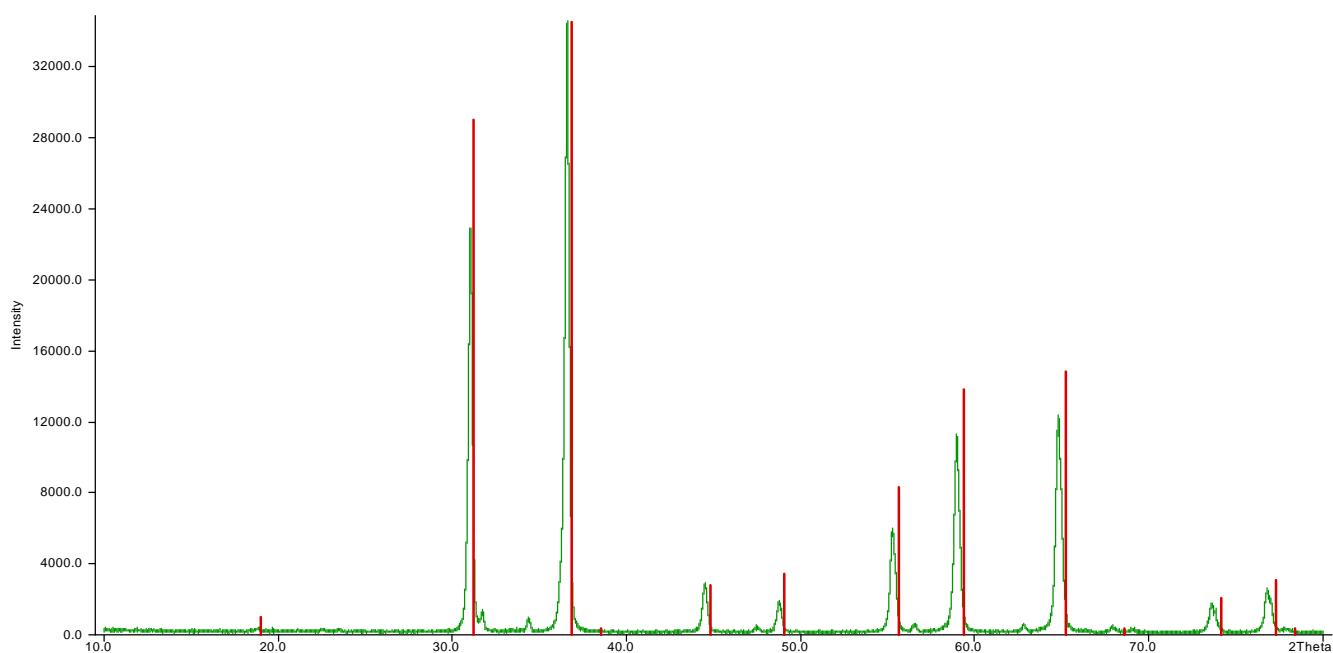


Рисунок 1 Данные рентгенофазового анализа для образца $Zn(Al_{0,85}Cr_{0,15})_2O_4$ отожженного при 1200 градусах

Положение пиков практически совпадает с эталонными $ZnAl_2O_4$, существенные отклонения присутствуют только на больших углах. По отсутствию расщепления пиков можно судить о том, что образец является однофазным.

Здесь сиреневым показаны эталонные пики для $ZnAl_2O_4$, а красным для $ZnCr_2O_4$ и видно, что параметры нашего образца являются промежуточными между этими крайними составами.

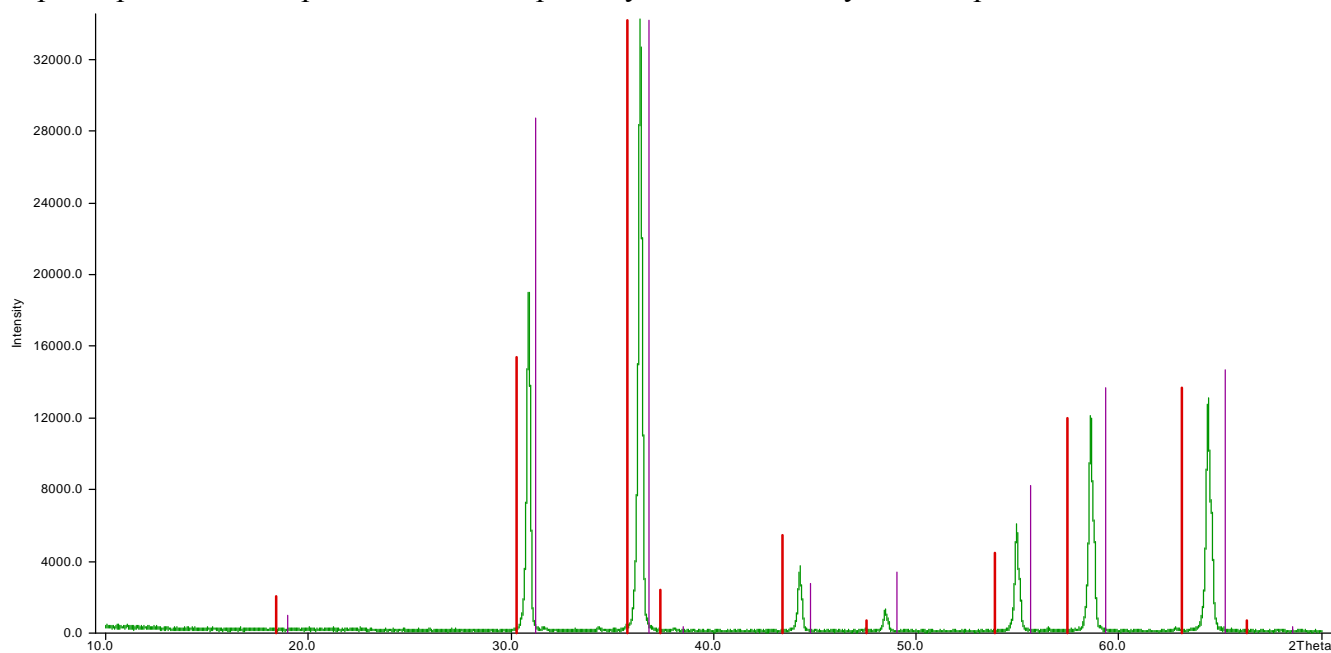


Рисунок 2 Данные рентгенофазового анализа для образца $Zn(Al_{0,6}Cr_{0,4})_2O_4$ отожженного при 1200 градусах.

Параметры кристаллической решетки $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$

Отжиг 900⁰С

формула	$Zn(Al_{0,7}Cr_{0,3})_2O_4$	$Zn(Al_{0,6}Cr_{0,4})_2O_4$	$Zn(Al_{0,35}Cr_{0,65})_2O_4$
a, А	8,18(2)	8,172(8)	8,26(1)

Отжиг 1200⁰С

формула	$Zn(Al_{0,85}Cr_{0,15})_2O_4$	$Zn(Al_{0,5}Cr_{0,5})_2O_4$	$Zn(Al_{0,1}Cr_{0,9})_2O_4$
a, А	8,12(1)	8,21(4)	8,25(1)

На Рис. 3 приведена зависимость параметров решетки от содержания хрома. Данные для $ZnAl_2O_4$ и $ZnCr_2O_4$ взяты из литературы.

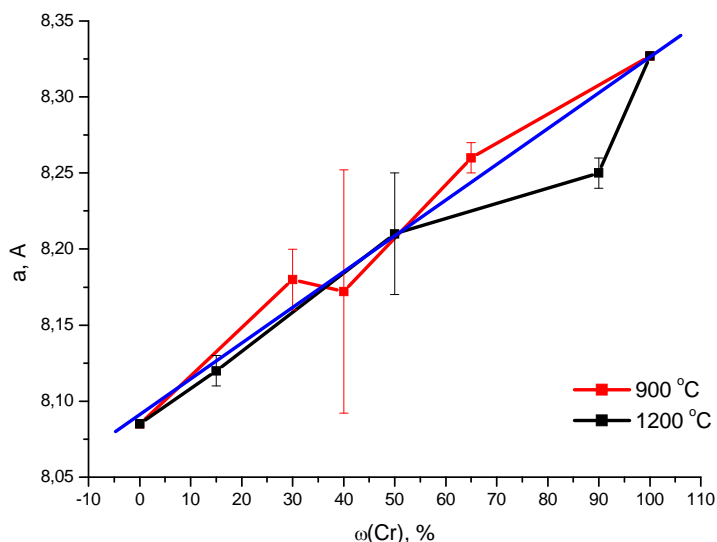


Рисунок 3 Зависимость параметров ячейки твердых растворов от содержания хрома

Линейная интерполяция показывает, что при обеих температурах зависимость одинаковая. Наличие плато, отвечающего смеси твердых растворов, обнаружено не было из-за низкого качества съемки и недостаточного количества данных.

При этом анализ образцов показал, что все они, по-видимому, однофазны, пики смещаются относительно эталонного ($ZnAl_2O_4$) значительно на больших углах, что связано с присутствием иона хрома и увеличением размера кристаллической решетки. Для образца $x=0,4$ отожженного при 1200⁰С пики находятся практически посередине между эталонными для хромата и алюмината цинка.

Параметр решетки, по мере увеличения концентрации хрома увеличивается, что свидетельствует о том, что хром, радиус которого больше заменяет алюминий, в октаэдрическое положение.

Было разбито 2 фарфоровых тигля

1 химический стакан 200 мл

Вывод

В результате проделанной нами работы было получено:

Методом сплавления – 5 образцов цинк-кобальтовой шпинели, 30 образцов цинк-хромовой шпинели.

Методом соосаждения – 5 образцов цинк-кобальтовой шпинели, 6 образцов цинк-хромовой шпинели.

Методом оксалатного соосаждения – 6 образцов римановой зелени.

Мы проследили зависимость цвета образцов от содержания в них иона-заместителя.

Для каждой структуры $(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Al}_2\text{O}_4$ и $\text{Zn}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ были получены твёрдые растворы, некоторые из которых были исследованы методом рентгенофазового анализа. Был подсчитан параметр кристаллической решётки.

Рекомендации

Метод сплавления оксидов, который был использован нами более масштабно, чем остальные методы, хуже метода химической гомогенизации (гидрокарбонатного соосаждения), что можно увидеть по полученным образцам.

Шпинель, полученная методом химической гомогенизации имеет более интенсивную окраску и лучше гомогенизирована, однако этот метод требует много времени

Необходимо синтезировать образцы с меньшим шагом по процентному содержанию хрома и желательнее поводить РФА с меньшей скоростью съёмки для того, чтобы можно было определить характер пиков и проследить наличие или отсутствие расщепления. Своевременно, т.е. по мере готовности образцов, отдавать их на РФА, чтобы к моменту написания отчета имелось достаточное количество снимков, особенно в случае определения границы твердых растворов.

Благодарности

Выражаем благодарность всем сотрудникам практикума, преподавателям, в особенности Жирову А.И. за неоценимую помощь в проведении синтеза шпинелей, Гаршеву А.В. за съёмку рентгенофазового анализа и разъяснение смысла этих загадочных кривых, Уточниковой В.В. за помощь в обработке результатов РФА, Брылёву О.А. и Кореневу Ю.М. за ценные советы в ходе проведения синтезов.

Используемая литература.

Практикум по неорганической химии: Учеб. Пособие для студ. высш. учеб. заведений/В.А.Алешин, К.М.Дунаева, А.И.Жиров др.; Под ред.

Ю.Д.Третьякова – М.: Издательский центр «Академия», 2004.

Общая и неорганическая химия/Н.С.Ахметов – М.; Издательство «Высшая школа», 2003.

Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия, Т.2. М.: Мир, Москва, 1969.

Справочник химика. Т. 3. М.: Химия, 1965.

А.И.Баранов, П.С.Бердоносков, Д.О.Чаркин. Начала химического эксперимента: методическая разработка к практикуму.