

Московский Государственный Университет имени Ломоносова

Факультет Наук о Материалах

Отчет по десятинедельному практикуму

Тема: Синтез и свойства шпинелей состава $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ и

$\text{Zn}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ и ринмановой зелени

Выполнили:

Езепов Илья

Шекунова Таисия

Научные руководители:

Колесник И.В.

Жиров А.И.

Брылев О.А.

Гаршев А.В.

Москва, 2010

Содержание

1. Введение, Литературный обзор.....	3
2. Цели.....	5
3. Экспериментальная часть.....	6
3.1. Прекурсоры.....	6
3.2. Шпинели и ринманова зелень.....	7
4. Результаты и обсуждение	9
5. Рекомендации, благодарности.....	13
6. Использованная литература.....	14

Введение

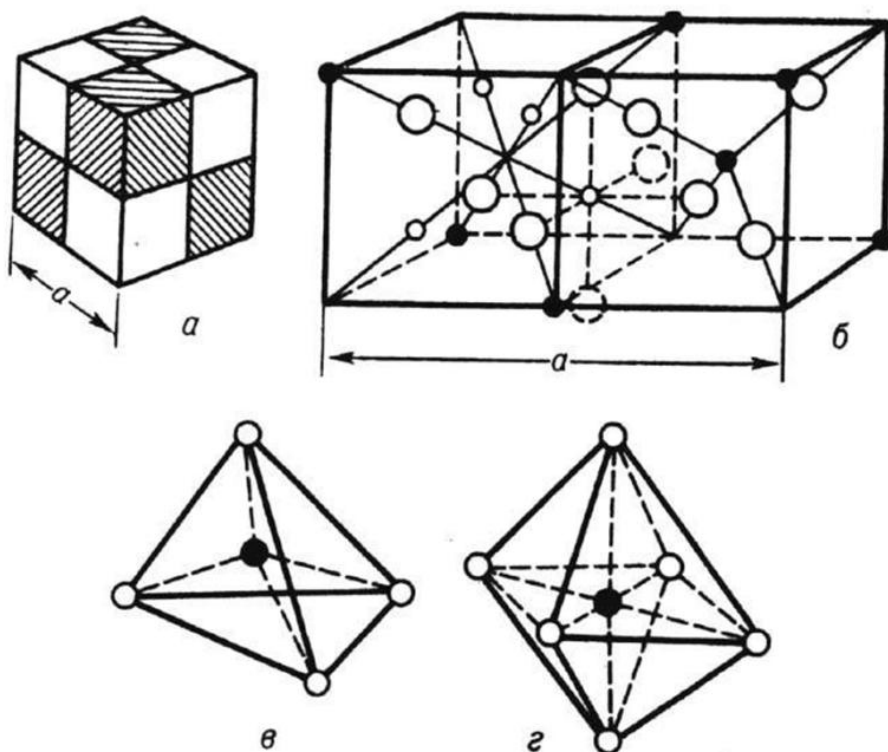
Шпинель — минерал подкласса сложных окислов — один из самых удивительных и великолепных минералов на Земле. Так корону императрицы Екатерины II венчает шпинель весом в 400 карат, а королеве Виктории был подарен камень весом в 352 карата. В очень большом количестве самых престижных музеев мира (музей истории Нью-Йорка, Лувр, Британский музей естественной истории, коллекция Смитсоновского института) хранятся минералы — представители этого класса, что говорит о большой ценности этого минерала.



В Европе шпинель известна с начала 13 века. Знаменитый итальянский путешественник Марко Поло, посетив высокогорные копи Балас на Памире, собирал там розовую бадахшанскую шпинель, которая по своим размерам, как правило, превосходит рубины.

Что интересно, по некоторым данным шпинель была найдена и на Луне, где в одном из бассейнов было обнаружено это пятно, спектр которого недвусмысленно говорит о присутствии больших количеств шпинели, богатой магнием.

Кристаллы шпинели общего состава AB_2O_4 (где A – Mg(II), Fe(II), Zn(II), Mn(II), Be(II), Co(II), Ni(II); B – Al(III), Fe(III), Cr(III), Mn(III)) обладают рядом схожих свойств. Большинство из них кристаллизуется в кубической сингонии и образуют кристаллы октаэдрического габитуса.



Все шпинели – твердые растворы с сильно проявленным изоморфизмом катионов. В зависимости от преобладания трехзарядного катиона выделяют:

- Аллюмишпинели
 - шпинель MgAl_2O_4
 - герцинит FeAl_2O_4
 - галаксит $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{Al}_2\text{O}_4$
 - ганит ZnFe_2O_4
- Ферришпинели
 - магнезиоферрит MgFe_2O_4
 - магнетит, якобит MnFe_2O_4
 - франклинит ZnFe_2O_4
- Ванадиошпинели
 - кульсонит FeV_2O_4

Простейшие физические свойства:

Плотность – 3.6 – 4 г/см³;

Твердость – 8(по Моссу);

Блеск – от блестящего до матового;

Оптические свойства – Изотропен;

Цели

Основные задачи нашей работы состояли в следующем:

- ✓ Освоить общие методики синтеза твердых растворов;
- ✓ Сравнить различные методики синтеза (оксалатное соосаждение, спекание);
- ✓ Исследовать вещества с помощью РФА, научиться обрабатывать результаты;
- ✓ Исследовать вещества с помощью УФ-спекторскопии, научиться обрабатывать результаты;

Экспериментальная часть

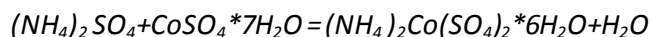
Синтез прекурсоров

Необходимые прекурсоры для последующего синтеза – шениты цинка и кобальта, хромоаммонийные квасцы.

1. Шениты

Общая схема синтеза – сливание горячих насыщенных растворов сульфатов аммония и металла, с последующим извлечением выпавшего продукта.

Далее – на примере кобальта:



Табличные данные (растворимости в г/100г H₂O):

t°С	(NH ₄) ₂ SO ₄	t°С	CoSO ₄
30	78.1	40	48.8
40	81.2	44	60
50	84.3	50	51

Теоретическое количество продукта определялось максимально возможным расходом в процессе последующей работы плюс примерно 50-100%.

Теоретические расчеты показали, что для получения 30г шенита кобальта необходимо: сульфата кобальта(безводного) – 12г, сульфата аммония – 10г, сульфата кобальта(семиводного) – 21.4г.

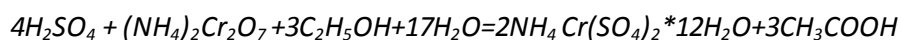
Для определения необходимого для растворения веществ объема воды необходимо учитывать, что при растворении моля сульфата кобальта выделит 7 молей воды.

Ход эксперимента:

Приготавливались горячие насыщенные растворы сульфатов аммония и кобальта, затем сливались и оставлялись охлаждаться при комнатной температуре. *Для лучшего роста кристаллов желательно «помогать» кристаллизации потиранием стенки стакана стеклянной палочкой.* После, полученный осадок отделялся вакуумным фильтрованием на стеклянном фильтре, и высушен до постоянства массы. В результате получился порошок нежно-розового цвета.

2. Квасцы

Общая схема – окисление этилового спирта в насыщенном растворе дихромата аммония в кислой среде, по реакции:



Необходимые данные:

ρ (CH₃COH)=0.8 г/ см³

ρ (H₂SO₄(к))=1.84 г/ см³

Растворимость дихромата аммония при комнатной температуре – 35.6г (на 100г воды).

Ход эксперимента:

В 50 мл дистиллированной воды растворить дихромат аммония(если растворится не полностью – не страшно, добавление серной кислоты разогреет раствор). К смеси добавить полуторный избыток концентрированной серной кислоты и в охлаждаемый раствор(в кристаллизаторе) по каплям добавлять двукратный избыток спирта при интенсивном перемешивании. *(Проводить очень аккуратно. Реакция идет бурно, возможно выплескивание)*. На следующий день в стакане выпали кристаллы, которые были отфильтрованы на стеклянном фильтре, и для осушения промыты спиртом.

Синтез шпинелей и ринмановой зелени

В нашей работе использовались две методики получения веществ – спекание солей, и оксольное соосаждение. Суть первого – спекание смеси солей (шенитов для Zn и Co, и квасцов для Al и Cr), взятых в стехиометрическом отношении, сначала на обычной газовой горелке, затем на кислородной, и наконец, в печи при температуре 900С. Второго – соосаждение оксалатов металлов с последующим прокаливанием.

Спекание смеси шенитов и квасцов

Так как все синтезы схожи между собой, то опишем общую методику. Сначала необходимо взять прекурсоры в стехиометрических количествах и прокалить на газовой горелке *(под тягой!)* при этом будет наблюдаться плавление и «кипение» раствора. По потере массы возможно судить об том или ином пути реакции. Можно судить, что на первом прокаливании – отделяется кристаллизованная вода и частично аммиак, оксиды серы(IV) и (VI). Второе прокаливании необходимо для окончательного удаления газов, чтобы те не выделялись при обжиге в печи. И наконец, при 900С происходит спекание оксидов с образованием твердых растворов.

Формальные реакции получения шпинелей стало быть таковы:

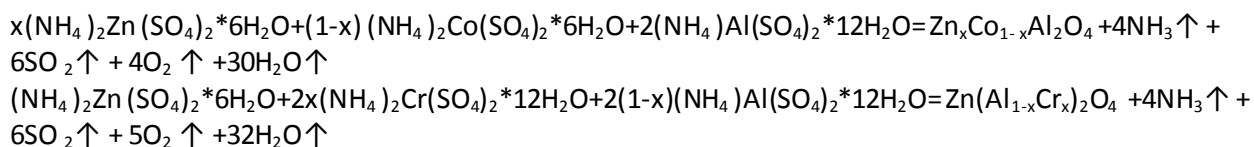


Таблица выхода веществ и цветов:

X	$m_{\text{теор}}(\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4)$	$m_{\text{прак}}(\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4)$	$\eta(\%)$	Цвет
0.6	1	0.94	94	
0.65	1	0.93	93	
0.7	0.5	0.46	92	
0.75	0.5	0.47	94	
0.8	0.5	0.48	96	

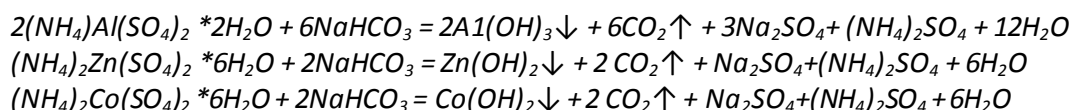
Синтез второй шпинели полностью аналогичен, поэтому приведем лишь получившиеся выходы:

X	m _{теор} Zn(Al _{1-x} Cr _x) ₂ O ₄	m _{прак} Zn(Al _{1-x} Cr _x) ₂ O ₄	η(%)	Цвет
0.6	0.5	0.37	74	
0.65	0.5	0.45	90	
0.7	0.5	0.38	76	
0.75	0.5	0.38	76	
0.8	0.5	0.38	76	

Гидрокарбонатное соосаждение

Цинк-кобальт-алюминиевая шинель так же была получена методом гидрокарбонатного соосаждения. Для этого рассчитанные растворы шенитов и квасцов смешали с горячим раствором гидрокарбоната натрия. Выпавший осадок отделили, несколько раз промыли горячей водой для удаления сульфатов (проверяли ионом бария). Конечный осадок отфильтровали и прокалили в печи.

Уравнения реакций:

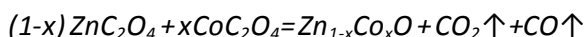


Оксалатное соосаждение

Для получения ринмановой зелени применялся альтернативный метод – соосаждение оксалатов цинка и кобальта.

Рассчитанные количества шенитов цинка и кобальта растворялись в воде, к которому приливался концентрированный раствор оксалата аммония. Выпавшие оксалаты отфильтровывались на бумажном фильтре, сушались при 80С, прокаливались на газовой горелке и спекались при 900С.

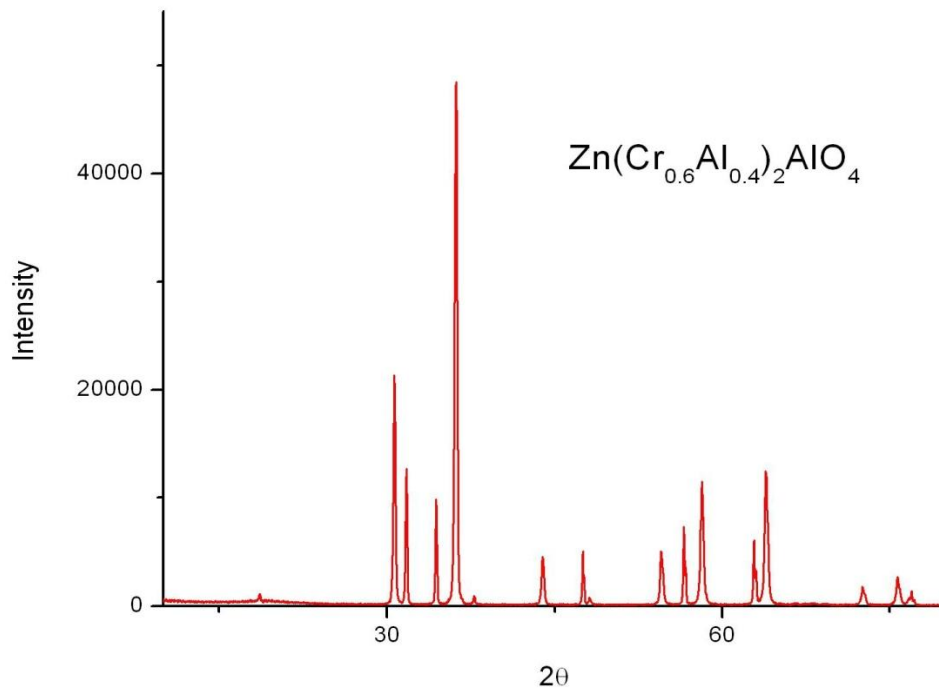
Реакции осаждения и прокаливания:



Отдельной подзадачей стал выбор условия синтеза. А именно – использовать горячие или холодные растворы, и приливать оксалаты в шениты или наоборот. Пробирочные опыты показали – что самая лучшая, насыщенная кристаллизация происходит при сливании горячих растворов и приливании шенитов к оксалатам.

Результаты и Обсуждение

Для выяснения кристаллической структуры образцов использовался рентгенофазовый анализ.

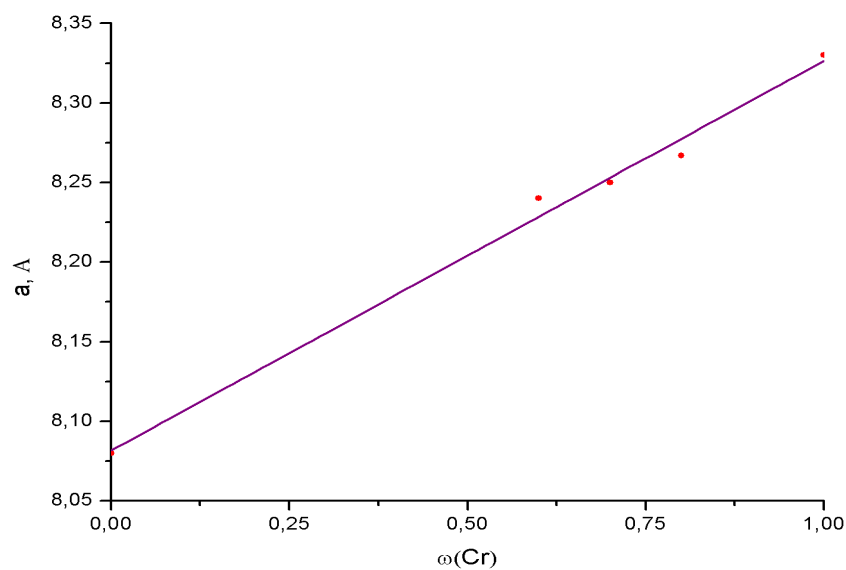


Как видно, на дифрактограмме все пики четкие, следовательно, отсутствуют аморфности. Кроме того все пики лежат между пиками чистой ZnAl_2O_4 и ZnCr_2O_4 . Что говорит о том, что параметры нашего образца лежат между этими двумя чистыми шпинелями.

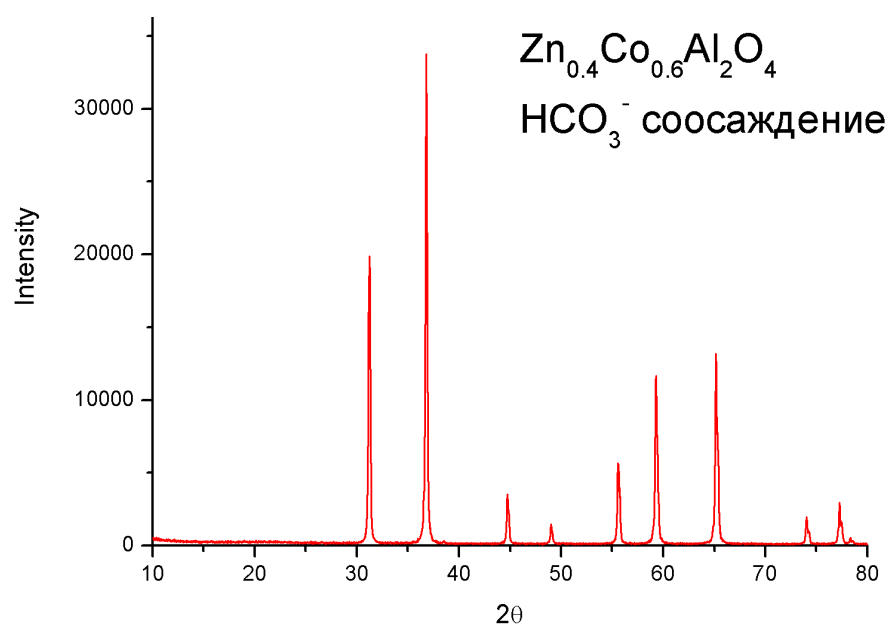
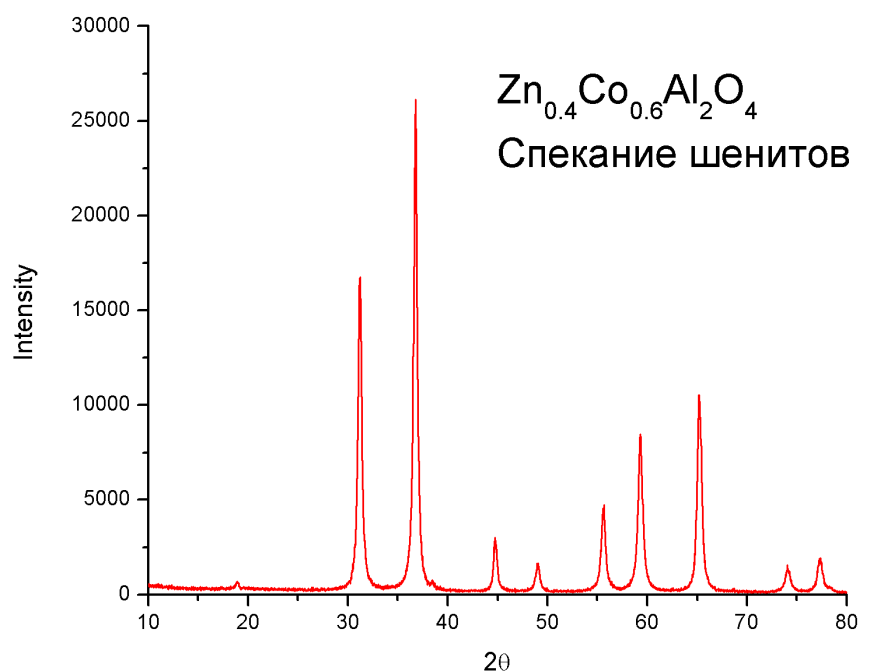
Так же из полученных данных был рассчитаны параметры решетки:

Содержание хрома	0*	0.6	0.7	0.8	1*
a, Å	8.08	8.27(4)	8.25(2)	8.267(3)	8.33

*-литературные данные

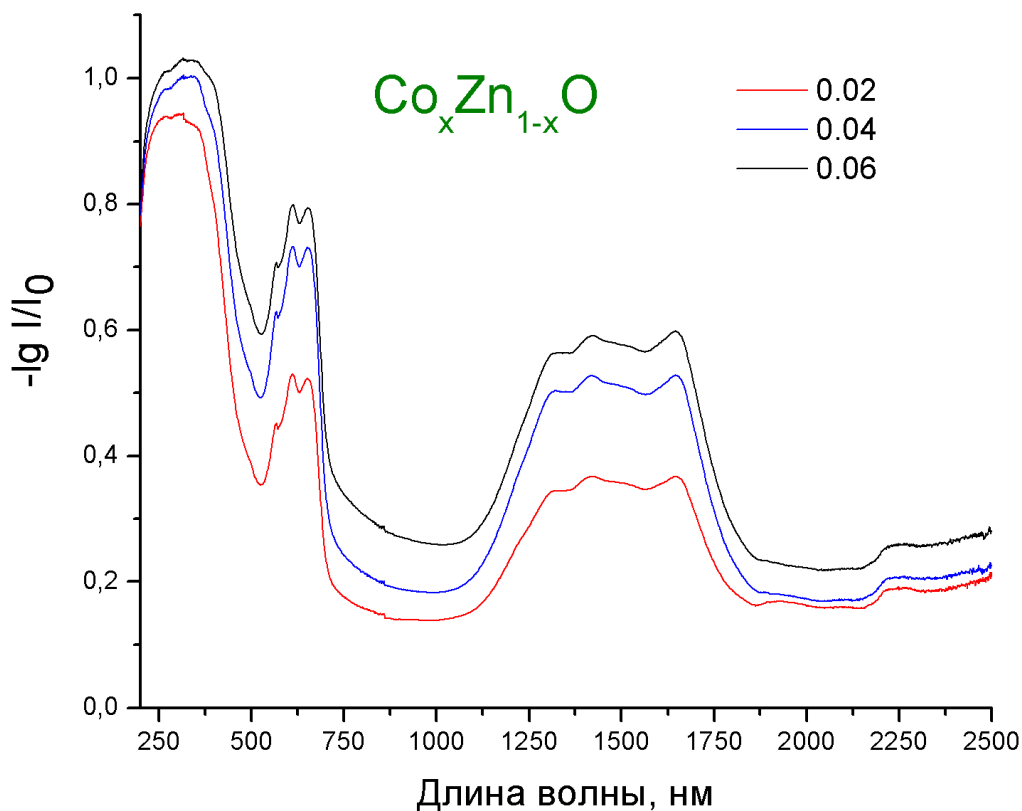


Анализ данных $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ так же использовался РФА, но здесь основной упор сделан на сравнение двух методик синтеза:



Как видно, принципиальной разницы (неодинаковых пиков) нету, следовательно обе методики приводят к хорошему веществу (все пики соответствуют карточке из PDF). Можно заметить что спекание шенитов дало более широкие пики, следовательно, ОКР меньше. Действительно, оценочный расчет по формуле Дебая-Шеррера для самого интенсивного пика дает 52 нм, а по второй дифрактограмме около 82.6 нм.

Ринманова зелень исследовалась при помощи УФ-спектроскопии.

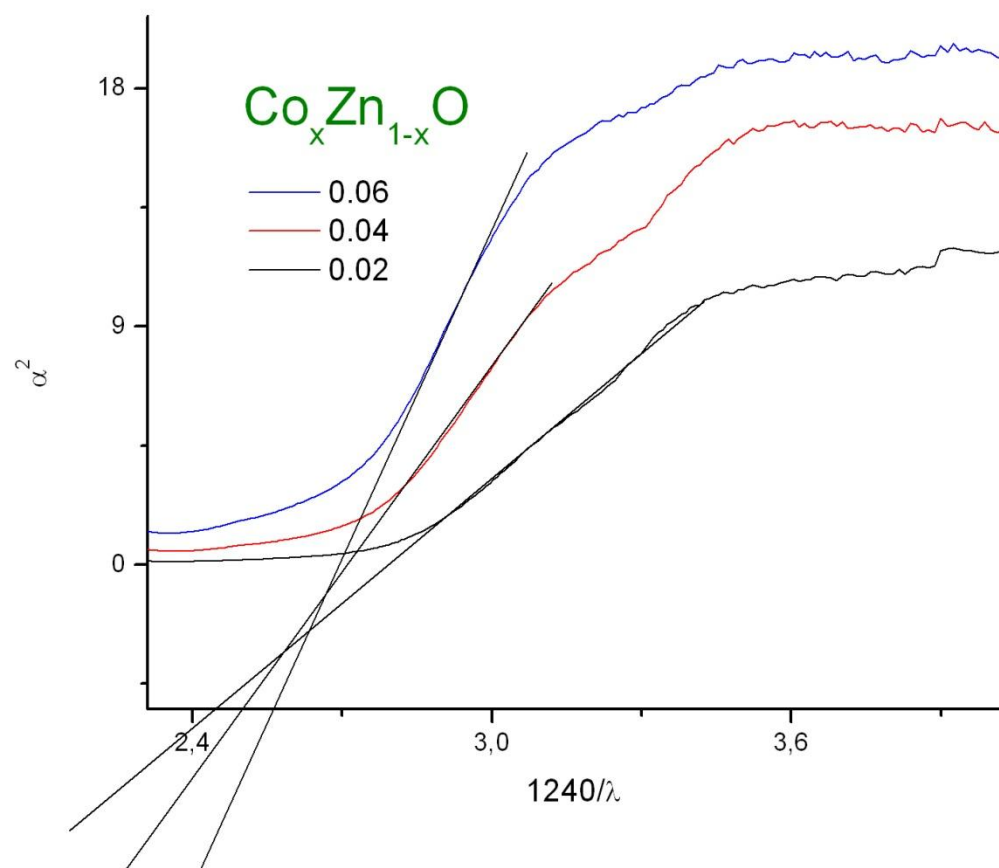


На это графике явно видны следующие «особые» места: две группы из трех и четырех пиков в районе 500-750 и 1250-1750 нм соответственно. Эти скачки соответствуют началу поглощения фотонов с определенной длиной волны, т.е. в веществе есть определенные энергетические переходы. Это d-переходы в атоме Co. Наличие нескольких пиков в каждой группе – расщепление одного энергетического перехода. Они соответствуют энергиям примерно 0.83 эВ и 2 эВ. Вторым характерным местом на графике является спад поглощения в районе 300-800 нм. Этот спад соответствует существованию запрещенной зоны, а ее ширину мы сможем узнать с помощью формулы Кубелки-Мунка и построению графика в других осях. Ниже приведены графики в перестроенных координатах.

Получаем значение ширины запрещенной зоны:

Степень допирования, %	0*	2	4	6
Ширина запрещенной зоны, эВ	3.3	2.66	2.70	2.78

*-литературное значение



Рекомендации и благодарности

Для следующих первокурсников ФНМ, которые будут выполнять работу на схожую тему хотелось бы порекомендовать и посоветовать следующее:

- Более подробно сравнить методики синтеза шпинелей
- Определить наилучшую температуру спекания для синтезов
- Сделать плотную серию синтезов ринмановой зелени (с шагом 1%) и посмотреть зависимость следующих параметров от степени замещения: цвет, ширина запрещенной зоны, параметры кристаллической решетки.
- Проводить все синтезы аккуратно, избегая боя посуды (следует сказать, что нами был безвозвратно испорчен всего один аллундовый тигель, когда в печи в нем расплавилась и очень прочно закристаллизовалась шпинель).

Благодарности:

Ирина Валерьевна Колесник – за съемку и помощь в обработке данных УФ-спектроскопии;

Гаршев Алексей Викторович – за съемку и помощь в обработке данных РФА;

Брылев Олег Александрович – за постоянную готовность помочь советом касательно синтеза;

Жиров Александр Иванович – за множество наставлений в выборе правильного пути работы;

Использованная 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.
- Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия, М.: Мир, Москва, 1969.
- Общая и неорганическая химия/Н.С.Ахметов – М.; Издательство «Высшая школа», 2003.
- Справочник химика. Т. 3. М.: Химия, 1965
- Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. Пер. с англ./Под ред. Б.Д. Степина, Р.А. Лидина. – М.: Химия, 1987.