

Московский Государственный Университет
имени М.В. Ломоносова

Факультет Наук О Материалах

Отчет по десятинедельному практикуму:

Синтез и исследование шпинелей состава

$Mg_xCo_{1-x}Al_2O_4$ и смешанного оксида $Mg_{1-x}Co_xO$

Выполнили: студенты 1-го курса

Подвысоцкий Александр

Шароваров Дмитрий

Руководители:

Жиров А.И.

Брылёв О.А.

Гаршев А.В.

Колесник И.В.

Москва 2010

Оглавление

1.	Введение
3	
2. Обзор литературы	4
2.1. Общие сведения о шпинелях	4
3. Исследовательская часть	6
3.1 Получение прекурсоров	6
3.1.1 Синтез магний-аммониевого шенита	6
3.1.2 Синтез кобальт-аммониевого шенита	8
3.2 Получение шпинелей состава $Mg_xCo_{1-x}Al_2O_4$	9
3.2.1 Получение методом гомогенизации путём сплавления двойных солей	9
3.2.2 Получение методом гомогенизации путем гидрокарбонатного соосаждения	11
3.3 Синтез смешанного оксида $Mg_{1-x}Co_xO$ методом оксалатного соосаждения	13
4.	Рентгенофазовый анализ
14	
4.1 $Mg_xCo_{1-x}Al_2O_4$	15
Приложение	15
Список литературы	18

1. Введение

Цели нашей работы заключается в следующем:

1. Синтезировать шпинели различного состава.
2. Исследовать строение и свойства полученных образцов.

Для достижения поставленных целей мы опирались на следующие задачи:

1. Изучить химический состав шпинелей их кристаллическую структуру.
2. Синтезировать благородную шпинель с частичным замещением атомов магния на атомы кобальта, а также получить смешанные оксиды магния и кобальта.
3. Исследовать зависимость окраски полученных образцов от процентного содержания в них атомов кобальта.
4. Выбрать наиболее подходящий и удобный метод синтеза данных соединений.
5. Исследовать полученные соединения методом рентгенофазного анализа.
6. Приобрести необходимые навыки лабораторной работы.

2. Обзор литературы

2.1. Общие сведения о шпинелях

Шпинели являются представителями класса ионных кристаллов. При этом соединения такого типа имеют общую формулу MM'_2X_4 , где $X = O^{2-}$ и S^{2-} . Шпинели подразделяются на три типа, каждый из которых отвечает определенной комбинации зарядов катионов: $M^{2+}-M'^{3+}$ (А-тип), $M^{4+}-M'^{2+}$ (В-тип) и $M^{6+}-M'^{+}$ (С-тип).

Катионы и анионы, образующие ионные структуры типа шпинели

Тип	Ион(заряд)	M	M'	X
A	$M^{II}M'^{III}$	Mg, Ca, Zn, Cd, Hg, Sn, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu	Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh	O, S, Te, Se
B	$M^{IV}M'^{II}$	Ge, Sn, Pb, Ti, V, Mo	Mg, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Cu	O, S
C	$M^{VI}M'^{I}$	Mo, W	Li, Na, Ag	O

Если анионы в структуре данного ионного соединения образуют плотнейшую кубическую упаковку, в которой анионы M занимают 1/8 всех тетраэдрических пустот, а катионы типа M' - 1/2 всех октаэдрических пустот анионной ПУ, то такие шпинели называют нормальными. В случае соединения типа $M'[MM']X_4$, в которых половина катионов M' занимает 1/8 всех тетраэдрических пустот, а другая половина катионов M' и все катионы

М- $\frac{1}{2}$ всех октаэдрических пустот, называют обращенными шпинелями. Помимо нормальных и обращенных шпинелей существуют смешанные, занимающие промежуточное положение. Чтобы определить к какому виду шпинелей относится данный образец, можно воспользоваться ТКП(теорией кристаллического поля). В основе расчета лежит определение энергия предпочтения иона к октаэдрическому окружению(разности энергии стабилизации кристаллическим полем(ЭСКП) в октаэдре и тетраэдре для данного иона).

Электронная конфигурация различных ионов в поле лигандов при октаэдрическом и тетраэдрическом окружении

Число 3-d электронов	Ионы	Окта-узел	Тетра-узел	Предпочтение к окта-узлу в Δ_0
0	Ca^{2+} Ti^{4+}	$(t_{2g})^0 (e_g)^0$	$(e)^0 (t_2)^0$	0
1	Ti^{3+}	$(t_{2g})^1 (e_g)^0$	$(e)^1 (t_2)^0$	0,1
2	V^{3+}	$(t_{2g})^2 (e_g)^0$	$(e)^2 (t_2)^0$	0,2
3	Cr^{3+}	$(t_{2g})^3 (e_g)^0$	$(e)^3 (t_2)^0$	0,8
4	Mn^{3+} Cr^{2+}	$(t_{2g})^3 (e_g)^1$	$(e)^2 (t_2)^2$	0,4
5	Mn^{2+} Fe^{3+}	$(t_{2g})^3 (e_g)^2$	$(e)^2 (t_2)^3$	0
6	Fe^{2+} Co^{3+}	$(t_{2g})^4 (e_g)^2$	$(e)^3 (t_2)^3$	0,1
7	Co^{2+}	$(t_{2g})^5 (e_g)^2$	$(e)^4 (t_2)^3$	0,2
8	Ni^{2+}	$(t_{2g})^6 (e_g)^2$	$(e)^4 (t_2)^4$	0,8
9	Cu^{2+}	$(t_{2g})^6 (e_g)^3$	$(e)^4 (t_2)^5$	0,4
10	Zn^{2+} Ga^{3+}	$(t_{2g})^6 (e_g)^4$	$(e)^4 (t_2)^6$	0

3.Исследовательская часть

Для того чтобы выполнить цели нашей работы, мы придерживались следующего плана:

1. Получение прекурсоров.
2. Синтез шпинелей состава $Mg_xCo_{1-x}Al_2O_4$
 - 2.1 С использованием метода гомогенизации путём сплавления двойных солей.
 - 2.2 С использованием метода гидрокарбонатного соосаждения гидроксидов.
3. Получение смешанного оксида $Mg_{1-x}Co_xO$ с использованием метода оксалатного соосаждения.
4. Рентгенофазовый анализ.
5. Вывод.

3.1 Получение прекурсоров

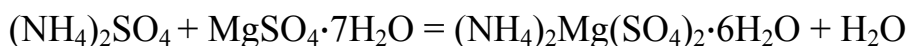
Мы синтезировали следующие прекурсоры, с помощью которых получали нужные нам образцы:

1. Магний-аммониевый шенит $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.
2. Кобальт-аммониевый шенит $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.
3. Алюмоаммонийные квасцы $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

Так как алюмоаммонийные квасцы имелись в наличии, мы получали только 2 первых прекурсора.

3.1.1 Синтез магний-аммониевого шенита

Для расчетов была использована следующая реакция:



Исходя из уравнения реакции, в качестве исходных реагентов были использованы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, каждый из которых был насыпан в отдельный стакан. Объемы стаканов брались с учетом растворимости исходных веществ. Приготовление растворов реагентов проходило при $t=70^\circ\text{C}$, так как растворимость у $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ наибольшая при данной температуре. После того как насыщенные растворы были приготовлены, мы стали приливать $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ к $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Затем мы поставили стакан с полученным раствором в кристаллизатор, наполненный холодной водой, для охлаждения, при этом стали выпадать кристаллы белого цвета. Весь процесс охлаждения проходил при интенсивном помешивании для того, так как при этом образуются кристаллы примерно одного размера и создаются центры кристаллизации. Потом полученный осадок мы отфильтровывали на стеклянном фильтре с помощью водоструйного насоса, промыли и высушили. При этом выход составил 72,4%. Расчеты:

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 44,64 \text{ г (в растворе + осадок)}$$

$$\nu((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 44,64/360 = 0,124 \text{ моль}$$

$$s((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 90,6 \text{ г}$$

$$s(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 59,2 \text{ г}$$

$$s((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2) = 42,5 \text{ г}$$

$$m(\text{MgSO}_4) = 0,124 \cdot 120 = 14,88 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{O})_{\text{доб1}} = 25,11 \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 0,124 \cdot 132 = 16,37 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{O})_{\text{доб2}} = 16,37 \cdot 100/90,6 = 18,07 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{O})_{\text{доб}} = 18,07 + 25,11 = 43,18 \text{ г}$$

Так какая-то часть нашего шенита растворена, то пусть x моль $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ выпало в осадок. Тогда:

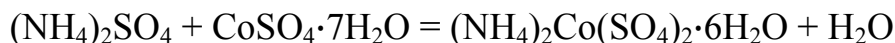
$$s((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2)/100 = \frac{m((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2) - x \cdot M((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2)}{m(\text{H}_2\text{O})_{\text{доб}} - x \cdot 6M(\text{H}_2\text{O})}$$

$$42,5/100 = \frac{31,25 - 252x}{43,18 - 108x}$$

Откуда получаем, что x равен 0,063 моль и следовательно $m((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2) = 22,68$ г.

3.1.2 Синтез кобальт-аммониевого шенита

Для расчетов использовалась следующая реакция:



Процесс синтеза такой как и в случае магний-аммониевого шенита, только приготовление растворов велось при $t = 40^\circ\text{C}$, потому что растворимость $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ наибольшая при данной температуре. При охлаждение раствора в кристаллизаторе выпадали кристаллы насыщенного розового цвета. Выход составил 73,1 %. Расчеты:

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 50,56 \text{ г}$$

$$\nu((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 50,56/387 = 0,13 \text{ моль}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2) = 0,13 \cdot 279 = 36,27 \text{ г}$$

$$s(\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 60 \text{ г}$$

$$s((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 90,6 \text{ г}$$

$$s((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2) = 18,5 \text{ г}$$

$$m(\text{CoSO}_4) = 0,13 \cdot 155 = 20,15 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{O})_{\text{доб}} = 33,61 \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 0,13 \cdot 132 = 17,16 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{O})_{\text{доб}} = 18,94 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{O})_{\text{доб}} = 52,55 \text{ г}$$

Пусть x моль $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ выпало в осадок. Тогда:

$$s((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2)/100 = \frac{m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2) - x \cdot M((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2)}{m(\text{H}_2\text{O})_{\text{доб}} - 6 \cdot x \cdot M(\text{H}_2\text{O})}$$

$$18,5/100 = \frac{36,27 - 281x}{52,55 - 108x}$$

Откуда получаем $x = 0,1$ моль. Значит $m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \cdot 387 = 38,7 \text{ г}$

3.2 Получение шпинелей состава $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$

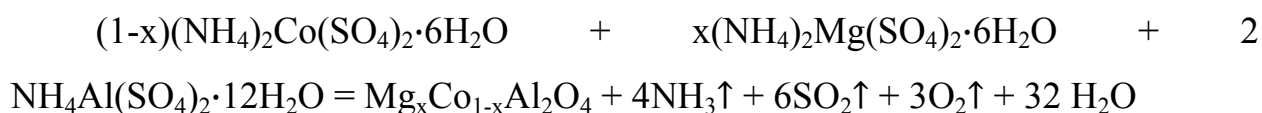
Синтез шпинелей состава $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ осуществлялся двумя способами:

1. Получение методом гомогенизации путём сплавления двойных солей;
2. Получение методом гомогенизации путем гидрокарбонатного соосаждения.

3.2.1 Получение методом гомогенизации путём сплавления двойных солей

Взвешенные в нужной пропорции алюмоаммонийные квасцы, кобальт- и магний-аммониевые шениты тщательно растирались в фарфоровой ступке для того, чтобы все кристаллы были примерно одного размера. Полученная смесь (с разными оттенками розового в зависимости от взятого кобальт-аммониевого шенита) помещались в фарфоровый тигель (предварительно взвешенный) и подвергались термической обработкой на горелке Бунзена, где выделялись самые легкие газы (аммиак и вода). Процесс продолжали до тех пор, пока выделение газов не прекратилось визуально. Затем образцы (цвет фиолетового оттенка) после полного остывания тигля взвешивались и потом вновь перетирались в фарфоровой ступке, после чего в алундовом

тигле нагревались на воздушно-струйной горелке, где выделялись остаточные газы(сернистый ангидрид и остатки аммиака и воды), до прекращения выделения газов. Затем еще раз взвешивали остывший тигель. Реакция, проходившая в тиглях:



Полученные вещества были синего цвета. В связи с чем был сделан вывод, что кобальт занимал тетраэдрические позиции в кристаллической решетке шпинелей, что состыковывается с нашими предположениями на основе ТКП(у Co^{2+} не большое предпочтение к окта-узлу(0,2 Δ_0)). Затем образцы были перетерты в фарфоровой ступке и помещены в алундовый тигель, и поставлены на обжиг в муфельную печь сначала при $t = 900^\circ\text{C}$, а потом при температуре 1200°C . В результате чего цвет веществ стал еще более насыщенным, при этом он менялся от голубого до темно-синего в зависимости от содержания кобальта в соединении. Потери массы наблюдались на всех стадиях получения шпинелей. В итоге были получены образцы следующих составов: $\text{Mg}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Mg}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Mg}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Mg}_{0,85}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_2\text{O}_4$. Расчеты:

$$m(\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4) = 0,6 \text{ г}$$

$$\nu(\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4) = \frac{0,6}{24x + (1-x)59 + 54 + 64} = \frac{0,6}{177 - 35x} \text{ моль}$$

$$\nu((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,6(1-x)}{177 - 35x} \text{ моль}$$

$$\nu((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,6x}{177 - 35x} \text{ моль}$$

$$\nu(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{177 - 35x} \text{ моль}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = \frac{453}{177 - 35x} \text{ моль}$$

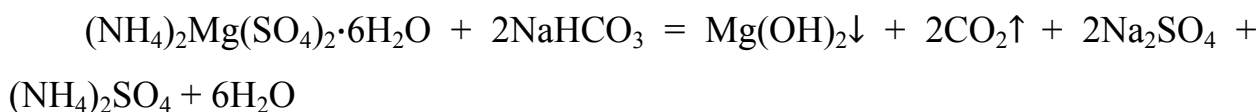
$$m((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{216x}{177-35x} \text{ моль}$$

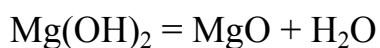
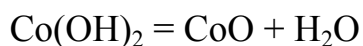
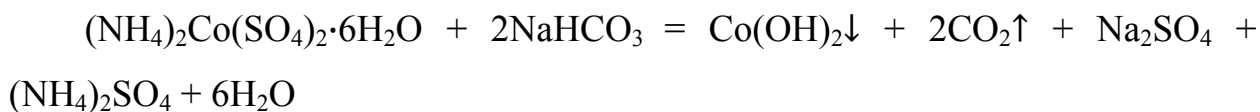
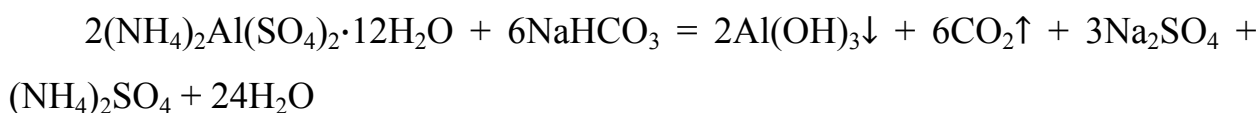
$$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{237(1-x)}{177-35x} \text{ моль}$$

Преимущество метода заключается в том, что все вещества твердые, из-за чего не требуется отфильтровывать и многократно промывать полученные образцы. Недостаток метода- требует много времени.

3.2.2 Получение методом гомогенизации путем гидрокарбонатного соосаждения

Взвешенные в нужных пропорциях прекурсоры и избыток гидрокарбоната натрия были перетёрты в фарфоровой ступке, после чего они добавлялись небольшими порциями(чтобы смесь не прилипала к ложке) в литровый стакан с кипящей водой, стоящий на включенной магнитной мешалке. При этом смесь закидывалась приблизительно в центр, образованной воронки. После снятия стакана с магнитной мешалки стал выпадать хлопьевидный осадок разной интенсивности цвета(от бледно-розового до фиолетового). Затем полученную смесь стали промывать для устранения растворимых карбонатов и сульфатов. При этом новые порции воды имели температуру близкую к кипению. Для проверки содержания карбонат- и сульфат-ионов использовался заранее приготовленный раствор хлорида бария(до тех пор пока не перестал выделяться белый осадок). В результате образцы промывались от 5 до 7 раз. Потом осадок был отфильтрован на бумажном фильтре и высушен. После чего он был растерт в фарфоровой ступке и прокалён на газовой горелке, а затем поставлен в муфельную печь при температуре 900⁰С. В ходе синтеза проходили следующие реакции:





Расчеты:

$$m(\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4) = 0,6 \text{ г}$$

$$\nu(\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4) = \frac{0,6}{177-35x} \text{ МОЛЬ}$$

$$\nu((\text{NH}_4)_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{177-35x} \text{ МОЛЬ}$$

$$\nu((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,6x}{177-35x} \text{ МОЛЬ}$$

$$\nu((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{(1-x)0,6}{177-35x} \text{ МОЛЬ}$$

$$\nu(\text{NaHCO}_3) = 8 \nu(\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4) = \frac{4,8 \cdot 1,3}{177-35x} = \frac{6,24}{177-35x} \text{ МОЛЬ}$$

$$m(\text{NaHCO}_3) = \frac{6,24 \cdot 84}{177-35x} = \frac{524,16}{177-35x} \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{216x}{177-35x} \text{ г}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = \frac{453}{177-35x} \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{237(1-x)}{177-35x} \text{ г}$$

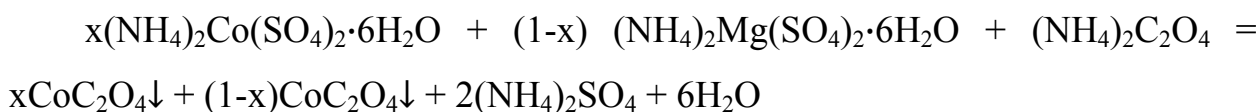
Были получены образцы следующих составов: $\text{Mg}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Mg}_{0,85}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_2\text{O}_4$ и $\text{Mg}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$.

Преимущество метода заключается в том, что позволяет получить высокооднородные солевые смеси. Недостатки метода: 1) требует тщательного отмывания осадка; 2) расходуется много времени на кипячение воды.

3.3 Синтез смешанного оксида $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ методом оксалатного соосаждения

Были приготовлены два насыщенных раствора: двух шенитов и оксалата аммония. Потом к горячему раствору смеси шенитов приливался горячий раствор $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Полученный раствор был охлажден в кристаллизаторе с холодной водой, при этом выпадал осадок светло-розового цвета, представляющий собой смесь оксалатов кобальта и магния. Затем осадок был отфильтрован на пористом стеклянном фильтре и высушен. Высушенный образец был перетерт в фарфоровой ступке и прокален на газовой горелке (цвет изменялся от грязно-розового до серо-коричневого), а затем отожжен в муфельной печи при $t=1200^\circ\text{C}$. Были получены образцы следующих составов: $\text{Mg}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}$, $\text{Mg}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}$, $\text{Mg}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$, при этом цвет меняется от розового до темно-коричневого (почти черного, т.к. образуется оксид кобальта Co_3O_4). Выход продукта составил 72%.

Протекали следующие реакции:





Расчеты:

$$m(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}) = 0,5 \text{ г}$$

$$\nu(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}) = \frac{0,5}{(1-x)24-59x+16} = \frac{0,5}{40+35x} \text{ МОЛЬ}$$

$$\nu((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,5x \cdot 395}{40+35x} = \frac{197,5x}{40+35x} \text{ МОЛЬ}$$

$$\nu((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{(1-x)0,5}{40+35x} \text{ МОЛЬ}$$

$$\nu((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{0,5}{40+35x} \text{ МОЛЬ}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{0,5 \cdot 124}{40+35x} = \frac{72}{40+35x} \text{ МОЛЬ}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,5(1-x) \cdot 360}{40+35x} = \frac{180(1-x)}{40+35x} \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,5x \cdot 395}{40+35x} = \frac{197,5x}{40+35x} \text{ г}$$

4. Рентгенофазовый анализ

Практически все полученные образцы шпинели прошли рентгенофазовый анализ. Полученные данные были обработаны в программе TryChart: определены индексы Миллера, посчитан параметр а кристаллической решетки.

MgxCo1-xAl2O4. При обработке данных рентгенофазового анализа образцов, полученных гидрокарбонатным соосаждением, можно было считать, что они представляют собой гомогенную систему, однако про шпинели, полученные методом сплавления двойных солей, такого сказать было нельзя, присутствовали соответственно пики MgO, CoO, Al2O3, а также оксида кобальта Co3O4, имеющего кристаллическую структуру типа шпинели. В случае гидрокарбонатного соосаждения прослеживалась ожидаемая

закономерность монотонного уменьшения параметра a кристаллической решетки, а в случае сплавления двойных солей — нет. По мере замещения атомов кобальта на магний пики, соответствующие шпинели, сдвигались вправо относительно карточек кобальтовой шпинели.

Mg_{1-x}Co_xO. Несмотря на то, что ожидалась образование системы с неограниченной растворимостью компонентов друг в друге, на каждой рентгенограмме наблюдается по три «двухвершинных» пика, принадлежащие, по предположению, твердым растворам MgO в CoO и CoO в MgO с *ограниченной* растворимостью компонентов друг в друге, т.е. спекание произошло не до конца.

4.1 Mg_xCo_{1-x}Al₂O₄

Образцы находились в печи 2 часов.

Приложение

Расчеты. Гомогенизация методом сплавления двойных солей. Mg_{1-x}Co_xAl₂O₄:

1. $x = 0,15$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{237 \cdot 0,85}{177 - 35 \cdot 0,15} = 1,17 \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{216 \cdot 0,15}{177 - 35 \cdot 0,15} = 0,18 \text{ г}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = \frac{453}{177 - 35 \cdot 0,15} = 2,64 \text{ г}$$

2. $x = 0,25$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{237 \cdot 0,75}{177 - 35 \cdot 0,25} = 1,06 \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{216 \cdot 0,25}{177 - 35 \cdot 0,25} = 0,32 \text{ г}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = \frac{453}{177 - 35 \cdot 0,25} = 2,69 \text{ г}$$

3. $x = 0,5$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{237 \cdot 0,5}{177 - 35 \cdot 0,5} = 0,74 \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{216 \cdot 0,5}{177 - 35 \cdot 0,5} = 0,68 \text{ г}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = \frac{453}{177 - 35 \cdot 0,5} = 2,84 \text{ г}$$

4. $x = 0,75$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{237 \cdot 0,25}{177 - 35 \cdot 0,75} = 0,45 \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{216 \cdot 0,75}{177 - 35 \cdot 0,75} = 1,43 \text{ г}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = \frac{453}{177 - 35 \cdot 0,75} = 3 \text{ г}$$

5. $x = 0,85$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{237 \cdot 0,15}{177 - 35 \cdot 0,85} = 0,24 \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{216 \cdot 0,85}{177 - 35 \cdot 0,85} = 1,25 \text{ г}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = \frac{453}{177 - 35 \cdot 0,85} = 3,08 \text{ г}$$

Расчеты. Гидрокарбонатное соосаждение

Дополнительные расчеты для NaHCO_3 :

1. $x = 0,15$

$$m(\text{NaHCO}_3) = \frac{524,16}{177 - 35 \cdot 0,15} = 3,05 \text{ г}$$

2. $x = 0,25$

$$m(\text{NaHCO}_3) = \frac{524,16}{177 - 35 \cdot 0,25} = 3,12 \text{ г}$$

3. $x = 0,5$

$$m(\text{NaHCO}_3) = \frac{524,16}{177 - 35 \cdot 0,5} = 3,29 \text{ г}$$

4. $x = 0,75$

$$m(\text{NaHCO}_3) = \frac{524,16}{177 - 35 \cdot 0,75} = 3,48 \text{ г}$$

5. $x = 0,85$

$$m(\text{NaHCO}_3) = \frac{524,16}{177 - 35 \cdot 0,85} = 3,56 \text{ г}$$

Расчеты. Оксалатное соосаждение

1. $x = 0,05$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{180 \cdot 0,95}{40 + 35 \cdot 0,05} = 4,09 \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{197,5 \cdot 0,05}{40 + 35 \cdot 0,05} = 0,24 \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{72}{40 + 35 \cdot 0,05} = 1,72 \text{ г}$$

2. $x = 0,1$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{180 \cdot 0,9}{40 + 35 \cdot 0,1} = 3,72 \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{197,5 \cdot 0,1}{40 + 35 \cdot 0,1} = 0,45 \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{72}{40 + 35 \cdot 0,1} = 1,66 \text{ г}$$

3. $x = 0,6$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{180 \cdot 0,4}{40 + 35 \cdot 0,6} = 1,17 \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})) = \frac{197,5 \cdot 0,6}{40 + 35 \cdot 0,6} = 1,92 \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{72}{40 + 35 \cdot 0,6} = 1,17 \text{ г}$$

Список литературы

1. Большая Советская энциклопедия. БСЭ. Изд. 1978 г.
2. Вест А. «Химия твердого тела. Теория и приложения.» в двух частях. Москва изд. «Мир», 1988 г.
3. Дж. Хьюи «Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность.» !!!!
4. П.Ю. Бутягин «Химическая физика твердого тела» Изд. Московского университета, 2006 г.(стр. 132-137, 142-144, 166-220)
5. Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев «Введение в химию твердофазных материалов», изд. Московского университета, «Наука» Москва 2006 г.
6. Справочник химика. Том 3. Москва, 1965 г.