

Московский Государственный Университет имени Ломоносова
Факультет Наук о Материалах

Отчет по десятидневному практикуму
Тема: Синтез и свойства шпинелей состава $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ и $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$ и ринмановой зелени

Выполнили:
Асмолова Е.А.
Осипова М.С.

Научные руководители:
Жиров А.И.
Брылев О.А.

Москва, 2011

Содержание

1. Введение.....	3
2. Литературный обзор.....	3
3. Цели.....	5
4. Экспериментальная часть.....	6
5. Анализ результатов	9
6. Использованная литература.....	11
7. Благодарности.....	12

Введение



Какой девушке не хотелось бы иметь, быть может, не корону императрицы Екатерины II, но хотя бы тот самый знаменитый камушек весом в 400 карат, или тот, что был подарен королеве Виктории (камень весом в 352 карата). Речь идет о шпинели — минерале подкласса сложных окислов — одном из самых удивительных и великолепных минералов на Земле.



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.

Можете себе представить, как загорелись наши с Машей глаза, когда мы узнали, что можем синтезировать такие камушки сами! Мы изучили литературу и узнали много новой информации о шпинели (зависимость цвета кристаллов от состава, проверка состава продукта с помощью РФА и многое другое, о чем ниже расскажем). И нам стало интересно проверить всю информацию на практике. Мы решили синтезировать шпинели $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$ и ринманову зелень.

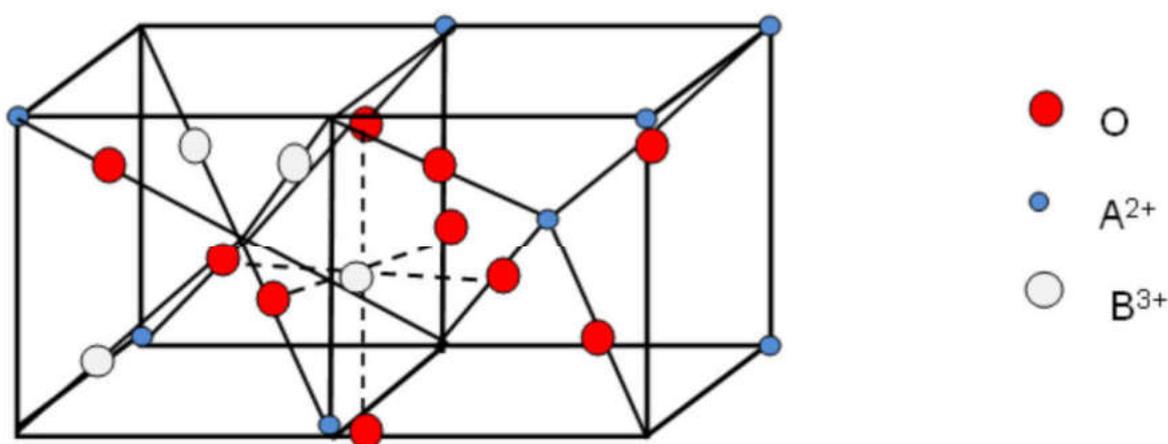
Литературный обзор

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.



В древности шпинель относили к рубинам (тогда их называли карбункулами). Агрикола писал: «Если карбункул обнаруживает великолепный красный цвет и превосходный блеск, его называют шпинелью». Как самостоятельный минерал шпинель стали выделять только около 150 лет назад. Главные месторождения шпинели расположены в Бирме, на острове Шри-Ланка, в Кампучии и в Таиланде. На острове Шри-Ланка добывают красивые фиолетовые и синие камни, а также шпинель черного цвета – плеонаст, или цейлонит, в Бирме, Кампучии и Таиланде – красную шпинель. Твердый раствор, получением которого мы занимались, имеет структуру шпинельного типа. Поэтому целесообразно рассмотреть решетку минерала, называемого шпинелью. Шпинели – группа минералов класса сложных оксидов с общей формулой AB_2O_4 (или $A(A,B)O_4$), где А – Mg, Zn, Mn, Fe²⁺, Co, Ni; В – Al, Fe³⁺, Cr, Mn, V³⁺. В зависимости от преобладания катиона В различают: алюмошпинели (шпинель $MgAl_2O_4$, герцинит $FeAl_2O_4$, галаксит (Mn, Fe) Al_2O_4 , ганит $ZnFe_2O_4$), хромшпинелиды, титаношпинели (ульвешпинель, магниальный аналог ульвешпинели $MgTiO_4$ и др.) и другие.



Шпинели кристаллизуются в кубической системе, образуя в основном тетраэдрические 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). 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 8 A_{2+}) и промежуточные шпинели. Для всех минералов характерны высокая твердость (5-8 по минералогической шкале), химическая и термическая устойчивость. Плотность, отражательная способность, твердость, параметр элементарной ячейки, магнитные и электрические свойства существенно зависят от состава и характера распределения катионов и заметно колеблются в пределах каждой группы.

Ринманова зелень используется как краситель и является твердым раствором оксида кобальта (CoO) в оксиде цинка (ZnO). Общая формула $Zn_{1-x}Co_x$. Вещество, окрашенное в розовый цвет, имеет содержание CoO не менее 70% и представляет собой раствор оксида цинка в оксиде кобальта (решетка типа NaCl)

Цели

Основные цели нашей работы состояли в следующем:

- ✓ Похвастаться перед подружками камушками и побрякушками, сделанными своими руками;
- ✓ Восполнить недостаток навыков работы в лаборатории;
- ✓ Освоить общие методики синтеза твердых растворов;
- ✓ Сравнить различные методики синтеза (оксалатное соосаждение, спекание);
- ✓ Исследовать вещества с помощью РФА, научиться обрабатывать результаты

Задачи

Синтез и изучение свойств шпинелей состава $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ и $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$ и ринмановой зелени.

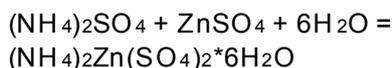
Экспериментальная часть

Самое интересное, пожалуй, за первый семестр! Наконец-то можно удовлетворить свое любопытство и вдоволь понасмешивать! Но цель поставлена. Хотим чудо-камушек, приступаем. На практикуме имелись готовые алюмоаммонийные квасцы, остальные виды прекурсоров были синтезированы нами самостоятельно в ходе работы.

1. Получение прекурсоров

Синтез цинкаммонийного шенита.

Уравнение реакции:

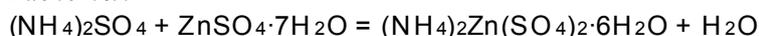


Данный синтез основывался на том, что мы готовили насыщенные растворы $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и $(NH_4)_2SO_4$ опираясь на данные о растворимости соответствующих солей в воде при температуре $100^\circ C$. Доведя растворы обеих солей до кипения, мы сливали их ($(NH_4)_2SO_4$ в $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$). Затем полученный раствор ставился в водяную баню (кристаллизатор) для охлаждения. Выпавший белый



осадок (цинкаммонийный шенит) фильтровали на водоструйном насосе. Затем просушивали. Получается белый искрящийся порошок, похожий по виду на сахар (цинк аммонийный шенит).

Расчеты:



	$(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	$(NH_4)_2SO_4$
m	10 г	7.2 г	3.3 г
M	401 г/моль	288 г/моль	132 г/моль
v	0.025 моль	0.025 моль	0.025 моль

При $100^\circ C$: 102 г $(NH_4)_2SO_4$ содержится в 100 г воды (насыщенный раствор) 3.3 г - в x г воды

$$x = 3.3 \text{ г}; V(H_2O) = 3.3 \text{ мл}$$

При $100^\circ C$: 202 г $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ содержится в 100 г воды (насыщенный раствор) 7.2 г - в x г воды

$$x = 3.6 \text{ г}; V(H_2O) = 3.6 \text{ мл}$$

Всего было получено около 7,86 г шенита, что соответствует выходу приблизительно 80%.

Теоретический выход $m(\text{теор.}) =$

$$401 \cdot 0,025 = 10,025 \text{ г}$$

Практический выход составил 7,86г шенита, значит

$$\eta = m(\text{прак}) / m(\text{теор}) = 7,86 / 10,025 = 0,78 \text{ (78\%)}$$

2. Получение ринмановой зелени

Материалы для синтеза ринмановой зелени:

В качестве исходных веществ для получения целевого продукта использовались:

шениты:

цинкаммонийный $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$,

кобальтаммонийный $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$;



реактивы:

сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,
оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Оксалатное соосаждение

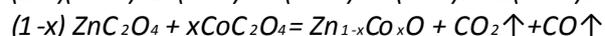
Для получения ринмановой зелени применялся альтернативный метод – соосаждение оксалатов цинка и кобальта.

Рассчитанные количества шенитов цинка и кобальта растворялись в воде, к которому приливался концентрированный раствор оксалата



аммония. Выпавшие оксалаты отфильтровывались на бумажном фильтре, сушались при 80 С, 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.

Синтез шпинелей



Химический способ. (Соосаждение с гидроксидом натрия).

В кипящую воду при постоянном перемешивании на магнитной мешалке высыпали слегка перемешанную смесь квасцов и рассчитанного количества сухого гидрокарбоната натрия. Полученный хлопьевидный осадок гидроксидов многократно промывался дистиллированной водой, до полного удаления карбонат-ионов и сульфат-ионов из раствора. Пробу на сульфат- и карбонат-анионы проводили добавлением небольшого количества сульфата бария, который дает белый осадок с каждым из анионов. Раствор промывался до прекращения выпадения этого осадка.

После полного промывания осадок фильтровался на бумажном фильтре и высушивался в печи, перетирался в ступке и отжигался на газовой горелке до полного прекращения выделения газов. После этого получившиеся смеси повторно перетирались и отжигались в печи.



Уравнения реакций синтеза:

1. $2(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 6\text{NaHCO}_3 = 2\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 6\text{CO}_2\uparrow + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$
2. $2(\text{NH}_4)\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 6\text{NaHCO}_3 = 2\text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 6\text{CO}_2\uparrow + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$
3. $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaHCO}_3 = \text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{CO}_2\uparrow + \text{Na}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$
4. $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{O}_2$

Расчеты для синтеза шпинели $\text{Zn}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$:

$$n(\text{Zn}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4) = 0,002 \text{ моль}$$

$$x=0,4$$

$$n(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 0,002 \cdot 0,4 \cdot 2 = 0,0016 \text{ моль}$$

$$13$$

$$n(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 0,002 \cdot 0,6 \cdot 2 = 0,0024 \text{ моль}$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,002 \text{ моль}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 0,0016 \text{ моль} \cdot 478 \text{ г/моль} = 0,7648 \text{ г}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 0,0024 \text{ моль} \cdot 453 \text{ г/моль} = 1,0872 \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,002 \text{ моль} \cdot 401 \text{ г/моль} = 0,802 \text{ г}$$

$$x=0,5$$

$$n(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 0,002 \cdot 0,5 \cdot 2 = 0,002 \text{ моль}$$

$$n(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 0,002 \cdot 0,5 \cdot 2 = 0,002 \text{ моль}$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,002 \text{ моль}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 0,002 \text{ моль} \cdot 478 \text{ г/моль} = 0,956 \text{ г}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 0,002 \text{ моль} \cdot 453 \text{ г/моль} = 0,906 \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,002 \text{ моль} \cdot 401 \text{ г/моль} = 0,802 \text{ г}$$

$$x=0,7$$

$$n(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 0,002 \cdot 0,7 \cdot 2 = 0,0028 \text{ моль}$$

$$n(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 0,002 \cdot 0,3 \cdot 2 = 0,0012 \text{ моль}$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,002 \text{ моль}$$

$m(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 0,0028 \text{ моль} \cdot 478 \text{ г/моль} = 1,3384 \text{ г}$

$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 0,0012 \text{ моль} \cdot 453 \text{ г/моль} = 0,5436 \text{ г}$

$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,002 \text{ моль} \cdot 401 \text{ г/моль} = 0,802 \text{ г}$

Анализ результатов.

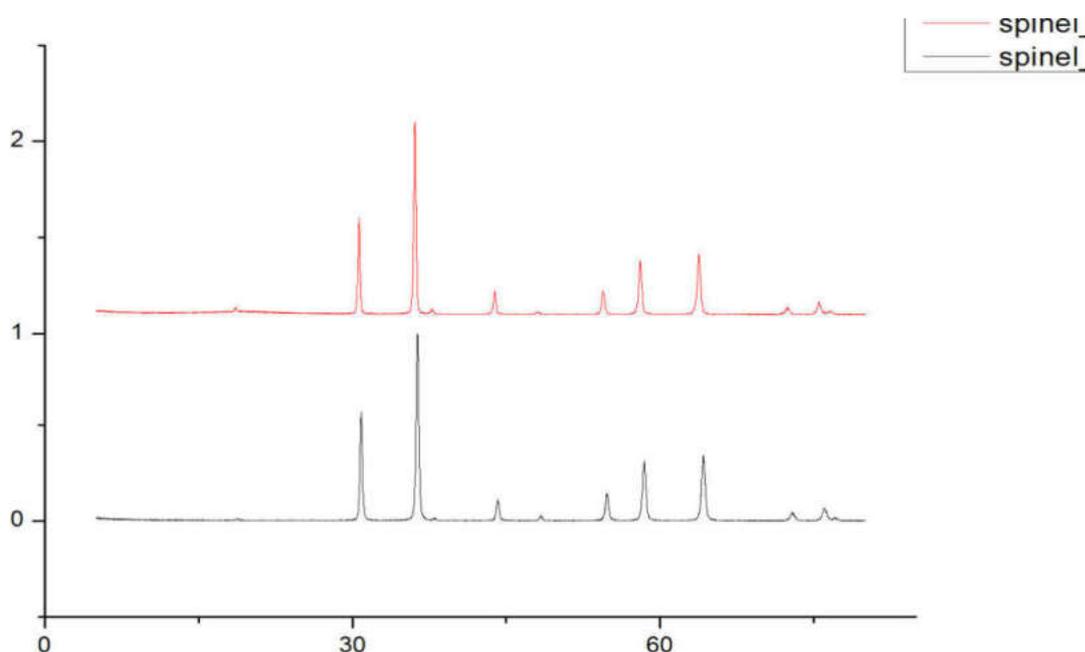
В результате мы получили образцы шпинелей следующих цветов:

$\text{Zn}(\text{Al}_{0,6}\text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_4$	
$\text{Zn}(\text{Al}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})_2\text{O}_4$	
$\text{Zn}(\text{Al}_{0,3}\text{Cr}_{0,7})_2\text{O}_4$	

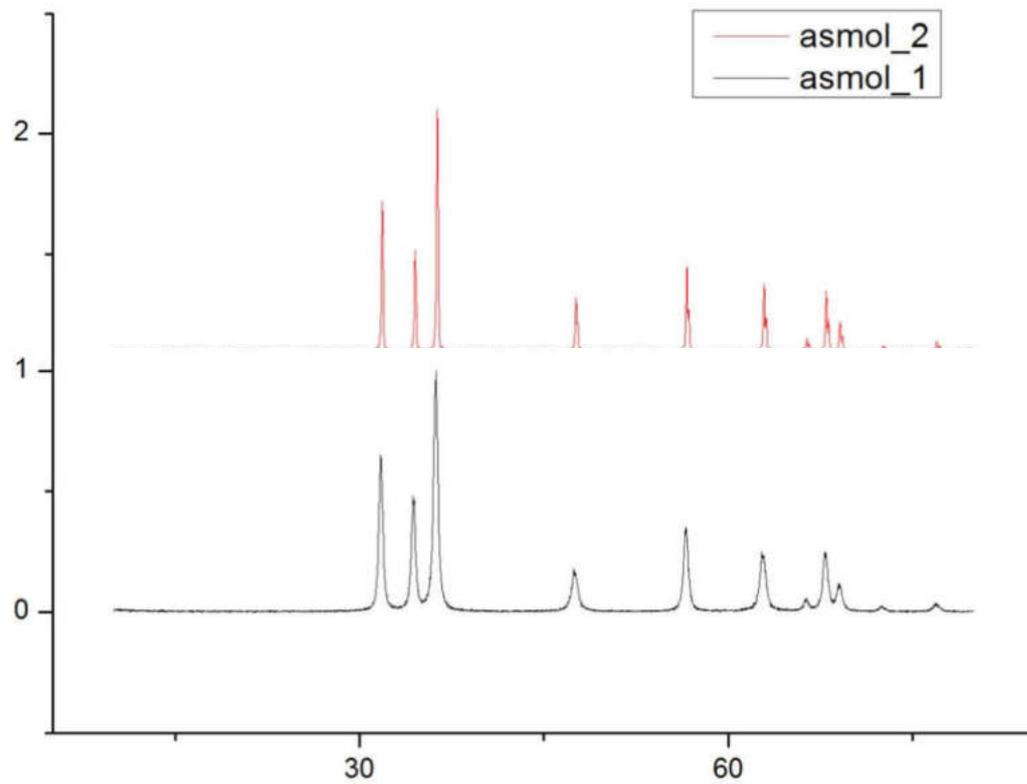
Рентгенофазовый анализ (РФА)

Согласно рентгеновской дифракции все полученные образцы представляют собой шпинели состава $\text{Zn}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ в которых некоторые катионы Al^{3+} замещают катионы Cr^{3+} . При увеличении содержания Cr^{3+} пики на графике зависимости интенсивности от двойного угла отражения смещаются влево (на рисунке 1 график приведён для $x=0, 5$ и $x=0, 7$).

Нами была проведена математическая обработка рентгенограмм с помощью программы WinXPow и Orange и уточнены параметры кристаллических решёток. Данные о параметрах кристаллических решёток разных образцов приведены на рисунке 3. Параметр ячейки линейно зависит от содержания Cr^{3+} . Это связано с тем, что радиус Cr^{3+} больше, чем радиус Al^{3+} и свидетельствует о том, что катионы Cr^{3+} действительно замещают катионы Al^{3+} .



РФА для образцов ринмановой зелени (первый образец – на горелке, а второй – отжиг при 900 °С)



Список использованной литературы

1. Энциклопедия неорганических материалов, т. 2, К., 1977, с. 750-51;
2. Горная энциклопедия, т. 5, М., 1991, с. 435. Л. Ф. Борисенко.
3. У. А. Дир, Р. А. Хауи, Дж. Зусман Породообразующие минералы. Том 5. Несиликатные минералы. Группа Шпинели
4. Минералы. Справочник, т. 2, в. 3, М., 1967
5. "Общая и неорганическая химия", Н.С. Ахметов. Издательство "Высшая школа", 1988 год.
6. Практикум по неорганической химии, учебное пособие под ред. В.П. Зломанова. М.: МГУ, 1994.
7. Третьяков Ю.Д. и др. Неорганическая химия. Химия элементов. М.: Химия, 2001.
8. Справочник химика, т. 3, Издание 2-е. М.: "Химия", 1965.

Благодарности

Выражаем благодарность Жирову А. И., Брылёву О. А., Григорьевой Анастасии и всем, кто помог нам при выполнении данной работы. Спасибо всем за внимание, неравнодушие, содействие и терпение!

