

Отчёт по десятинедельному практикуму

Синтез и исследование шпинелей состава



и ринмановой зелени состава $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$.

Выполнили: студенты 1 курса

Клименко Алексей

Горбачев Анатолий

Научные руководители:

Жиров Александр Иванович

Брылев Олег Александрович

Гаршев Алексей Викторович

Григорьева Анастасия Вадимовна

2011

Оглавление

I. Задачи	3
II. Обзор литературы	4
<i>Шпинели и родственные соединения</i>	4
Общие свойства.....	9
Разновидности.....	9
Ринманова зелень.....	9
План работы.....	10
III. Экспериментальная часть.....	11
1. Синтез прекурсоров.....	11
1.1. Синтез цинкоаммонийного шенита.....	11
1.2. Синтез хромоаммонийных квасцов.....	12
1.3. Синтез кобальтаммонийного шенита.....	14
1.4. Получение никельаммонийного шенита.....	16
2. Синтез шпинелей и ринмановой зелени.	17
2.1. Методы синтеза.....	17
2.2. Синтез шпинелей.....	21
2.3. Синтез ринмановой зелени.....	25
3. РФА.....	26
IV. Заключение. Итоги и выводы.....	29
V. Список литературы.....	30
VI. Благодарности	31

I.Задачи

На десятинедельном практикуме нами были поставлены следующие задачи :

- получить новые знания;
- освоить основные навыки работы в лаборатории;
- синтезировать интересующие нас соединения и прекурсоры;
- изучить полученные соединения, в том числе с помощью РФА;
- сделать выводы на основании полученных данных.

II. Обзор литературы

Шпинели и родственные соединения

Шпинели (нем. spinell) образуют большой класс соединений, чьи кристаллические структуры родственны собственно минералу шпинели MgAl_2O_4 . Общая формула AB_2X_4 ; кристаллизуясь в кубической сингонии, образует в основном октаэдрические 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), т.е. формулу можно представить в виде $\text{A}_8\text{B}_{16}\text{O}_{32}$. В структуре нормальной шпинели 8 атомов металла А занимают тетраэдрические позиции, а 16 атомов металла В – октаэдрические позиции. Можно считать, что структура образована чередующимися кубиками со структурами типа ZnS и NaCl .

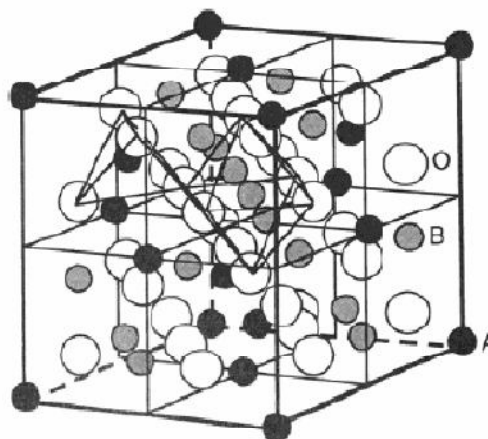
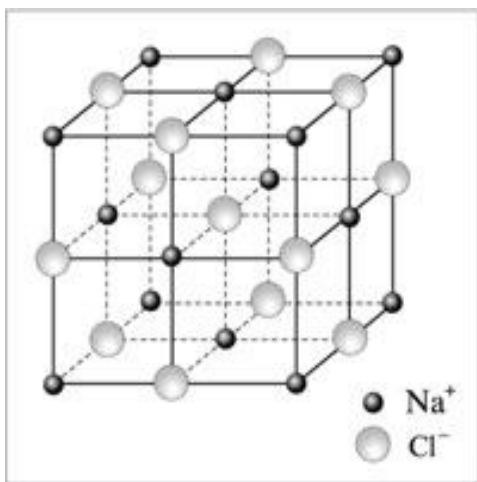
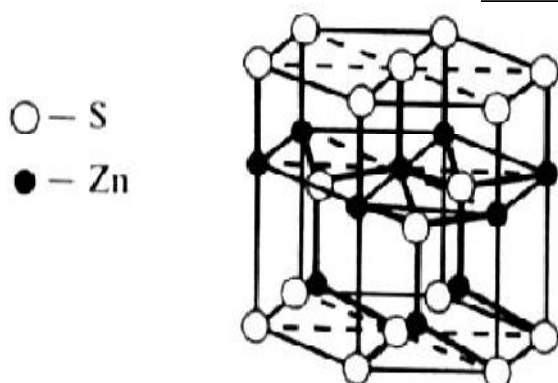


Рис. 3
Структура шпинели.

A – тетраэдрические позиции,
B – октаэдрические позиции,
O – анионы кислорода.



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, якобит $MnFe_2O_4$, франклинит $ZnFe_2O_4$, треворит),
- *хромшпинели*,
- *титаношпинели* (ульвешпинель, магнезиальный аналог ульвешпинели $MgTiO_4$ и др.) и
- *ванадиошпинели* (кульсонит FeV_2O_4).

В пределах каждого изоморфного ряда смесимость минералов полная, а между членами различных рядов - ограниченная.

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+} , причём катионы B^{3+} и A^{2+} в октаэдрических пустотах могут распределяться как статистически, так и упорядоченно) и
- промежуточные шпинели.

Нормальная структура свойственна $ZnFe_2O_4$, $FeAl_2O_4$, $(Mn, Fe) Al_2O_4$ и др. Обращенная структура характерна для Fe_3O_4 , $MgFe_2O_4$, Fe_2TiO_4 и др. Известно большое число минералов с промежуточным типом структуры. К структурному типу шпинели относятся структуры некоторых сульфидов состава RX_2S_4 , где R^{2+} - Co, Ni, Fe, Cu, а X^{3+} - Co, Ni, Cr.

Искажённую структуру шпинели имеет маггемит ($g\text{-}Fe_2O_3$).

Два фактора определяют, какие комбинации атомов могут привести к образованию структуры типа шпинели:

- а) общий формальный катионный заряд,

б) относительные размеры двух катионов по сравнению друг с другом и с анионом.

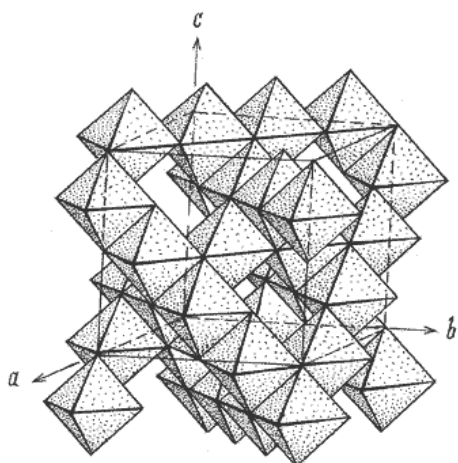
Для оксидов с формулой AB_2O_4 баланс заряда достигается при трёх комбинациях степеней окисления катионов: 1) $A^{II}B_2^{III}O_4$, 2) $A^{IV}B_2^{II}O_4$ и 3) $A^{VI}B_2^IO_4$. Первая комбинация встречается наиболее часто; известны примеры для

$A^{II} = \text{Mg, (Ca); Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu;}$

Zn, Cd, (Hg); Sn

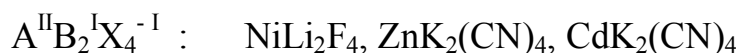
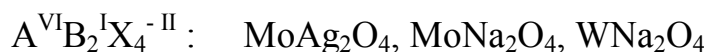
$B^{III} = \text{Al, Ga, In; Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni; Rh}$

Анионами могут быть O, S, Se или Te. Большинство катионов A^{II} имеет радиус (при КЧ 6) в пределах 0,065-0,070 нм.



Более крупные катионы, такие как Ca^{II} (0,100 нм) и Hg^{II} (0,102 нм) не образуют оксидных шпинелей. Радиус B^{III} обычно находится в пределах 0,060-0,070 нм, хотя Al^{III} (0,053 нм) меньше, а In^{III} (0,080 нм) обычно образует только сульфидные шпинели.

В качестве примеров шпинелей с другими комбинациями степеней окисления можно привести следующие:



Многие из перечисленных соединений типа шпинели не обладают нормальной структурой, в которой атомы А находятся в тетраэдрических позициях (t), а В – в

октаэдрических позициях (о). Вместо этого они образуют структуру обращённой шпинели, в которой половина атомов В занимает тетраэдрические позиции, а вторая половина атомов В и все атомы А распределены по октаэдрическим позициям, т.е. формулу можно записать в виде $(B)_t[AB]_oO_4$. Заселённость октаэдрических позиций может быть случайной или упорядоченной. Какую структуру (нормальную или обращённую) будет иметь данная шпинель, определяется следующими факторами:

- а) относительными размерами А и В,
- б) константами Маделунга для нормальной и обращённой шпинели,
- в) энергией стабилизации полем лигандов,
- г) эффектами поляризации или ковалентности.

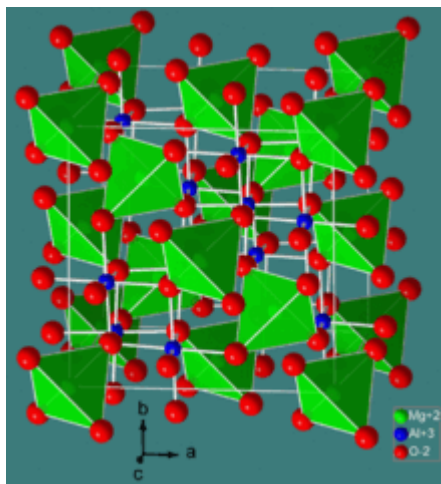
Так, если бы значение имел только размер, можно было бы ожидать, что меньший катион будет занимать места с более низким координационным числом в соответствии с формулой $Al_t[MgAl]_oO_4$. Однако в самой шпинели бóльшая энергия решётки достигается в том случае, если катион с бóльшим зарядом (Al^{III}) занимает позиции с бóльшим координационным числом, в результате образуется нормальная шпинель $(Mg)_t[Al_2]_oO_4$. Ещё один фактор нужно учитывать для таких шпинелей, как $NiAl_2O_4$, так как энергия стабилизации полем лигандов Ni^{II} значительно выше при октаэдрической координации по сравнению с тетраэдрической. Это приводит к почти равным энергиям нормальной и обращённой структур и выражается в почти полностью неупорядоченном распределении всех катионов по всем возможным позициям: $(Al_{0,75}Ni_{0,25})_t[Ni_{0,75}Al_{0,25}]_oO_4$.

Говорят, что обращённые и неупорядоченные шпинели имеют дефектную структуру, потому что все кристаллографически идентичные позиции в элементарной ячейке не заняты одним катионом. Родственный тип дефектной структуры существует в валентно неупорядоченных шпинелях, где, например, катионы A^{II} в AB_2O_4 замещаются равным числом M^I и M^{III} соответствующего размера. Так, в самой шпинели, формулу которой можно записать как $Mg_8Al_{16}O_{32}$, 8 ионов Mg^{II} (0,072 нм) могут быть заменены четырьмя ионами Al^{III} (0,053 нм), образуя $Li_4Al_{20}O_{32}$, т.е. $LiAl_5O_8$. Это соединение имеет дефектную структуру шпинели, в которой две пятых ионов алюминия занимают все тетраэдрические позиции, т.е. $(Al_2^{III})_t[Li^IAl_3^{III}]_oO_8$. К числу соединений, которые имеют структуру шпинели с разупорядоченным расположением катионов, относятся $LiGa_5O_8$ и $LiFe_5O_8$. Разупорядочение тетраэдрических позиций наблюдается в $CuAl_5S_8$, $CuIn_5S_8$, $AgAl_5S_8$ и $AgIn_5S_8$; их формулы можно представить как $(Cu^IAl^{III})_t[Al_4^{III}]_oS_8$ и т.д. Валентное

разупорядочение достигается также при полной замене атомов A^{II} на атомы M^I . Это требует замены половины атомов B^{III} на атомы M^{IV} , например $(Li^I)_t[Al^{III}Ti^{IV}]_oO_4$. Во многих кубических шпинельных фазах может быть достигнута ещё большая степень замещения катионов; примером служит $Li_5^I Zn_8^{II} Al_5^{III} Ge_9^{IV} O_{36}$ (и аналогичные соединения Ga^{III} и Fe^{III}). Возможности здесь практически безграничны.

Сильная зависимость электрических и магнитных свойств соединений типа шпинели от состава, температуры и особенностей расположения катионов стала мощным стимулом для широкого изучения этих соединений в связи с нуждами производства твердотельных электронных устройств. Возможно, наиболее известны ферриты, в том числе необычное соединение магнетит Fe_3O_4 , который имеет структуру обращённой шпинели $(Fe^{III})_t[Fe^{II}Fe^{III}]_oO_4$. Напомним также, что $\gamma-Al_2O_3$ имеет дефектную структуру шпинели, в которой не все катионные позиции заняты; его формулу можно представить в виде $(Al^{III}21\frac{1}{3}\square\frac{2}{3}O_{32})$.

Родство со шпинелью ($Mg_8^{II}Al_{16}^{III}O_4$) очевидно: 8 атомов Mg^{II} заменены на изоэлектронный эквивалент $5\frac{1}{3} Al^{III}$. Этим объясняется, почему $MgAl_2O_4$ может образовывать непрерывный ряд твёрдых растворов с $\gamma-Al_2O_3$: ионы кислорода образуют гранецентрированную кубическую решётку, а атомы Al^{III} постепенно замещают атомы Mg^{II} . Электронейтральность достигается просто за счёт 1 вакантной катионной позиции при замещении трёх атомов Mg^{II} двумя атомами Al^{III} .



Общие свойства

Для всех минералов характерны высокая твердость (5-8 по минералогической шкале твёрдости - шкале Мооса), отсутствие спайности, химическая и термическая устойчивость.

Шпинели - основные носители магнитных свойств горных пород. Плотность, отражательная способность, твёрдость, параметр элементарной ячейки, магнитные и электрические свойства существенно зависят от состава и характера распределения катионов и заметно колеблются в пределах каждой группы. Для всех шпинелей характерны высокотемпературные условия образования, а в поверхностных условиях они устойчивы к выветриванию и сохраняются в россыпях.

Многие шпинели - важные руды хрома, железа, марганца, титана, цинка; применяются при производстве керамики, огнеупоров, термоустойчивых красок.

Разновидности

Среди очень разнообразных разновидностей шпинели различают:

- Плеонаст, или обыкновенная шпинель - шпинель с большим содержанием железа, - тёмно-бурого, чёрного или тёмно-зелёного цвета. Встречается часто, иногда в очень больших кристаллах.
- Благородная шпинель - прозрачные кристаллы шпинели, окрашенные в красивые цвета (если густой красный — то называют рубиновая шпинель, если розовый — рубин-балэ) так же благородной шпинелью можно назвать синюю шпинель, шпинель с александритовым эффектом(при дневном свете она синяя, при свете лампы накаливания пурпурно-фиолетовая), а также голубую и зеленую шпинель.
- Пикотит - хромовая шпинель чёрного цвета. Часть алюминия замещена хромом.
- Ганит - цинковая шпинель, магний замещён железом и(или) цинком.

Ринманова зелень

Ринманова зелень представляет собой твердый раствор оксида кобальта CoO в оксиде цинка.

Сами по себе эти оксиды ZnO — белый с оттенком желтого, CoO — оливково-зеленый. Твердые растворы с молярным содержанием кобальта 1-15% имеют зеленый цвет, оттенок которого зависит от состава и способа получения.

Кристаллическая решетка ринмановой зелени имеет структуру типа гексагональной решетки вюрцита (модификация сульфида цинка ZnS с тетрагональным окружением атомов цинка), в которой часть атомов цинка замещена атомами кобальта.

Ринманова зелень используется в качестве красителя.

План работы

1) Синтезировать прекурсоры, а именно :

- $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$;
- $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$;
- $NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$;
- $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

2) Синтезировать шпинели и ринманову зелень.

3) Исследовать полученные соединения и обработать данные.

III. Экспериментальная часть

Для синтеза шпинелей из простых веществ требуется очень высокая температура. Поэтому целесообразно проводить их синтез косвенными методами синтеза, которые будут описаны ниже.

1. Синтез прекурсоров.

Для получения образцов шпинелей и ринмановой зелени нам потребовалось несколько видов шенитов и квасцов. $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в большом количестве имелись в наличии, так что его синтезом мы не занимались.

1.1. Синтез цинкоаммонийного шенита.

Методика получения. Наблюдения. Расчеты.

Для получения использовался насыщенный при комнатной температуре раствор сульфата цинка (отработанный раствор из аппарата Киппа) и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (твердая соль). Отлили в стакан около 100 мл раствора из аппарата Киппа. Нагрели раствор, для того, чтобы некоторое количество воды испарилось (готовим концентрированный раствор ZnSO_4 при 80°C). Приготовили при 80°C насыщенный раствор сульфата аммония, к нему прилили насыщенный раствор ZnSO_4 . После сливания начал выпадать белый осадок шенита, после охлаждения в кристаллизаторе до комнатной температура объем осадка составил примерно $3/4$ объема стакана. (Приливали раствор ZnSO_4 к раствору $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). После этого осадок отфильтровали на водоструйном насосе и оставили сушиться при комнатной температуре. После высыхания получился блестящий порошок шенита, белого цвета.



Уравнение реакции:



Теоретические данные:

$$M(\text{ZnSO}_4) = 160 \text{ г/моль}$$

$$M((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 132 \text{ г/моль}$$

$$S((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 94,1 \text{ г (при } 80^\circ\text{C)}$$

$$S_1(\text{ZnSO}_4) = 40 \text{ г (при } 80^\circ\text{C)}$$

$$S_2(\text{ZnSO}_4) = 34,98 \text{ г (при } 20^\circ\text{C)}$$

Расчеты:

Рассчитаем массу ZnSO_4 находящегося в насыщенном растворе

$$m_{\text{раст-ра}}(\text{ZnSO}_4) = 147 \text{ г}$$

$$m(\text{ZnSO}_4) / m_{\text{раст-ра}}(\text{ZnSO}_4) = S_1(\text{ZnSO}_4) / (S_1(\text{ZnSO}_4) + 100)$$

$$m(\text{ZnSO}_4) = 42 \text{ г}$$

Найдем массу $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = n(\text{ZnSO}_4) = 0,2625 \text{ моль}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 34,65 \text{ г}$$

Рассчитаем объём воды, необходимой для приготовления горячего (при 80°C) раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

$$94,1/100 = 34,65/m \text{ (m - масса воды)}$$

$$m = 36,8 \text{ г}$$

$$V = 36,8 \text{ мл}$$

Теоретическая масса шенита равна: $m_{\text{теор.}} = 105 \text{ г}$

Выход. После фильтрования и высушивания получили 98,7 г $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Выход составил примерно 94%.

1.2. Синтез хромоаммонийных квасцов

Методика получения. Наблюдения. Расчеты.

В качестве исходных веществ для получения хромоаммонийных квасцов были взяты:

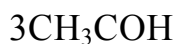
- дихромат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- концентрированная серная кислота H_2SO_4
- дистиллированная вода

В стакан налили 28 мл дистиллированной воды и растворили 10 г дихромата аммония при комнатной температуре. При растворении раствор охладился. Получили прозрачный раствор оранжевого цвета. При комнатной температуре растворился не весь дихромат аммония (из-за охлаждения). Полученный раствор поставили в кристаллизатор с холодной водой, и прилили тонкой струйкой в полуторном избытке (по сравнению с теоретическими расчетами) концентрированную серную кислоту (под тягой). При этом раствор сильно нагрелся, не растворившийся в воде дихромат аммония растворился. Раствор приобрел красно-оранжевую окраску. Охладили смесь дихромата аммония с серной кислотой в кристаллизаторе, сменили воду (в кристаллизаторе) на холодную, и, не вынимая стакан с раствором из кристаллизатора, стали медленно, по каплям приливать (при перемешивании) к раствору спирт (температура реакции не должна превышать 40°C). После завершения реакции раствор приобрел зеленую окраску (обусловленную ионами Cr^{3+}). В ходе этого процесса ощущался характерный запах продуктов окисления спирта, ацетальдегида (прелых яблок) и уксусной кислоты. При приливании спирта раствор сильно нагревался, воду в кристаллизаторе пришлось менять несколько раз. Спустя некоторое время из раствора стали выпадать мелкие фиолетовые кристаллы. Через 5 дней количество выпавших кристаллов увеличилось. Раствор с кристаллами был отфильтрован на водоструйном насосе с использованием стеклянного фильтра и промыт, сначала небольшим количеством дистиллированной воды, а затем 70% спиртом (чтобы кристаллы быстрее высохли и не потеряли кристаллизационную воду). Кристаллы были оставлены в фарфоровой чашке, закрыты фильтровальной бумагой и оставлены сушиться при комнатной температуре. Спустя два дня кристаллы высохли. Сухой шенит имел бледно-фиолетовый цвет.



Уравнение реакции:





Теоретические данные:

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 46 \text{ г/моль}$$

$$M((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 252 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 478 \text{ г/моль}$$

$$\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ г/см}^3$$

$$\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,84 \text{ г/см}^3$$

$$\rho(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 0,79 \text{ г/см}^3$$

$$S \text{ H}_2\text{O}((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 35,6 \text{ г на } 100 \text{ мл H}_2\text{O}$$

Расчеты.

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 10 \text{ г}$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,0397 \text{ моль}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 28,09 \text{ г (для растворения } (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 28,09 \text{ мл}$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1588 \text{ моль (по уравнению реакции)}$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2382 \text{ моль (с учетом полуторного избытка)}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 23,345 \text{ г (с учетом полуторного избытка)}$$

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 12,69 \text{ мл (с учетом полуторного избытка)}$$

$$n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 0,119 \text{ моль}$$

$$n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 0,238 \text{ моль (с учетом двойного избытка)}$$

$$m(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 10,957 \text{ г (с учетом двойного избытка)}$$

$$V(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 13,87 \text{ мл (с учетом двойного избытка)}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0,675 \text{ моль}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 12,15 \text{ г}$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 12,15 \text{ мл (по реакции)}$$

$$n(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 0,0794 \text{ моль}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 37,95 \text{ г}$$

Было получено 20,6 г хромоаммонийных квасцов. Выход продукта составил 54,3%. Небольшой выход хромоаммонийных квасцов может быть объяснен не полной кристаллизацией из раствора и потерями при промывании.

1.3. Синтез кобальтаммонийного шенита.

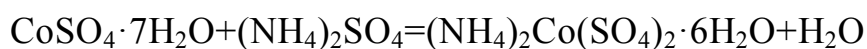
Методика получения. Наблюдения. Расчеты.

Для получения шенита использовались кристаллогидрат $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Приготовили насыщенные горячие растворы $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Прилили раствор CoSO_4 к раствору $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Начали выпадать кристаллы. После охлаждения в кристаллизаторе количество выпавших кристаллов увеличилось. Далее осадок был отфильтрован на водоструйном насосе и оставлен сушиться (при комнатной температуре). В результате получился порошок розового цвета.



Уравнение реакции:



Теоретические данные:

$$M(\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 281 \text{ г/моль}$$

$$M((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 132 \text{ г/моль}$$

$$S(\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 61 \text{ г (при } 80^\circ\text{C (на } 100 \text{ г H}_2\text{O))}$$

$$S((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 94,1 \text{ г (при } 80^\circ\text{C (на } 100 \text{ г H}_2\text{O))}$$

Расчеты:

$$m(\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 35 \text{ г}$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 35/281 = 0,1246 \text{ моль}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 16,44 \text{ г}$$

Рассчитаем объём воды, необходимой для приготовления горячих (при 80°C), насыщенных растворов

1) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

$$16,44/m = 94,1/100 \text{ (m- масса воды)}$$

$$m = 17,47 \text{ г}$$

$$V = 17,47 \text{ мл}$$

2) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

$35/m=61/100$ (m- масса воды)

$m=57,38\text{г}$

$V=57,38\text{мл}$

Теоретическая масса шенита равна: $m_{\text{теор.}}=49,22\text{г}$

Выход. После высушивания, масса шенита оказалась равной 46,95г, что соответствует выходу 95,4 %.

1.4 Получение никельаммонийного шенита.

Методика получения. Наблюдения. Расчеты.

Методика получения аналогична методике получения кобальтаммонийного шенита. Сливаются горячие насыщенные растворы $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Выпавший осадок фильтруем и высушиваем. После того, как осадок высох, он приобрел красивый голубой цвет.



Теоретические данные:

$M(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})=281\text{г/моль}$

$M((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)=132\text{ г/моль}$

$S(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})=66,7\text{ г (при } 80^\circ\text{C (на } 100\text{ г H}_2\text{O))}$

$S((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)=94,1\text{ г(при } 80^\circ\text{C (на } 100\text{ г H}_2\text{O))}$

Расчеты:

$m(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})=35\text{г}$

$n((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)=35/281=0,1246\text{моль}$

$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)=16.44\text{г}$

Рассчитаем объём воды, необходимой для приготовления горячих (при 80°C), насыщенных растворов.

1) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

$16,44/m=94,1/100$ (m- масса воды)

$m=17,47\text{г}$

$V=17,47\text{мл}$

2) $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

$35/m=66,7/100$ (m- масса воды)

$m=52,47\text{г}$

$V=52,47\text{мл}$

Теоретическая масса шенита равна: $m_{\text{теор.}}=49,22\text{г}$

Выход. После высушивания, масса шенита оказалась равной 46,84г, что соответствует выходу 95,2%.

2. Синтез шпинелей и ринмановой зелени.

2.1. Методы синтеза.

2.1.1. Механический способ синтеза.

Суть этого метода синтеза заключается в том, что прекурсоры при нагревании разлагаются до оксидов металлов. Для достижения лучшей гомогенизации, смеси полученных прекурсоров взятые в стехиометрических количествах были перетерты в ступке. Затем смесь прекурсоров подвергалась термической обработке:

- 1) На газовой горелке;
- 2) На воздуходувной горелке;
- 3) В высокотемпературной печи.



1) Смесь прокаливалась в фарфоровом тигле на газовой горелке под тягой, до прекращения выделения газов (выделялся белый дым, который был замечен невооруженным глазом). При нагревании смесь плавилась, из-за большого количества кристаллизационной воды содержащейся в исходных шенитах. После прекращения выделения газов тигель охлаждали, а затем перетирали содержимое в ступке и засыпали получившийся порошок в алундовый тигель. Потеря массы после данного этапа термической обработки соответствовала

полной потере кристаллизационной воды, полному разложению сульфата аммония и частичному разложению сульфатов металлов.

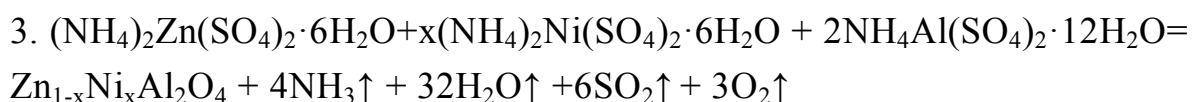
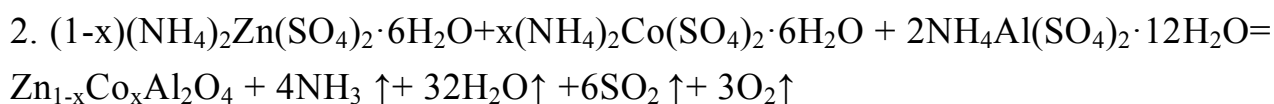
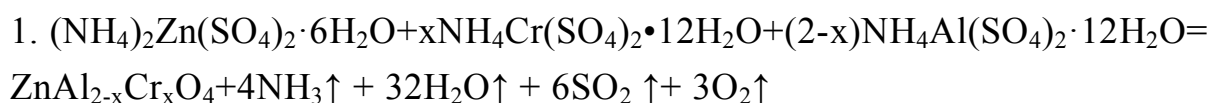
2) Далее смесь прокаливалась в алундовом тигле на воздуходувной горелке.

Прокаливание проводили под тягой до тех пор, пока не прекращалось выделение газов и изменение цвета образца. После прокаливания образцы снова перетирали в ступке (для лучшей гомогенизации).

3) После следовал обжиг в высокотемпературной печи при 900 или 1200 градусах.



Формальные уравнения реакций синтеза:



2.1.2. Химические способы синтеза.

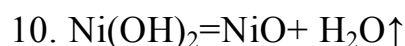
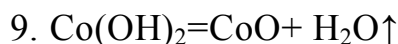
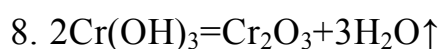
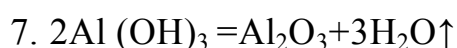
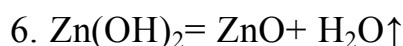
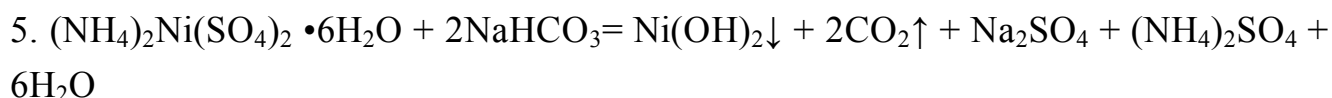
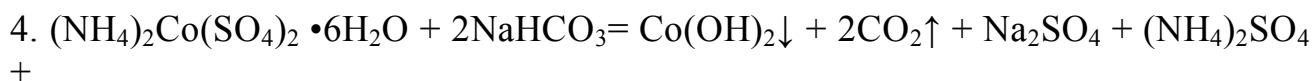
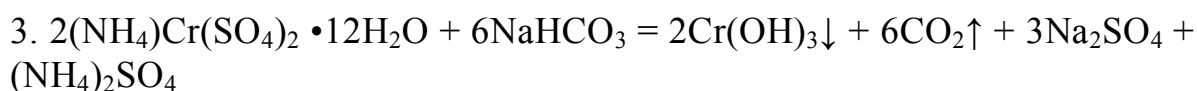
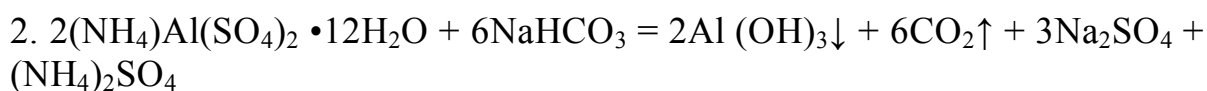
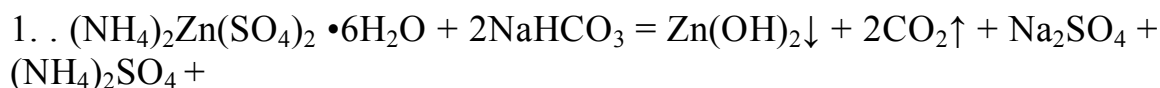
2.1.2.1. Соосаждение с гидрокарбонатом натрия.



В кипящую воду при перемешивании на магнитной мешалке высыпали слегка перемешанную стехиометрическую смесь прекурсоров и рассчитанного количества сухого гидрокарбоната натрия. Выпадал хлопьевидный осадок гидроксидов. Затем осадок промывался (декантацией) горячей дистиллированной во-

дой, до полного удаления карбонат- и сульфат-ионов из раствора. Наличие сульфат- и карбонат-анионов в растворе проверяли проводя качественную реакцию с нитратом бария (при наличии данных анионов наблюдалось выпадение белого осадка). Когда помутнения с очередной порцией раствора над осадком не происходило, декантировали осадок, а затем фильтровали на бумажном фильтре. После фильтр с осадком клали в сушильный шкаф на пару часов, до полного высыхания. Затем смесь тщательно перетирали в ступке и отжигали в фарфоровом тигле на газовой горелке. После этого получившуюся смесь повторно перетирали и отжигали в печи.

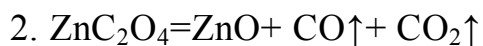
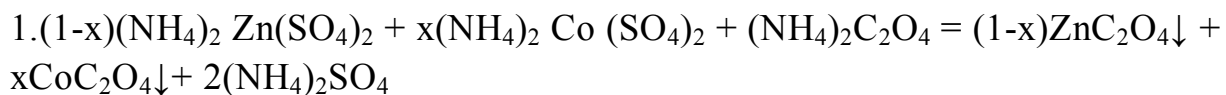
Формальные уравнения реакций синтеза:



2.1.2.2. Соосаждение с оксалатом аммония. (Получение ринмано-вой зелени)

В насыщенный раствор $\text{(NH}_4\text{)}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при перемешивании приливали насыщенный раствор стехиометрической смеси шенитов. Сразу выпадал осадок оксалатов кобальта и цинка. После, осадок фильтровали на водоструйном насосе, проливали небольшим количеством спирта и высушивали. Затем порошок переносили в фарфоровый тигель и прокаливали на горелке, до прекращения выделения газов и изменения цвета.

Уравнения реакций синтеза:



2.2. Синтез шпинелей.

Для синтеза шпинелей нами были использованы два метода синтеза, а именно, соосаждение с гидрокарбонатом натрия и механический метод. Приведем лишь выход шпинелей, их массу, способ гомогенизации, температурный режим в печи и цвет (См. фото).

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

X	Способ гомогенизации	T, °C	m _{теор.} , г	m _{прак.} , г	Выход, %
0.1	Сплавление	900	0.5	0.48	96
0.2	Сплавление	1200	0.5	0.49	98
0.2	Сплавление	900	0.5	0.47	94
0.2	Соосаж. с NaHCO ₃	900	0.5	0.36	72
0.3	Сплавление	1200	0.5	0.48	96
0.3	Сплавление	900	0.5	0.47	94
0.4	Сплавление	1200	0.5	0.46	92
0.6	Сплавление	1200	0.5	0.48	96
0.8	Сплавление	1200	0.5	0.47	94

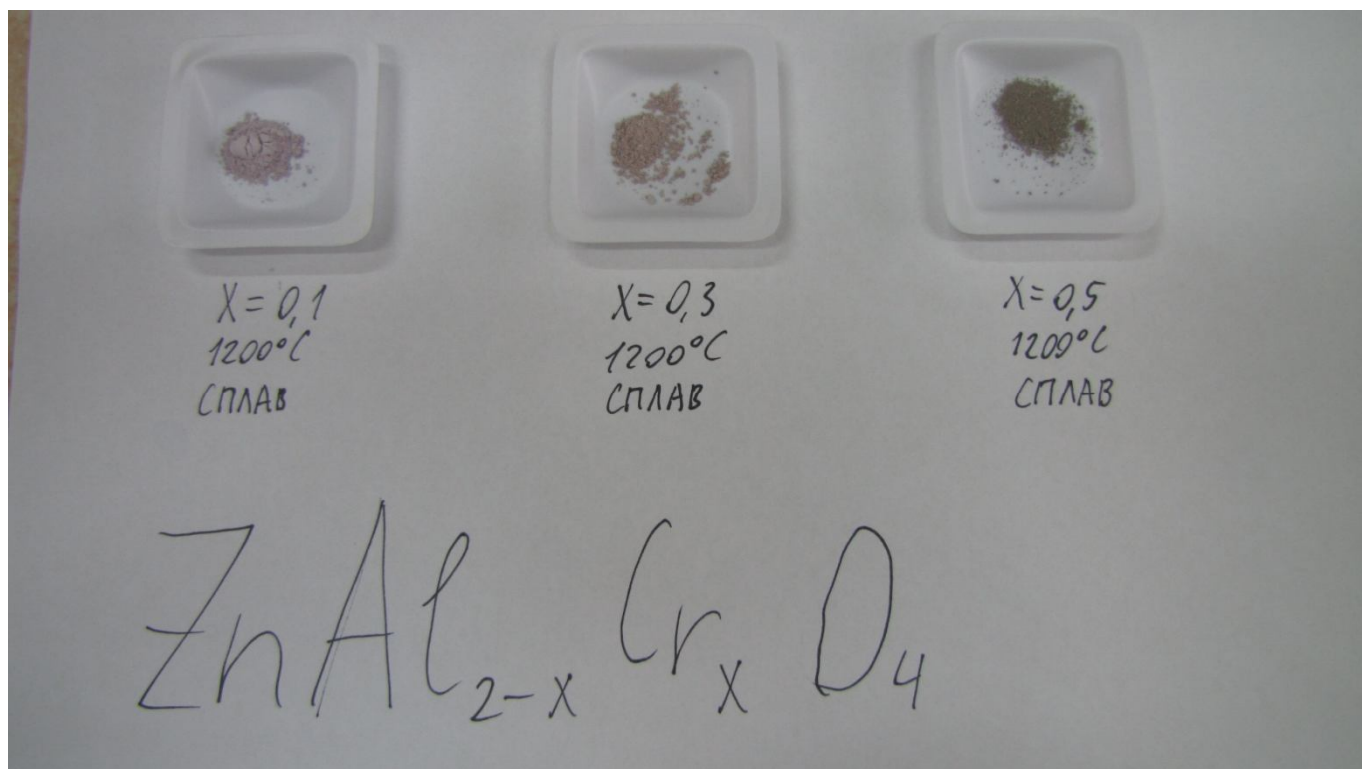
Синтез шпинелей состава $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$

X	Способ гомогенизации	T, °C	m _{теор.} , г	m _{прак.} , г	Выход, %
0.1	Соосаж. с NaHCO_3	900	0.5	0.35	70
0.2	Сплавление	900	0.5	0.48	96
0.3	Соосаж. с NaHCO_3	900	0.5	0.34	68
0.4	Сплавление	1200	0.5	0.47	94
0.6	Сплавление	1200	0.5	0.47	94
0.8	Сплавление	1200	0.5	0.48	96

Синтез шпинелей состава $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$.

X	Способ гомогенизации	T, °C	m _{теор.} , г	m _{прак.} , г	Выход, %
0.1	Сплавление	1200	0.5	0.48	0.96
0.3	Сплавление	1200	0.5	0.47	0.94
0.5	Сплавление	1200	0.5	0.48	0.96





Выводы. В образцах шпинелей состава $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ полученных при одинаковых условиях ($1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, полученные методом сплавления) прослеживается закономерная зависимости цвета от степени допирования кобальтом, а именно усиление интенсивности цвета и появление зеленого оттенка при $x=0.8$ обусловленное появлением ринмановой зелени, образовавшейся помимо шпинели. Также при сравнении шпинелей имеющих один и тот же состав ($x=0.2$), полученных при разных условиях, видно, что самая лучшая гомогенизация была осуществлена при использовании метода гидрокарбонатного соосаждения, такой вывод был сделан с учетом интенсивности окраски, а также цвета и условий получения. Образец, полученный с использованием метода сплавления, подвергавшийся термической обработке при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ имел цвет не соответствующий цвету конечной шпинели, грязно зеленый цвет можно объяснить частичным образованием ринмановой зелени и оксидов кобальта. Но после повторной температурной обработки при $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ цвет стал синим. Образец, полученный методом гидрокарбонатного соосаждения, не прокаленный воздушной горелке, как предыдущие два, после термической обработке в печи, при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, имел насыщенный синий цвет.

Шпинели состава $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$. Судя по цвету полученных образцов можно сделать вывод, что вклад в цвет шпинели вносит термическая обработка и метод гомогенизации. Образцы полученные с использованием сплавления прекурсоров при $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ имеют закономерно усиливающуюся интенсивность цвета. Как и в случае предыдущей шпинели метод гидрокарбонатного соосаждения

позволил осуществить гомогенизацию лучше, по сравнению с механическим методом.

Шпинели состава $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$. Интенсивность цвета усиливается при увеличении x .

2.3. Синтез ринмановой зелени.

Для синтеза ринмановой зелени нами был использован метод оксалатного осаждения. Все образцы подвергались термической обработке на горелке. Приведем лишь выход шпинелей, их массу, и цвет (См.фото).

X	$m_{\text{теор.}}, \text{ г}$	$m_{\text{прак.}}, \text{ г}$	Выход, %
0.05	0.5	0.37	74
0.1	0.5	0.34	68
0.2	0.5	0.36	72
0.3	0.5	0.35	70



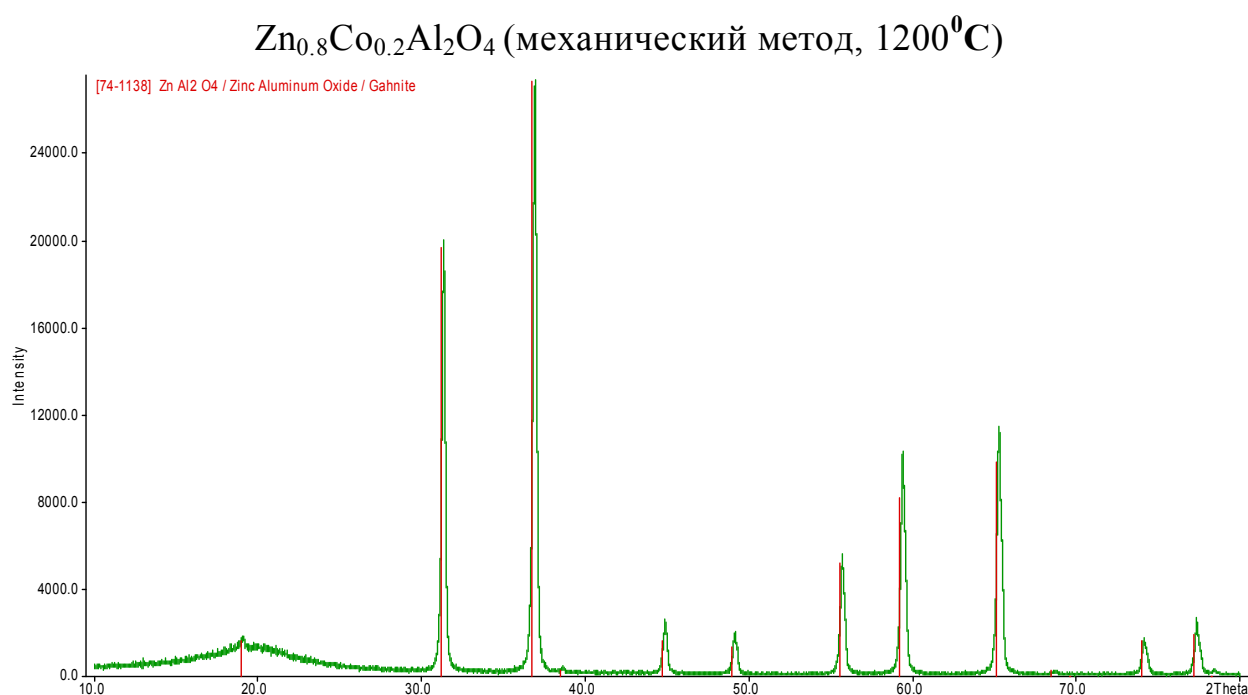
Вывод. Как и во всех предыдущих шпинелях в данном смешанном оксиде при увеличении содержания кобальта наблюдается усиление интенсивности цвета. При $x=0.3$ цвет соединения был просто черным, такой цвет обусловлен оксидом кобальта который имеет черный цвет. При $x=0.2$ цвет образца был темно зеленым. Видимо максимальная степень допирования кобальтом лежит около

$x=0.2$. Изменение x на 0.05 от $x=0.05$ к $x=0.1$ происходит переход от ярко зеленого к темно зеленому.

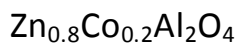
Вывод. Итак, с учетом полученных данных можно сделать вывод, что наилучшая гомогенизация достигается при использовании метода гидрокарбонатного соосаждения. Наибольший выход достигается при использовании механического способа гомогенизации, но использование гидрокарбонатного соосаждения одновременно отнимает довольно много времени, но исключает стадию прокаливания на воздуходувной горелке, что в конечном итоге ускоряет синтез образцов шпинели. Самый быстрый и менее трудоемкий синтез, это получение ринмановой зелени с использованием оксалатного соосаждения, потому что в-первых после выпадения осадка и охлаждения раствора, его можно сразу фильтровать на водоструйном насосе, проливание спиртом ускоряет сушку осадка, затем его сразу же можно нагревать на простой горелке. Использование данного метода позволяет избежать прокаливания на воздуходувной горелке, а также последующей температурной обработки в печи.

3.РФА

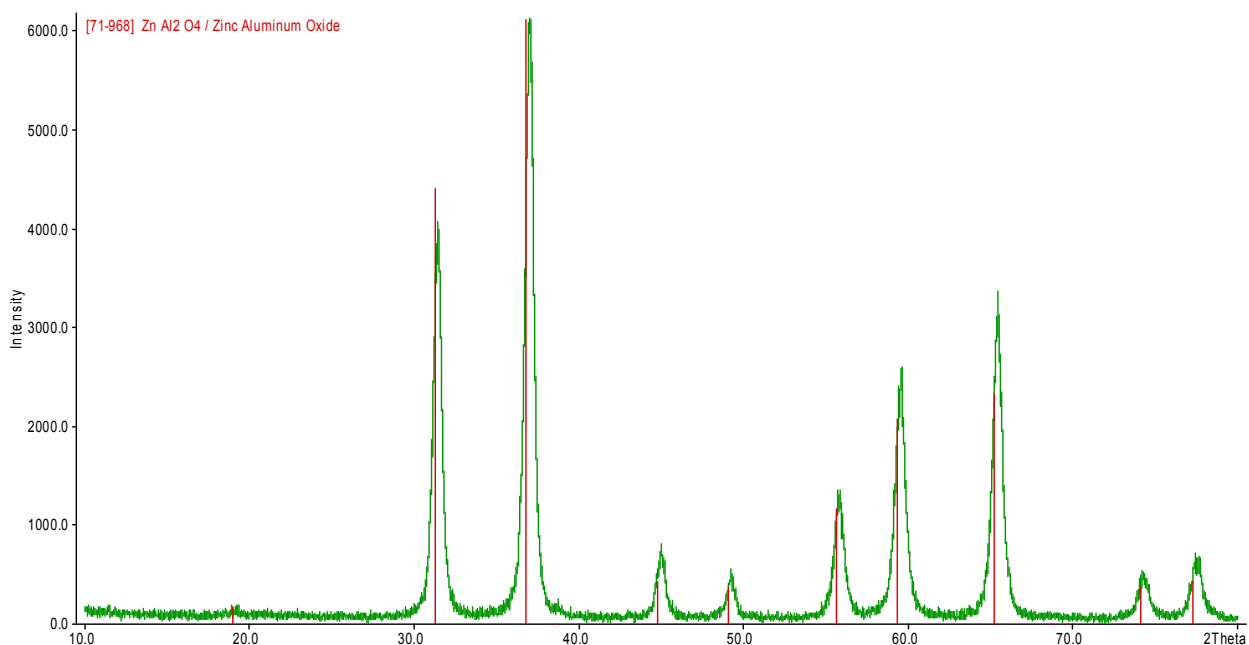
Приведём некоторые получившиеся рентгенофазовые диаграммы и график зависимости параметра элементарной ячейки от степени допирования для кобальтовой шпинели. Также хотелось добавить, что с учётом данных, полученных с помощью РФА, примесных кристаллических фаз обнаружено не было.



Первый пик соответствует аморфной фазе, присутствующей в получившейся шпинели.

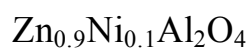


(гидрокарбонатное соосаждение, 900°C)



На данной же диаграмме аморфных фаз не обнаружено. По сравнению с предыдущей диаграммой, на данной диаграмме интенсивность пиков меньше, а ширина пиков больше. Можно сделать вывод, что размер частиц при гидрокарбонатном соосаждении получается меньше, чем при механическом методе.

В подтверждение приведём следующую диаграмму:



(гидрокарбонатное соосаждение, 900 °C)

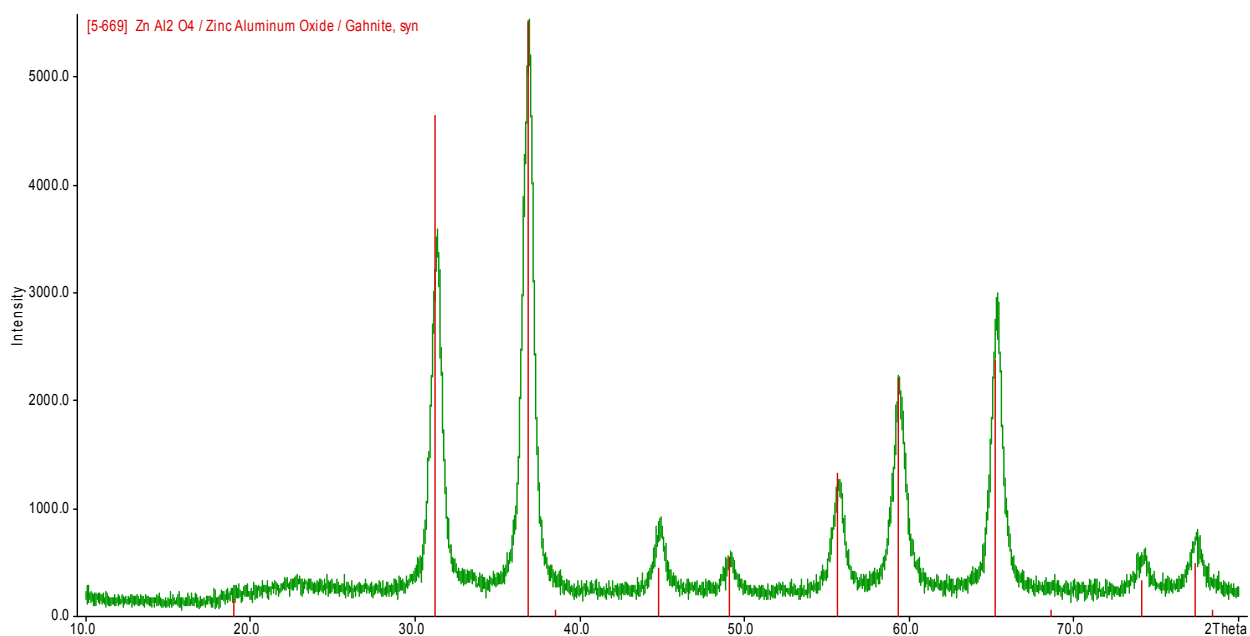
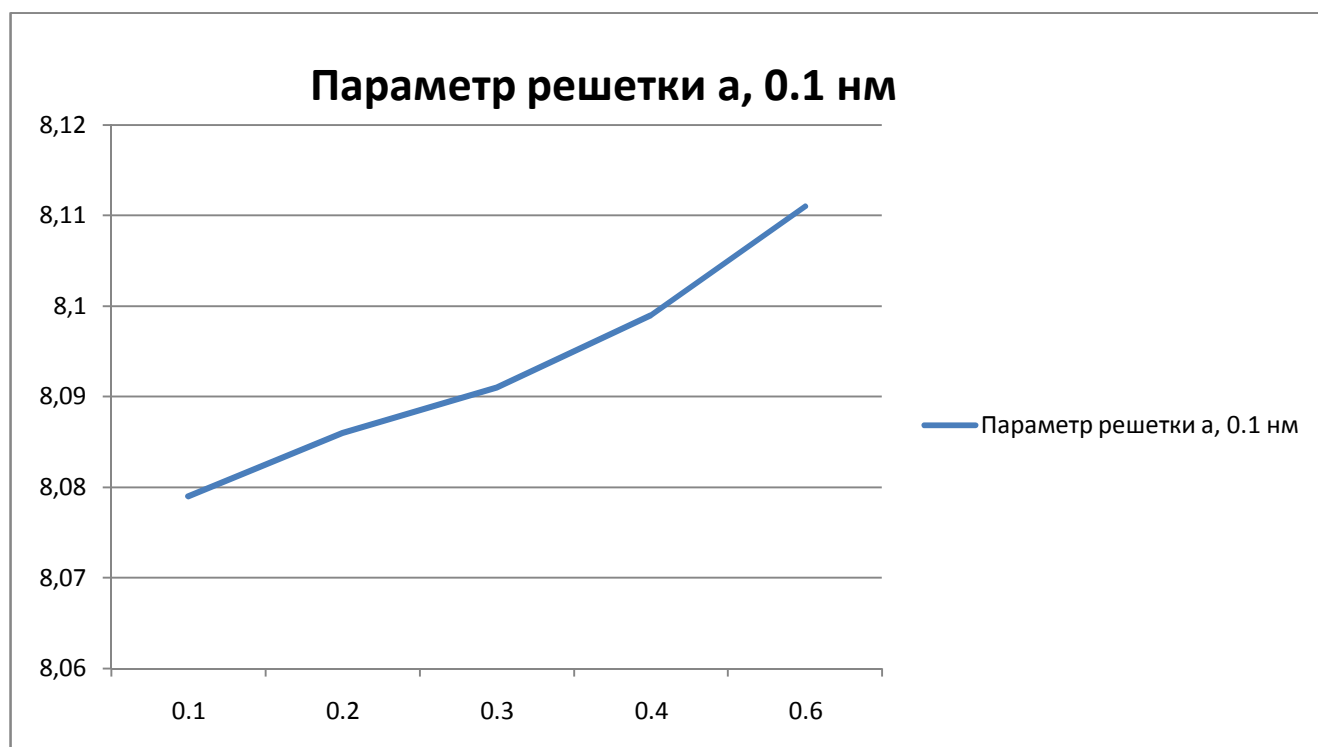


График зависимости параметра решётки от степени допирования кобальтом для цинк-алюминиевой шпинели:



Из приведённого графика можно сделать вывод, что выполняется закон Вегарда.

IV. Заключение. Итоги и выводы.

1. Синтезированы образцы шпинели состава $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$, $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$, $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$ и ринмановой зелени.
2. Исследована зависимость параметра кристаллической решётки от количества допирующего агента.
3. Мы находим способ спекания оксалатов более эффективным по следующим причинам. Он значительно проще и быстрее других способов синтеза, оксалаты очень быстро прокаливаются на газовой горелке и соединения образуются сразу. К тому же, данный способ синтеза не требует использования воздуходувной горелки.
4. Установлена граница допирования оксида цинка кобальтом.
5. Научились синтезировать шпинели и ринманову зелень, а также проводить анализ полученных образцов по данным РФА.

V.Список литературы

1. Вест А. Химия твёрдого тела. Теория и приложения: в 2-х частях.
2. Неорганическая химия в трёх томах. Под редакцией Ю.Д. Третьякова.
3. Н.Л. Глинка. Общая химия.
4. Большая советская энциклопедия.
5. Н.С. Ахметов. Общая и неорганическая химия.
6. Д.О. Чаркин, А.И. Баранов, П.С. Бердоносков. Методическая разработка «Начала химического эксперимента».
7. Справочник химика. Том третий.
8. Н.Н. Гринвуд, А.Эрншоу Химия элементов в двух частях

VI.Благодарности

Выражаем благодарности нашим преподавателям:

Жирову Александру Ивановичу,

Брылёву Олегу Александровичу,

Гаршеву Алексею Викторовичу,

Григорьевой Анастасии Вадимовне,

а также работникам практикума.