

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА.

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

Отчет по десятинедельному практикуму:

**Синтез неорганических соединений на основе оксидов цинка, кобальта,
никеля, алюминия и хрома.**

Выполнили студенты ФНМ МГУ 1-ого курса:

Орлов Н.К.

Солдатенко А.В.

Фалалеев Н.С.

Руководители:

Жиров Александр Иванович

Брылев Олег Александрович

Гаршев Алексей Викторович

Григорьева Анастасия Вадимовна



Москва

2011

Содержание.

1. Введение	3
1.1. Цели работы.	3
1.2. Обзор литературы и историческая справка.	3
1.3. План работы.	4
2. Экспериментальная часть работы.	4
2.1. Синтез прекурсоров.	4
2.2. Синтез ринмановой зелени.	8
2.3. Синтез шпинелей со структурой $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$.	10
2.4. Синтез твердых растворов со структурой $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$.	13
2.5. Синтез твердых растворов со структурой $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$.	14
2.6. Синтез сложных оксидов $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$.	15
3. Результаты и выводы.	16
4. Благодарности.	16
5. Потери и приобретения.	16
6. Использованная литература.	17
Приложение 1. (РФА)	18
Приложение 2. (Фотографии)	20

1. Введение

1.1. Цели работы.

Целями данной работы было определено:

- Получить различные твердые растворы оксидов алюминия, цинка, никеля, кобальта и хрома с различной концентрацией компонентов различными способами гомогенизации (механическим и химическим).
- Исследовать полученные образцы, в частности, установить, являются ли они твердыми растворами или механической смесью оксидов. Установить взаимосвязь между концентрацией хромофоров и интенсивностью окраски.
- Сравнить образцы, полученные различными путями, установить наиболее предпочтительный способ синтеза.
- Научится основным приемам обращения с лабораторным оборудованием.

1.2. Обзор литературы и историческая справка.

Большая часть драгоценных камней — твердые растворы оксидов металлов. Например, благородная шпинель представляет собой $MgAl_2O_4$.

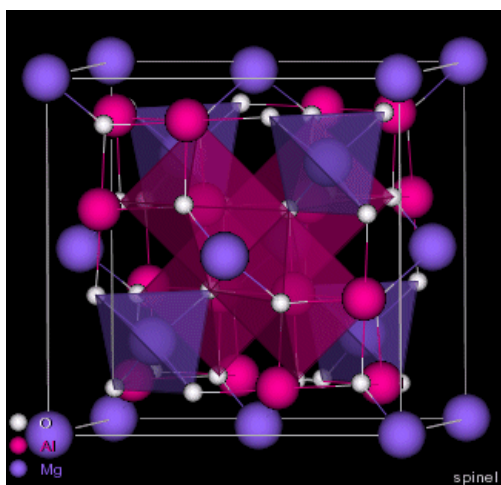


Рисунок 1. Кристаллическая структура благородной шпинели.

Шпинели (шпинелиды) — минералы общей формулой AB_2O_4 или $A(A,B)O_4$, где A — Mg, Zn, Mn, Fe, Ni, Co; B — Al, Mn, Fe, Ti, V, Cr. В пределах каждого изоморфного ряда смесимость полная, а между членами различных рядов — ограниченная.

Квасцы — двойные сульфаты трехвалентных металлов с общей формулой $RMe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, где R — K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , или NH_4^+ ; Me — Al^{3+} , Ga^{3+} , Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} и др. Форма кристалла — октаэдр.

Шениты — двойные сульфаты двухвалентных металлов вида $RMe_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, где R — K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , или NH_4^+ ; Me — Mg^{2+} , V^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} . Кристаллическая система — моноклинная призма.

Прозрачные кристаллы благородной шпинели, окрашенные в густой красный цвет, называют рубиновой шпинелью; в розовый — рубин-балэ. Рубиновую шпинель часто принимали за рубины. Например, знаменитый рубин Тимура, до недавнего времени хранившийся в Букингемском дворце, как было доказано в 1851 году, оказался второй по величине в мире благородной шпинелью. Самый большой камень шпинели, который служит основанием креста Большой императорской короны Российской империи, тоже долгое время считался рубином.

Твердые растворы, как и жидкие, представляют собой однородную среду, но атомы строго упорядочены, как и в любом кристаллическом теле. При этом часть атомов (ионов) в кристаллической решетке замещается другими.

В настоящее время твердые растворы со структурой шпинели находят применения в различных сферах человеческой деятельности, поэтому важно знать свойства хотя бы некоторых из них.

Например, ринманова зелень — твердый раствор оксида кобальта в оксиде цинка. Такой раствор существует при содержании CoO менее 30% (кристаллическая решетка типа вюрцита), при содержании CoO больше 70% тоже существует твердый раствор (кристаллическая решетка типа $NaCl$), но уже оксида цинка в оксиде кобальта. Открытая в восемнадцатом веке и некоторое время применявшаяся в качестве красящего пигмента, в наши дни ринманова зелень может найти применение в современной спиновой электронике, позволит создать компьютер будущего.

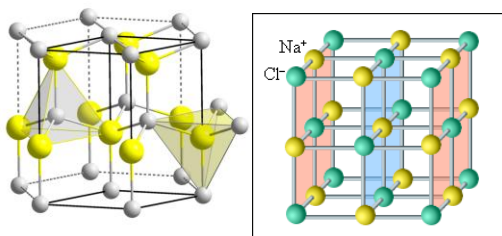


Рисунок 2. Кристаллическая решетка вюрцита (слева) и $NaCl$ (справа).

1.3. План работы.

Можно выделить несколько крупных этапов работы, необходимых для достижения поставленных целей:

- ✧ Сбор информации о предстоящем синтезе из различных источников.
- ✧ Синтез прекурсоров.
- ✧ Синтез целевых продуктов.
- ✧ Анализ полученных веществ различными методами.

В качестве целевых продуктов были определены твердые растворы в системах CoO-ZnO, NiO-ZnO и шпинели ZnAl_2O_4 с частичным замещением атомов цинка на атомы кобальта или никеля; или замещение алюминия хромом.

2. Экспериментальная часть работы.

2.1. Получение прекурсоров.

Исходя из наличия реактивов, знаний и оборудования в практикуме, было принято решение попробовать следующие методы синтеза целевых веществ:

- Механическая гомогенизация на воздушдувной горелке.
- Химическое соосложение: оксалатное и гидрокарбонатное.

Для всех трех перечисленных методов синтеза в качестве реагентов можно использовать квасцы и шениты.

Итак, было необходимо получить достаточное для дальнейшего синтеза количество алюмоаммонийных и хромоаммонийных квасцов, кобальт-, цинк-, никельаммонийных шенитов. Алюмоаммонийные квасцы было решено не синтезировать в связи с наличием больших запасов в практикуме.

Синтез всех необходимых шенитов протекал по реакции вида из сульфатов:

$\text{MeSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{Me}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где Me — Zn, Co, Ni.

Для получения $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ было предложено использовать насыщенный раствор сульфата цинка — отход работы аппарата Киппа. Так как цинк присутствует в большинстве конечных продуктов, необходимо было получить достаточно большое количество $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. По предварительным расчетам на всё потребуется около 80 г этого вещества. Полагая выход порядка двух третей от теоретического (получено в результате анализа отчетов предыдущих лет), надо получить теоретический выход в 120 г.

Тогда, исходя из формулы: $m = M_r \cdot n$ (где m — масса вещества, M_r — молярная масса, n — количество моль) и стереохимических коэффициентов уравнения реакции, можно получить следующие данные.

	ZnSO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Молярная масса г/моль	161	132	401
Количество, моль	0,3	0,3	0,3
Масса, г.	48,3	39,6	120

Таблица 1. Результаты расчета реагентов и продукта для синтеза цинкаммонийных шенитов.

Следует отметить, что здесь и далее масса сухих вещества для синтезов определялась по методу «трех взвешиваний», то есть взвешивалась пустая тара, тара с веществом и тара после высыпания вещества. Такая комбинация взвешиваний позволяет более точно установить реально отмеренный вес вещества, то есть учесть тот факт, что некоторое количество вещества прилипнет к таре.

Взяв растворимость сульфата цинка в воде при 20⁰С из справочника (54,4 г/100 мл), можно получить необходимую массу насыщенного раствора.

$$m = 48,3 / 54,4 * (100 + 54,4) = 137 \text{ г.}$$

Полученные насыщенные горячие, но не кипящие растворы сульфатов цинка и аммония были слиты и охлаждены в кристаллизаторе с холодной водой при постоянном помешивании стеклянной палочкой. Постепенно выпал белый осадок цинкаммонийного шенита. Осадок был отфильтрован под уменьшенным давлением на воронке со стеклянным фильтрующим дном.

Полученная масса «мокрого» осадка составила 101,5 г.; через 5 дней масса вещества составляла 87,83г, оно слиплось и поэтому было измельчено для улучшения высыхания, еще через 2 дня — 85,13; еще через неделю 85,02 г. Таким образом, был сделан вывод, что получено 85,02 грамма относительно сухого вещества. Выход составил 71%.

Аналогично были получены кобальт- и никельаммонийные шениты. Единственное отличие заключалось в том, что вместо уже готового насыщенного раствора соответствующих сульфатов брались сухие кристаллогидраты, из которых получался насыщенный раствор.

	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Молярная масса г/моль	263	132	395
Количество, моль	0,075	0,075	0,075
Масса, г.	19,73	9,9	29,63

Таблица 2. Результаты расчета реагентов и продукта для синтеза никельаммонийных шенитов.

Получено 23,43 г сухого никельаммонийного шенита. Цвет — зелено-голубой, точно цвет определить сложно, так как при естественном освещении кажется голубым, а при искусственном - зеленым. Выход составил 79% от теоретического. Кристаллы хорошо блестят.

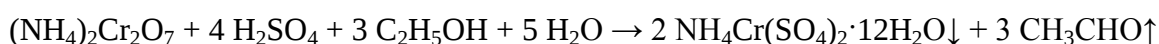
	$\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Молярная масса г/моль	263	132	395
Количество, моль	0,075	0,075	0,075
Масса, г.	19,73	9,9	29,63

Таблица 3. Результаты расчета реагентов и продукта для синтеза кобальт аммонийных шенитов.

Получено 19,45 г сухого никель-аммонийного шенита. Цвет — красно-оранжевый. Выход составил 65,6% от теоретического.

Синтез хромаммонийных квасцов шел по-другому.

Уравнение реакции можно записать так:



Так как реакция сильно экзотермичная и в процессе выделяется летучий ацетальдегид, реакция проводилась в вытяжном шкафу с соблюдением всех мер предосторожности и правил техники безопасности.

Так как серная кислота и этиловый спирт — жидкости, чтобы взять необходимое количество реагентов, удобно использовать объемные единицы. Полученные по уравнению реакции количества реагентов были переведены в объем по формуле пересчета через плотность (для кислоты - 1,84 г/мл; для спирта - 0,8). Фактически, содержание воды в спирте и концентрированной соляной кислоте не учитывалось, так как они были взяты с избытком (см. табл. 4).

	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	H_2SO_4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Молярная масса г/моль	252	98	46	478
Количество, моль	0,01	0,04	0,003	0,002
Масса, г.	2,52	3,92	1,38	9,56
Пересчет объем, мл		Теор. — 2,13 Взято. - 3	Теор. — 1,725 Взято. - 4	

Таблица 4. Результаты расчета реагентов и продукта для синтеза хромаммонийных квасцов.

Синтез проходил при объеме воды, равном 50 мл. Был приготовлен раствор рассчитанного количества кислоты и дихромата аммония в указанном объеме воды. По технологии

синтеза было положено поставить стакан в кристаллизатор с холодной водой, чтобы температура реакционного раствора не превышала 40 градусов, так как при такой температуре начинают образовываться ионы другого типа и осаждение квасцов становится невозможно. Это умышленно не было сделано. Вместо «классического» метода температура поддерживалась на заданном уровне очень постепенным вливанием по каплям спирта. Это потребовало около сорока минут кропотливой работы, во время которой «правильность» температуры отслеживалась по цвету раствора (должен быть очень темно-фиолетовым, а не зеленым). После этого стакан с раствором был оставлен при комнатной температуре под тягой упариваться в естественных условиях. Через неделю маточный раствор был слит и на дне были обнаружены крупные (до 1,5 см) прозрачные кристаллы темного красно-фиолетового цвета, большой размер которых можно объяснить низкой скоростью остывания раствора и малым количеством точек кристаллизации, так как стакан перед синтезом был тщательно вымыт.

Полученные кристаллы были вымыты и высушены между двумя листами фильтровальной бумаги, после чего взвешены. Их масса составила 7,12 г. Выход — 74,5%.

	Масса полученного вещества, г.	Выход % от теоритического.	Цвет
$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	85,02	71%	
$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	23,43	79%	
$(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	19,45	66%	
$\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	7,12	75%	

Таблица 5. Сводная таблица полученных квасцов и шенитов.

Синтез целевых продуктов.

После получения всех необходимых для дальнейшего синтеза веществ, можно переходить непосредственно к синтезу шпинелидов, в ходе которого стоит цель попробовать различные методы гомогенизации, в том числе и на образце с одинаковым количественным и качественным составом.

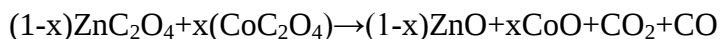
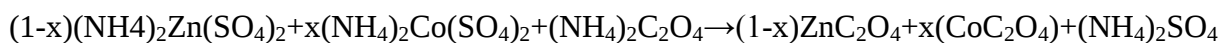
2.2. Синтез ринманновой зелени.

Ринманова зелень — твердый раствор оксида кобальта в оксиде цинка.

По фазовой диаграмме было установлено, что такой раствор существует при содержании CoO менее 30% (зеленый), при содержании CoO больше 70% тоже существует твердый раствор (розовый), но уже оксида цинка в оксиде кобальта. При всех промежуточных соотношения образуется смесь оксидов. Известно, что ринманова зелень имеет зеленый цвет при содержании оксида кобальта до 5%, а при дальнейшем увеличении содержания оксида кобальта становится настолько темной, что кажется черной. Поэтому было решено получить три твердых раствора: с содержанием CoO 1%; 2,5%; 5%.

$Zn_{1-x}Co_xO$, где x — 0,01; 0,025; 0,05.

Так как кобальт и цинк — двухвалентные металлы, очень удобно воспользоваться методом оксалатного соосаждения. Образующиеся в результате соли щавелевой кислоты разлагаются с образованием оксида металла и углекислого и угарного газов при достаточно низкой температуре, достижимой на горелке Теклю.



Стоит отметить, что количество молей цинка и кобальта сохраняется в результате реакции, что вполне закономерно. Таким образом, расчеты навесок резко облегчаются, так как нет необходимости рассчитывать массу продуктов промежуточных стадий синтеза. Аналогично ведутся расчеты навесок и при использовании других методов получения целевых продуктов.

Получение ринмановой зелени проходило в несколько этапов:

1. Рассчитанное количество шенитов, предварительно перетертых в ступке, растворяют в нагретой до кипения воде, перемешивая стеклянной палочкой. В отдельном стакане готовится горячий раствор оксалата аммония в двукратном избытке.
2. После приливания раствора шенитов к раствору оксалата аммония (предварительно было установлено, что именно при такой последовательности реакция происходит быстрее), получившийся раствор постепенно остывал при комнатной температуре, через некоторое время ставился в кристаллизатор с холодной водой. В начале остывания раствор перемешивался и затирался стеклянной палочкой для инициации кристаллизации. Постепенно происходило замучивание раствора и на дно стакана начинал оседать осадок. После такого охлаждения маточный раствор становился прозрачным, а все оксалаты ложились на дно стакана.
3. Оксалаты отфильтровывались на фильтре Шотта, промывались маточным раствором и этиловым спиртом, подсушивались на фильтре.
4. Полученную смесь оксалатов (в случае получения ринмановой зелени она была светло-розового цвета) нагревали в фарфоровом тигле, наблюдалось постепенное изменение цвета от светло-розового до зеленого.

Для того чтобы подтвердить, что уже при температуре, достижимой на обычной горелке, получается однофазное вещество, один из образцов обжигали после горелки последовательно в течение 2 часов при $t=900^0$ и потом еще 2 часа при $t=1200^0$. Так как после обоих нагреваний цвет вещества при сравнении «на глаз» не отличался от цвета, полученного при обжиге на горелке Теклю, и потеря массы вещества составила всего 0,5%, был сделан вывод, что полученный на горелке образец однофазен и остальные образцы обжигать в печи нет необходимости.

	Масса цинково го шенита, г	Масса кобальто вого шенита, г	Масса оксалата аммония, г	Теоретическ ий выход продукта, г	Фактически й выход, г	% выхода от теоретичес кого
$Zn_{0,99}Co_{0,01}O$	9,9	0,096	6,2	2,02	1,68	83%
$Zn_{0,975}Co_{0,025}O$	9,75	0,246	6,2	2,02	1,63	81%
$Zn_{0,95}Co_{0,05}O$	18,38	1	12	3,9	3,19	82%

Таблица 6. Расчет необходимой массы реагентов и определение % выхода.

	Способ обжига	Приблизительный цвет
$Zn_{0,99}Co_{0,01}O$	горелка	
$Zn_{0,975}Co_{0,025}O$	горелка	
$Zn_{0,95}Co_{0,05}O$	горелка	
$Zn_{0,95}Co_{0,05}O$	900°	
$Zn_{0,95}Co_{0,05}O$	1200°	

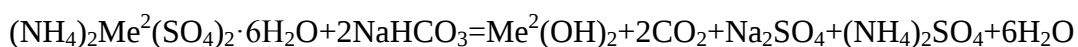
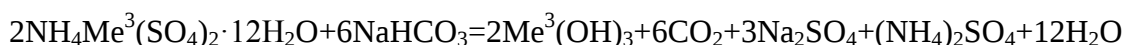
Таблица 7. Сравнение цвета полученной ринмановой зелени в зависимости от концентрации CoO в твердом растворе.

2.3. Синтез шпинелей со структурой $Co_xZn_{1-x}Al_2O_4$.

Для получения шпинелей вида $Co_xZn_{1-x}Al_2O_4$ приведенный выше метод оксалатного соосаждения не подходит, так как алюминий трехвалентный металл. Поэтому было предложено получать такую шпинель методом гидрокарбонатного соосаждения или механической гомогенизации.

Гидрокарбонатное соосаждение.

Общая схема реакций



где Me^3 — Al, Cr; Me^2 — Zn, Ni, Co в рассматриваемых в этом отчете синтезах.

1. К перетертой в ступке сухой смеси шенитов и квасцов (расчет см. табл. 8) добавляется гидрокарбонат натрия с 10% избытком и легко перетирается для образования механической смеси порошков.
2. В горячую воду, находящуюся в литровом стакане на магнитной мешалке (около 700 мл), при постоянном помешивании постепенно, но быстро всыпается подготовленная сухая смесь. Так как при попадании в воду начинается бурное вспенивание, всыпание производится небольшими порциями.
3. После доведения до кипения, проверяется pH раствора с помощью индикаторной бумаги. Раствор должен быть слабощелочным. Во время синтезов было получено pH=8-9. Постепенно при отстаивании выпадает большими хлопьями осадок гидрооксидов. Из-за конвекционных потоков жидкости в стакане наблюдается значительно большая толщина слоя осадка в середине стакана, чем у стенок.
4. Проводится промывание осадка горячей водой до тех пор, пока пробы на сульфат и карбонат ион не окажутся отрицательными. (Проба жидкости из реакционного стакана отбирается в пробирку с растворимой солью бария, например BaCl_2 . Помутнения раствора свидетельствует о наличии SO_4^{2+} , так как сульфат бария не растворим. Подкисляя этот раствор HCl , можно определить наличие CO_3^{2+}). Как правило, во время синтеза хватало 5-6 промываний с максимально полным сливанием жидкости.
5. Фильтруется осадок на фильтровальной бумаге. Затем фильтр сушится в сушильном шкафу при 150°C до высыхания. Как правило, хватало 3 ч.
6. Полученная смесь гидрооксидов перетирается в ступке и прокаливается в фарфоровом тигле на горелке. При этом гидрооксиды становятся оксидами. Нагрев производится в несколько этапов с промежуточным охлаждением и перетиранием в ступке до состояния гомогенности, определяемого визуально.
7. Порошок помещается в алундовый тигель и отправляется на обжиг в электропечь при температуре 900° или 1200° на 2 часа.

Для ускорения расчетов имелось в виду, что на моль трехвалентного металла идет 3 моля гидрокарбоната, двухвалентного — два. Таким образом, при синтезе равного количества $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ и $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ количество NaHCO_3 и алюмоаммонийных квасцов одинаковое для любого значения x .

Цвет оседающих гидрооксидов — от нежно-розового до ярко-розового в зависимости от концентрации $\text{Co}(\text{OH})_2$. Смесь после прокаливания на горелке — от светло-серой до темно серо-синей.

	Кобальтовый шенит, г.	Цинковый шенит, г.	Теоретический выход, г.
$\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,4	3,6	2,8
$\text{Co}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$	1,19	2,81	2,79
$\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$	1,97	2	2,77
$\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Al}_2\text{O}_4$	2,77	1,2	2,77
$\text{Co}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$	3,55	0,4	2,75

Таблица 8. Расчет необходимых реагентов и определение теоритического выхода $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$.

Во всех случаях брались реагенты так, чтобы атомов кобальта и цинка получилось бы в сумме 0,01 моль, а алюминия — 0,02. Тогда необходимо для синтеза каждого из образцов 9,04 г. алюмоаммонийных квасцов и 7,4 г NaHCO_3 с учетом избытка.

Обжиг проводился в течение 2 часов при 900° .

	Фактический выход, г	% выхода от теоретического	Приблизительный цвет
$\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$	1,67	59%	
$\text{Co}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$	1,73	62%	
$\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$	1,56	56%	
$\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Al}_2\text{O}_4$	1,81	65%	
$\text{Co}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$	1,79	65%	

Таблица 9. Фактический выход синтеза $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$

Также был опробован метод механической гомогенизации на примере синтеза $\text{Co}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$.

Мелкоперетертые шениты и квасцы, взятые исходя из требуемой пропорции, сначала обжигались на обычной горелке и на воздуходувной (в алундовом тигле). Несколько раз вещество охлаждалось и перетиралось, так как происходило спекание и образование зефироподобного вещества. После окончания визуально наблюдаемого выделения газов и прекращения изменения цвета вещество охлаждалось и в последний раз перетиралось,

после чего было отправлено на обжиг в печь при температуре 900⁰ и 1200⁰. Результат не зависел от температуры. Выход составил 81%.

Сравнение цвета шпинели $\text{Co}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$, полученной гидрокарбонатным соосложением и механической гомогенизацией:

Гидрокарбонатное соосложение	Механическая гомогенизация

2.4. Синтез шпинелей со структурой $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$.

Аналогично, тем же методом (гидрокарбонатного соосложения), были получены образцы $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, где $x=0,2; 0,4; 0,6; 0,8$. Расчеты реагентов для синтеза приведены в табл. 10, результаты синтеза отражены в табл. 11.

	Никелевый шенит, г.	Цинковый шенит, г.	Теоретический выход, г.
$\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,79	3,2	2,79
$\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4$	1,58	2,4	2,78
$\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Al}_2\text{O}_4$	2,37	1,6	2,77
$\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$	3,16	0,8	2,76

Таблица 10. Расчет необходимых реагентов и определение теоретического выхода $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$.

В этой серии синтезов также масса алюмоаммонийных квасцов составила 9,04 г, масса NaHCO_3 с учетом избытка — 7,4

	Фактический выход, г.	% выхода от теоретического	Приблизительный цвет
$\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$	1,54	55	
$\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4$	1,57	56	
$\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Al}_2\text{O}_4$	1,49	54	
$\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$	1,29	47	

Таблица 11. Фактический выход синтеза $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$

Можно было бы ожидать какие-то оттенки зеленого, как в случае с $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, так как никель, замещая цинк в тетраэдрических позициях, дает зеленоватое окрашивание. Синий цвет свидетельствует о том, что фактически атомы никеля частично оказались в октаэдрических позиция.

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

Методом гидрокарботантового соосаждения также была получена серия образцов $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, где $x=0,1; 0,3; 0,8; 1,2; 1,8$. Результаты расчетов для этой серии синтезов приведены в табл. 12, результаты синтеза отражены в табл. 13.

	Алюмоаммонийные квасцы, г.	Хромоаммонийные квасцы, г.	Теоретический выход, г.
$\text{ZnAl}_{1,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_4$	4,29	0,24	1,43
$\text{ZnAl}_{1,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_4$	3,84	0,72	1,48
$\text{ZnAl}_{1,2}\text{Cr}_{0,8}\text{O}_4$	2,71	1,91	1,61
$\text{ZnAl}_{0,8}\text{Cr}_{1,2}\text{O}_4$	1,81	2,86	1,71
$\text{ZnAl}_{0,2}\text{Cr}_{1,8}\text{O}_4$	0,45	4,29	1,87

Таблица 12. Расчет необходимых реагентов и определение теоретического выхода $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$.

Во всех синтезах серии масса цинкового шенита одинакова и составляла 2,01 г, масса NaHCO_3 — 3,7 г с учетом избытка.

	Фактический выход, г	% выхода от теоретического	Приблизительный цвет
$\text{ZnAl}_{1,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_4$	0,74	52%	
$\text{ZnAl}_{1,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_4$	0,78	53%	
$\text{ZnAl}_{1,2}\text{Cr}_{0,8}\text{O}_4$	0,88	55%	
$\text{ZnAl}_{0,8}\text{Cr}_{1,2}\text{O}_4$	0,97	57%	
$\text{ZnAl}_{0,2}\text{Cr}_{1,8}\text{O}_4$	1,08	58%	

Таблица 13. Фактический выход синтеза $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$.

Можно было бы ожидать, что цвет образцов будет изменяться от светло розового до темно красного с увеличением концентрации атомов хрома. Однако цвет $\text{ZnAl}_{0,8}\text{Cr}_{1,2}\text{O}_4$ и $\text{ZnAl}_{0,2}\text{Cr}_{1,8}\text{O}_4$ не соответствует ожидаемому. Объяснить это можно частичным попаданием

атомов хрома в тетраэдрические позиции, так как при таких концентрациях достаточно велика концентрация атомов хрома и легко может оказаться небольшой избыток.

Также методом гидрокарбонатного соосаждения был получен рубин состава $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ с пятипроцентным замещением алюминия на хром. Масса полученного образца составила 0,18 г, выход 61% от теоретического.

2.6. Синтез сложных оксидов $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$.

Так же, как и при синтезе ринмановой зелени методом оксалатного соосаждения, была получена серия образцов состава $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, где $x=0,2; 0,4; 0,6; 0,8$. Однако было замечено, что после обжига на обычной горелке, порошки имели какой-то тон серого цвета. Это могло свидетельствовать о том, что получена смесь оксидов, а не твердый раствор. Обжиг в печи при 900° и 1200° привел к изменению цвета, но масса вещества не изменилась. Из этого был сделан вывод, что только после нагрева до 900° возможно образование твердого раствора.

	Никелевый шенит, г.	Цинковый шенит, г.	Теоретический выход, г.
$\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$	0,79	3,2	0,79
$\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{O}$	1,58	2,4	0,78
$\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{O}$	2,37	1,6	0,77
$\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$	3,16	0,8	0,76

Таблица 14. Расчет необходимых реагентов и определение теоретического выхода $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$.

	Фактический выход, г	% выхода от теоретического	Цвет после обжига на горелке	Цвет после обжига в печи
$\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$	0,65	82		
$\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{O}$	0,69	88		
$\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{O}$	0,63	82		
$\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$	0,62	82		

Таблица 15. Фактический выход синтеза $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$.

3. Результаты и выводы.

- ▲ Получено 22 образца, имеющих разный количественный и качественный состав, или 32 образца, различающихся методом получения или температурой обжига.
- ▲ Установлено, что для того, чтобы многое успеть, необходимо работать с маленькими объемами. Кроме того, работа ускоряется при параллельном получении нескольких образцов.
- ▲ Установлено, что метод оксалатного соосаждения дает самый большой выход (до 88%), при этом позволяет получить целевой продукт максимально быстро. Кроме того, этот метод позволяет получить самые мелкие частицы целевого продукта. Таким образом, метод оксалатного соосаждения является предпочтительным для получения сложных оксидов двухвалентных металлов. Метод механической гомогенизации тоже дает хороший результат, но требует большой внимательности и значительно большего времени, так как воздушная горелка одна на весь практикум, что вызывает значительную очередь. При гомогенизации методом гидрокарбонатного соосаждения выход не велик, так как много этапов на которых происходит потеря вещества (промывание, фильтрование на бумажном фильтре). Тем не менее, такой метод позволяет получить хорошо гомогенизированное вещество, поэтому является предпочтительным при синтезе с участием трехвалентного металла.
- ▲ Получение однофазного продукта можно оценить на глаз во всех рассмотренных случаях по цвету. Также по цвету можно проследить зависимость окраски образца от концентрации содержащегося в нем хромофора.
- ▲ Дополнительно проведен РФА нескольких образцов (см. Приложение 1.), подтвердивший выводы.

4. Благодарности.

Хотелось бы сердечно поблагодарить научных руководителей: Александра Ивановича - за ценнейшие указания и полезную информацию; Алексея Викторовича – за познавательные пояснения по поводу техники выполнения работы, Анастасию Вадимовну и Олега Александровича – за дельную помощь советами на всех этапах работы. Также благодарим сотрудников практикума за создания неповторимой рабочей атмосферы и Дорофеева Сергея Геннадьевича за проведение обжига веществ в печи.

5. Потери и приобретения.

В ходе синтеза было уничтожено:

1. Пробирка стеклянная 1 шт. - разбита при падении на пол.
2. Пластмассовая ложечка 1 шт. - расплавлена о горячий тигель.

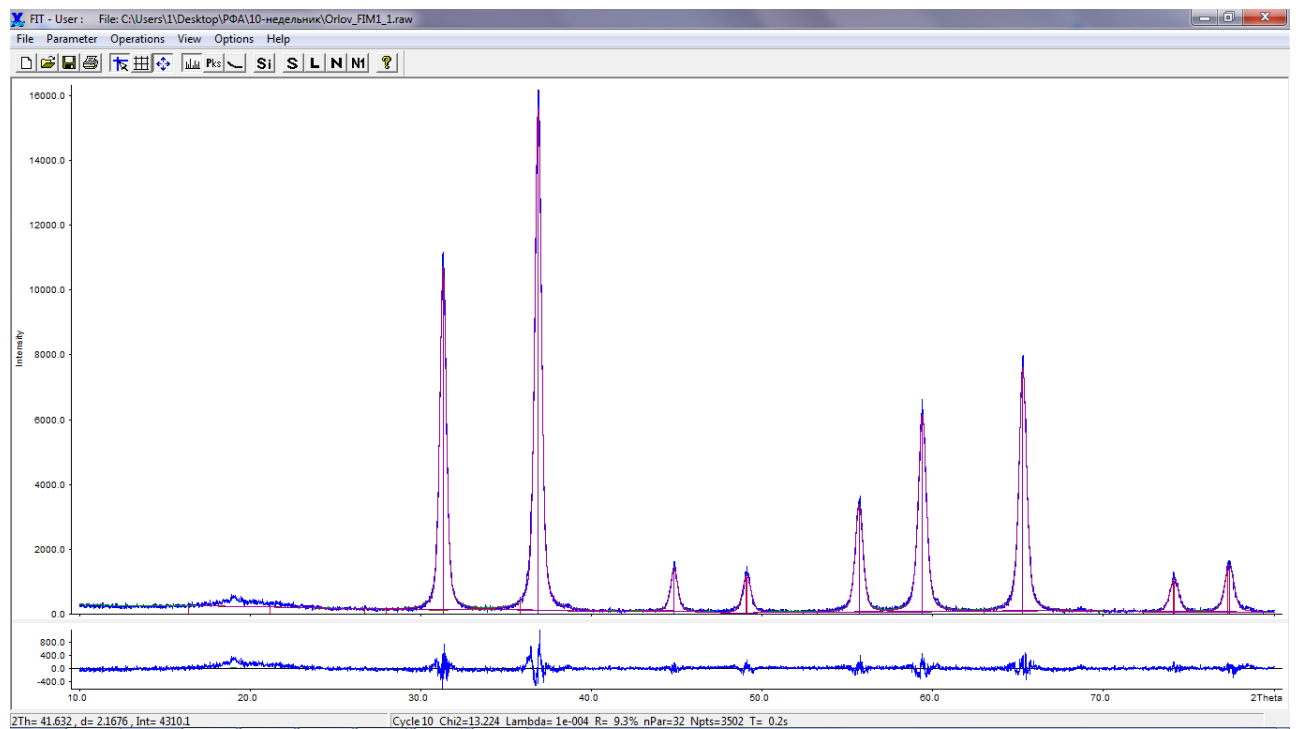
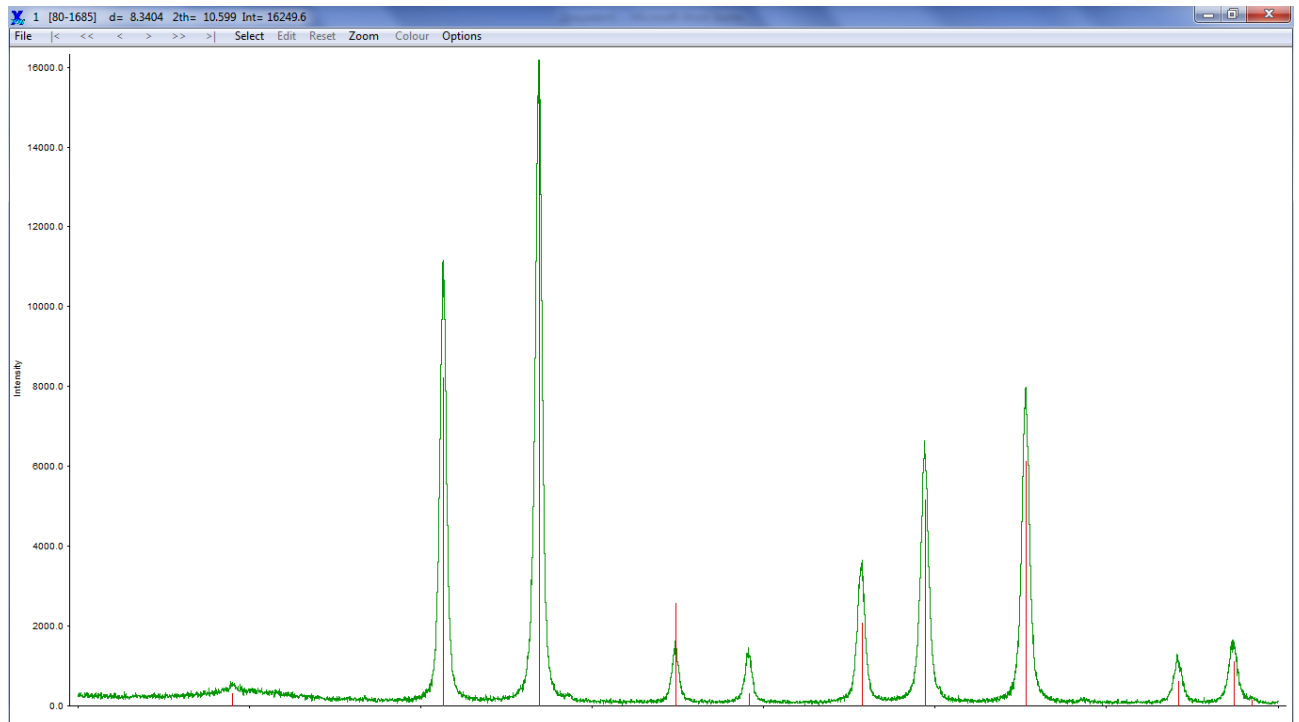
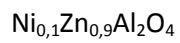
В практикум было отдано для последователей:

1. $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 7,2 г.
2. $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 4,0 г

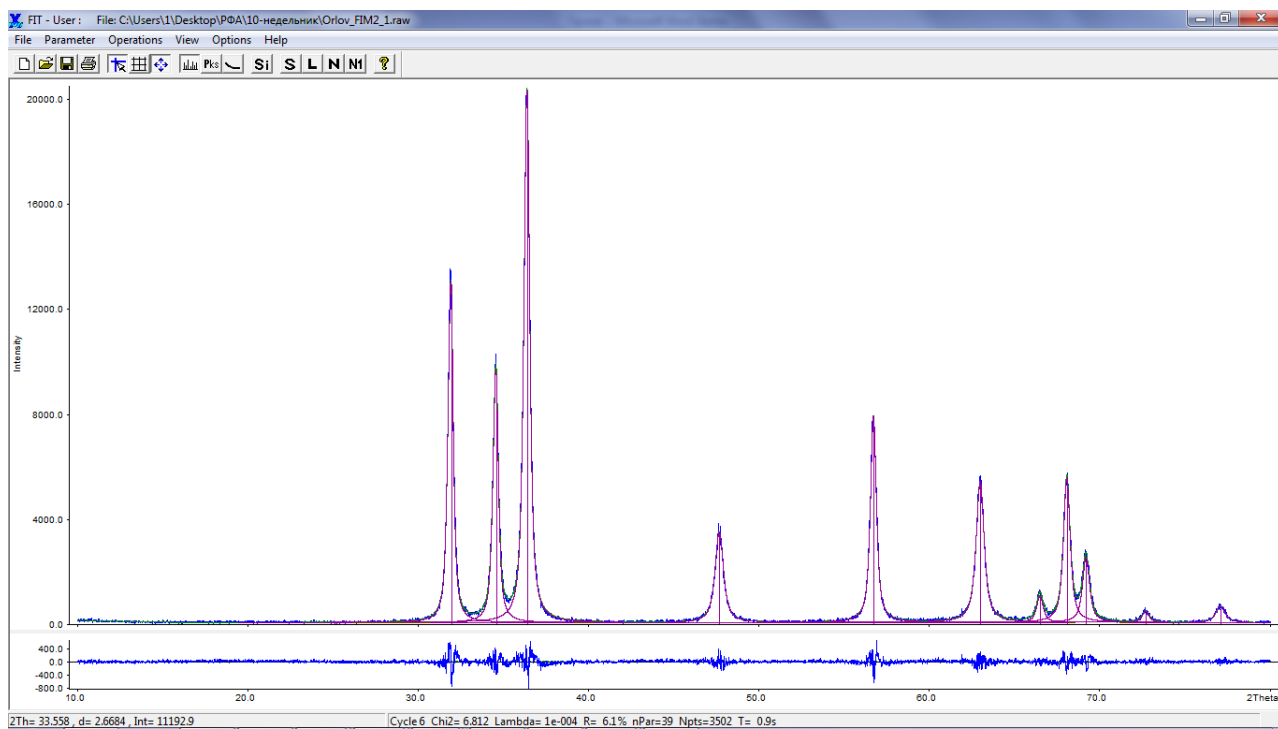
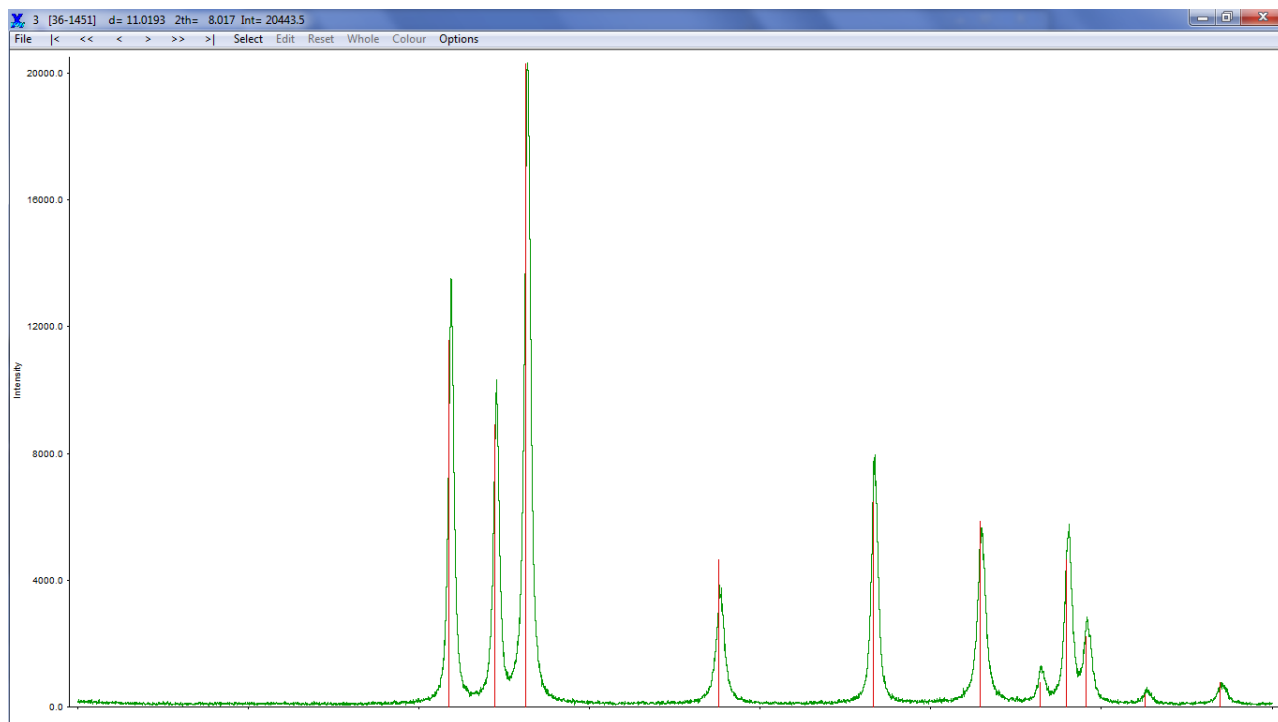
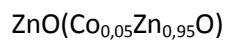
6. Используемая литература:

1. Справочник химика, том 3. М. 1965 год.
2. В.А. Алешин, К.М. Дунаева, А.И. Жиров и др.; под редакцией Ю.Д. Третьякова. Практикум по неорганической химии.
3. Третьяков Ю.Д. и др. Неорганическая химия: Химия элементов. т.1.
4. Галахов Ф.Я. (отв. ред.). Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып. 5.
5. Г. Брауэр. Руководство по неорганическому синтезу.
6. Киргинцев А.Н., Трушникова Л.Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник.
7. Отчеты студентов ФНМ по задачам 10-и недельного практикума.

Приложение 1. Анализ РФА.



кубическая решетка; $a = 8,0752$. Есть небольшая аморфная область.

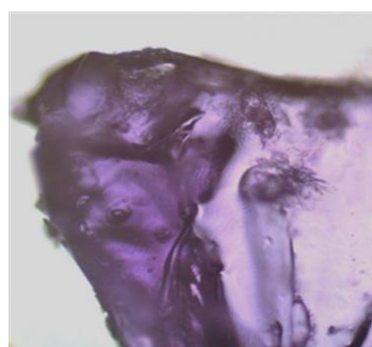


Гексагональная решетка; $a = 3,2434$, $c = 5,196$; из-за маленького содержания кобальта РФД почти полностью совпадает с РФД оксида цинка. Параметры решетки немного уменьшились из-за меньшего радиуса атома кобальта, чем радиус атома цинка. $\Delta a = 0,0064$, $\Delta c = 0,0106$.

Приложение 2. Фотографии.

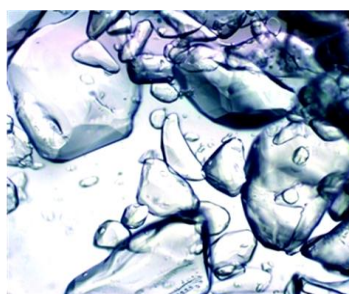


Кобальтовый (слева) и никелевый (справа) шениты. Перекристаллизованы для фото.

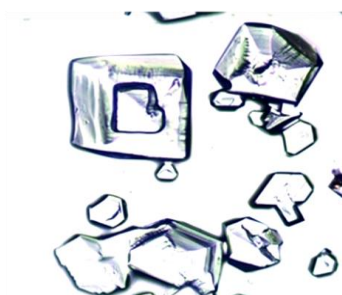


x40

Хромоаммонийные квасцы такие, какими они были получены.

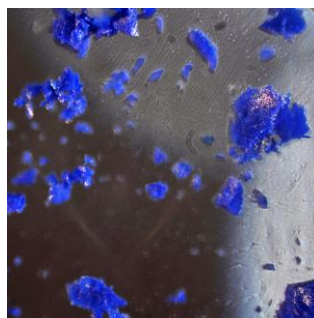


x80

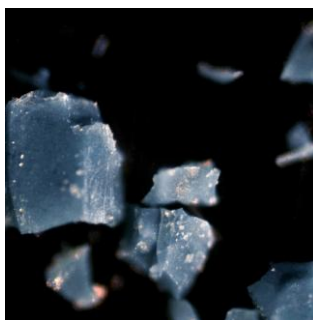


x120

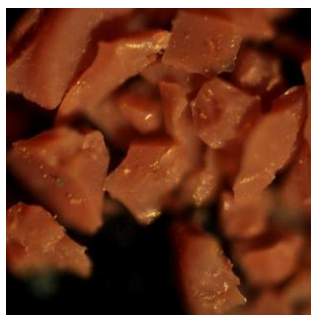
Алюмоаммонийные квасцы.



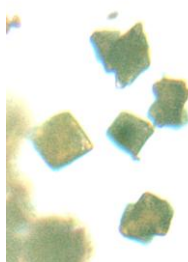
$\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_2\text{O}_4$ 80x



$\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Al}_2\text{O}_4$ 80x



$\text{ZnAl}_{1,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_4$ 80x



$\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ 450x



$\text{Al}_{1,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$ 80x

Все фотографии, в том числе и сделанные через микроскоп, выполнены с использованием исключительно любительской техники и оптического оборудования, имеющегося дома.