

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА, ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ
РЕВОЛЮЦИИ И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. М. В. ЛОМОНОСОВА

Факультет наук о материалах

Отчет по десятинедельному практикуму:

Синтез и исследование шпинелей состава $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$

Выполнили студенты 1 курса:

Галиуллин Д.

Леонтьев А.

Тихонов А.

Руководители:

Жиров А.И.

Гаршев А.В.

Григорьева А.В.

Брылёв О. А.

Москва, 2012

Оглавление

1. Введение	3
2. Литературный обзор.....	4
3. Экспериментальная часть	5
3.1. Синтез прекурсоров	5
3.1.1. Получение магнийаммонийного шенита.....	5
3.1.2. Получение хромаммонийных квасцов.....	6
3.1.3. Получение кобальтаммонийного шенита.....	6
3.1.4. Получение оксалата цинка	7
3.2. Получение шпинелей	8
3.3. Сплавление двойных солей	8
3.4. Гидрокарбонатное соосаждение	8
3.5. Оксалатное соосаждение	9
4. Анализ полученных результатов	11
4.1. Оксалатное соосаждение	11
4.1.1. $Mg_{1-x}Co_xO$	11
4.1.2. $Zn_{1-x}Co_xO$	11
4.2. Гидрокарбонатное соосаждение	12
4.2.1. $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$	12
4.3. Спекание двойных солей	13
4.3.1. $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$	13
5. Выводы	15
6. Приложения	16
7. Благодарности	17
8. Список литературы:.....	18

Введение

Цель: научиться работать в лаборатории и освоить метод рентгенофазового анализа.

Задачи:

- Познакомившись с сортами природных шпинели, изучить их химический состав и кристаллическую структуру.
- Изучить зависимость цвета от процентного содержания в шпинели кобальта и хрома.
- Выбрать наиболее подходящий метод для синтеза соединений.
- Изучить полученные соединения при помощи РФА.
- Определить границы твердых растворов.

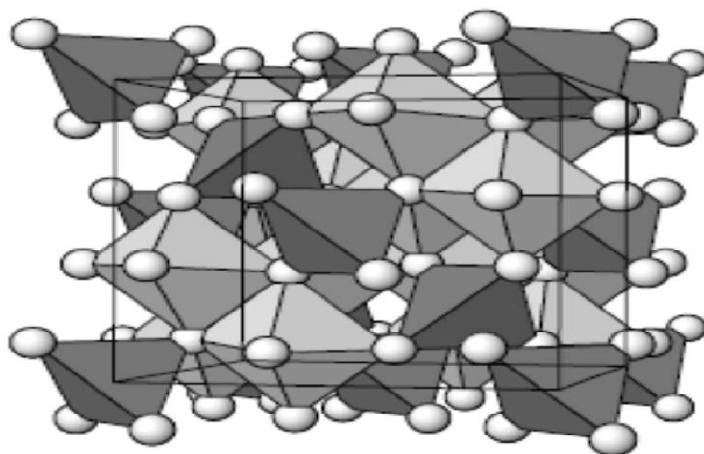
Синтетические подходы:

- Сплавление двойных солей.
- Гидрокарбонатное соосаждение.
- Оксалатное соосаждение.

Литературный обзор

Шпинелями (от нем. Spinell- колючка, или от древнегр. σπίν(ν)ος- зяблик) называется группа веществ, образующих кристаллы кубической сингонии с пространственной группой $Fd3m$, описываемых формулой $A_2+B_2O_3+C_2O_4$ -, где А и В–катионы металлов, а С–анион элементов подгруппы халькогенов. Элементарная ячейка состоит из 8 формульных единиц, при этом в ячейке 32 аниона C_2^{4-} . Таким образом в ячейке 32 октаэдрических позиции и 64 тетраэдрических. По расположению катионов в октаэдрических и тетраэдрических позициях разделяют два вида структуры шпинелей–прямую и обращенную шпинель. В прямой шпинели катионы A^{2+} занимают тетраэдрические позиции, а катионы B^{3+} занимают октаэдрические позиции. В обращенной шпинели октаэдрические позиции занимает половина B^{3+} и все A^{2+} , а тетраэдрические позиции занимает другая половина B^{3+} . Для шпинелей, в которых А и В–не переходные металлы, характерна структура прямой шпинели, так как при таком расположении достигается наибольшая энергия решетки при сравнимых значениях ионных радиусов соответствующих катионов. Для переходных металлов же возможны оба случая. Для определения структуры шпинели в таком случае применяется теория поля лигандов.

Человек использовал шпинели в ювелирном деле с давних времен. Об этом нам говорят находки в Индии, Шри-Ланке и других странах. Чаще всего в украшениях используется благородная шпинель $MgAl_2O_4$, при этом, так как благородная шпинель внешне неразличима и добывается вместе с рубином, эти два самоцвета часто путали между собой. Так, Рубин Черного Принца, один из древнейших Драгоценностей Короны, на самом деле является благородной шпинелью. Имея вес в 170 карат, Рубин Черного принца является также одним из самых больших представителей благородной шпинели. Этот самоцвет был подарен ‘Черному Принцу’ Эдварду Вудстоку в 1367. С тех пор эта шпинель является одним из символов власти Британии. На данный момент она является частью Короны Британской Империи. Самой большой благородной шпинелью является Самарийская шпинель, весящая 500 карат. Другие представители группы шпинелей также использовались в ювелирном деле, но в гораздо меньших количествах.



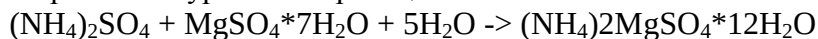
Экспериментальная часть

Синтез прекурсоров

Получение магнийаммонийного шенита

В качестве исходных реагентов были использованы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Формальное уравнение реакции синтеза:



Вещество	Молярная масса	Масса	Растворимость
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	132	-	90,6
MgSO_4	120	246	59,2
$(\text{NH}_4)_2\text{MgSO}_4$	156	372	-

Для получения 0,1 моль магнийаммонийного шенита потребуется по 0,1 моль сульфата

аммония и семиводного сульфата магния.

Массовая доля $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в насыщенном (70°C) растворе составит: $59,2/159,2 = 0,37$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 13,2\text{г} \Rightarrow V(\text{H}_2\text{O}) = 13,2/0,37 - 13,2 = 22,3\text{мл}$$

Мольная доля $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в насыщенном (70°C) растворе составит:

$$\chi = \frac{1}{1 + \frac{100 \cdot 120}{18 \cdot 59,2}} = 0,081$$

$$n(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 0,1\text{моль} \Rightarrow V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{18 \cdot 0,1(1 - 0,081(1 + 7))}{0,081} = 7,822\text{мл}$$

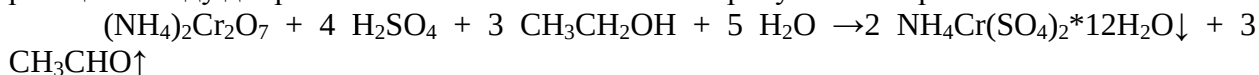


Выбор температуры для проведения синтеза делался на основании двух конкурирующих факторов: наибольший выход продукта в результате охлаждения, удобство синтеза. После сливания горячих насыщенных растворов, стакан помещался в кристаллизатор. Раствор перемешивался до прекращения понижения температуры и выпадения осадка. Полученный продукт отфильтровывался на водоструйном насосе и высушивался на воздухе.

Получение хромаммонийных квасцов



Хромаммонийные квасцы получают в результате окислительно-восстановительной реакции между дихроматом аммония и этанолом в присутствии серной кислоты:

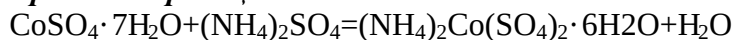


К тёплому разбавленному (40%) раствору серной кислоты при перемешивании добавляем растёртый дихромат аммония. Мы брали не готовый р-р, а разбавляли концентрированную кислоту, и греть нам его не пришлось, поскольку разбавление происходит с выделением тепла. Полученный раствор ставим под тягу в кристаллизатор с холодной водой и по каплям приливаем рассчитанное количество спирта. При этом мы наблюдаем искры на поверхности раствора, также чувствуется запах «гнилых яблок», что говорит о выделении ацетальдегида. Заметим, что температура в стакане не должна подниматься выше 40°C, потому что при более высоких температурах в растворе образуются ионы сложного состава, окрашенные в зелёный цвет. После прекращения взаимодействия сменили охлаждающую смесь и кристаллизуем образовавшиеся хромаммонийные квасцы. Содержимое стакана фильтруем на водоструйном насосе, затем промываем 3-5мл холодной воды, после этого 3-5мл спирта. Полученный препарат высушиваем на воздухе.

Получение кобальтаммонийного шенита

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 розоватого цвета.

Уравнение реакции:



Теоретические данные:

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

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

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

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

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

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

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

$$m = 17,47 \text{ г}$$

$$V=17,47\text{мл}$$



$$35/m=61/100 \text{ (m- масса воды)}$$

$$m=57,38\text{г}$$

$$V=57,38\text{мл}$$

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

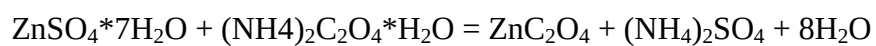
Выход. После высушивания, масса шенита оказалась равной 46,95г, что соответствует выходу 95,4 %.



Получение оксалата цинка

В качестве исходных реагентов использовались $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Уравнение реакции:



$$M(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})=287 \text{ г/моль}$$

$$M((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})=142 \text{ г/моль}$$

$$S((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})=8,18 \text{ г (при } 40^\circ\text{C)}$$

$$S(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})=54,1 \text{ г (при } 20^\circ\text{C}), S(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})=60,5 \text{ г (при } 100^\circ\text{C)}$$

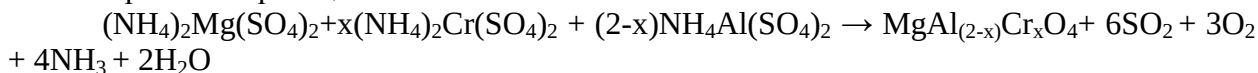
Получение шпинелей

Сплавление двойных солей

Методика:

1. Рассчитанные количества магнийаммонийного шенита, хромаммонийных шенита и алюмоаммонийных квасцов перетираются в ступке.
2. Смесь помещается в алундовый тигель под тягой на газовой горелке до прекращения выделения газов.
3. Получившаяся смесь вновь перетирается и прокаливается уже на воздуходувной горелке.
4. В конце – прокаливание в печи при 1200°C.

Уравнение реакции:



Расчёт: расчётная таблица, в которой приведены рассчитанные количества веществ для всех составов: $\text{Mg}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$

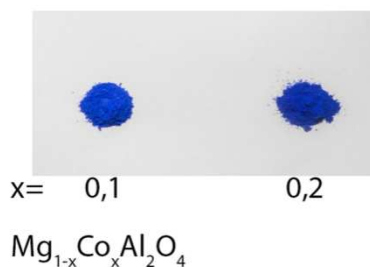
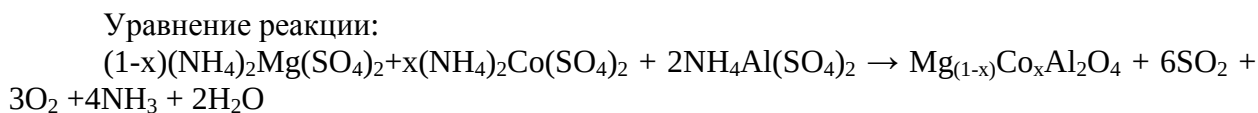
Образец	X	M	Σm	m((NH ₄) ₂ Mg(SO ₄) ₂ *6H ₂ O)	m(NH ₄ Cr(SO ₄) ₂ *12H ₂ O)	m(NH ₄ Al(SO ₄) ₂ *12H ₂ O)
MgAl _{1,9} Cr _{0,1} O ₄	0,1	145,49	0,2	0,49488	0,06571	1,18317
MgAl _{1,8} Cr _{0,2} O ₄	0,2	148,68	0,2	0,48426	0,1286	1,09685
MgAl _{1,7} Cr _{0,3} O ₄	0,3	151,87	0,2	0,47409	0,18885	1,01416
MgAl _{1,45} Cr _{0,55} O ₄	0,55	159,85	0,2	0,45044	0,32894	0,82186
MgAl _{1,4} Cr _{0,6} O ₄	0,6	161,44	0,2	0,44599	0,3553	0,78568
MgAl _{1,3} Cr _{0,7} O ₄	0,7	164,63	0,2	0,43734	0,40649	0,71542
MgAl _{1,2} Cr _{0,8} O ₄	0,8	167,82	0,2	0,42903	0,45573	0,64784



Гидрокарбонатное соосаждение

Методика:

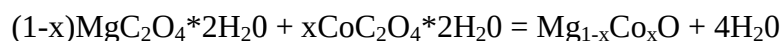
1. Рассчитанные количества Mg-шенита, Co-шенита, Al-квасцов и NaHCO₃ перетираются в ступке.
2. Полученная смесь небольшими порциями добавляется в литровый стаканс горячей водой (кипяченной), стоящей на магнитной мешалке
3. Осадок декантрируется. Маточник сливается, осадок заливается горячей водой, берется проба на наличие карбонат- и сульфат-ионов (р-р BaCl₂). Потом хлопья вновь оседают, и раствор над осадком можно удалить. Так делать 3-4 раза, чтобы удалить все карбонат- и сульфат-ионы из раствора.
4. Раствор прогоняется через бумажный фильтр, после чего отфильтрованное вещество ставится в сушильный шкаф.
5. Осадок прокаливается и высушивается на воздуходувной горелке.
6. Наконец, прокаленное вещество ставится в печь (900°C в нашем случае)



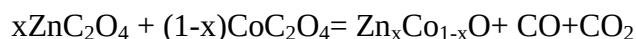
Гидрокарбонатное соосаждение									
N пробы	m(Mg)	n	n(Co)	m(Co)	n(Al)	m(Al)	n(NaHCO3)	m(NaHCO3)	n(пр)/n(теор)
1	1	0,002778	0,000309	0,116358	0,006173	2,796296	0,02469136	2,696296296	75,98
2	0,888889	0,002469	0,000617	0,232716	0,006173	2,796296	0,02469136	2,696296296	70,6

Оксалатное соосаждение

Методом оксалатного соосаждения синтезировались шпинели состава $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ и $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$.



MgC2O4*2H2O	CoC2O4*2H2O	Mg(1-x)CoxO									
148	183										
N	m(Mg)	n(Mg)	n(Co)	m(Co)	n(т) шпинели	M	m(т) шпинели	m(т+в)	m(т)	m(п) шпинели	выход
1	2	0,013514	0,001502	0,274775	0,015015015	59,5	0,893393393	15,85	15,43	0,42	0,470118
2	1,777777778	0,012012	0,003003	0,54955	0,015015015	63	0,945945946	12,03	11,57	0,46	0,486286
3	1,555555556	0,010511	0,004505	0,824324	0,015015015	66,5	0,998498498	24,67	24,18	0,49	0,490737
4	1,333333333	0,009009	0,006006	1,099099	0,015015015	70	1,051051051	22,3	21,81	0,49	0,4662
5	1,111111111	0,007508	0,007508	1,373874	0,015015015	73,5	1,103603604	17,18	16,65	0,53	0,480245



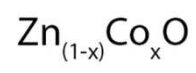
$$M(\text{ZnC}_2\text{O}_4) = 153 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{CoC}_2\text{O}_4) = 147 \text{ г/моль}$$

Оксалатное соосаждение Zn1-xCoxO					
X	m(Zn)	m(Co)	n(Zn)	n(Co)	Выход, n(п)/n(теор), %
0,1	1,4	0,15	0,009	0,001	87,7
0,2	1,24	0,29	0,008	0,002	86,43
0,3	1,085	0,441	0,007	0,003	87,15
0,4	0,93	0,59	0,006	0,004	84,31
0,5	0,775	0,74	0,005	0,005	89,3



x=0,1 0,2 0,3 0,4 0,5



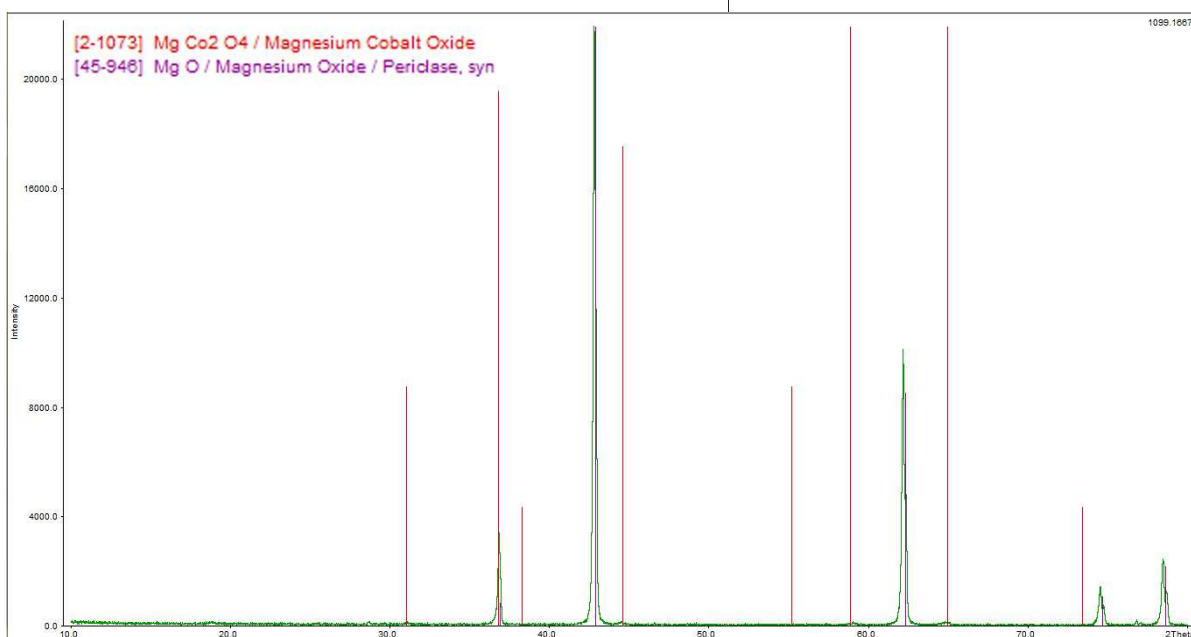
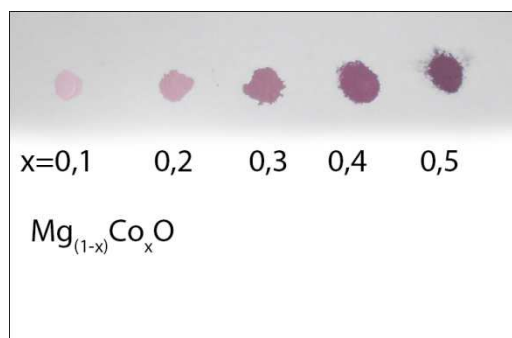
Анализ полученных результатов

Оксалатное соосаждение

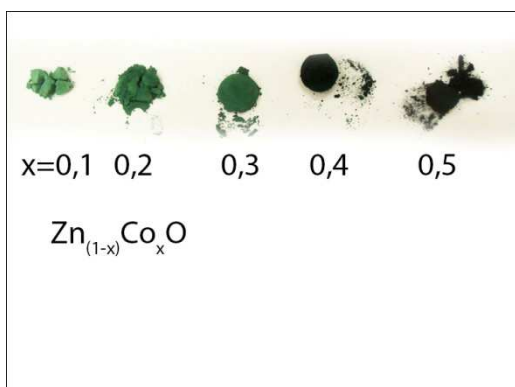


Уже из фотографии можно заметить, что чем выше содержание Co в системе, тем ярче и насыщеннее окраска системы. Цвет образцов, фиолетовый, в свою очередь свидетельствует о том, что Co вошёл в октаэдрические позиции.

Все образцы были отданы на РФА. Их рентгенограммы получились очень схожими.

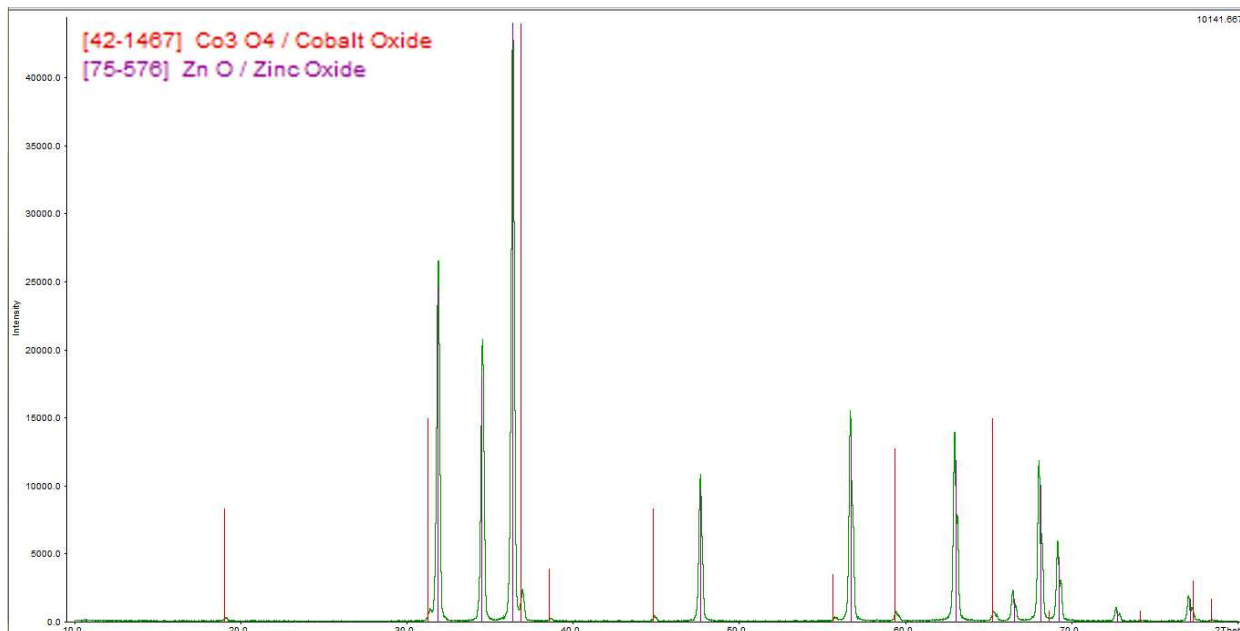


Однако получить нужную систему нам не удалось. Как показывает РФА, подавляющая часть системы — MgO. При этом полуширина пиков очень мало, что говорит о большом размере кристаллитов.



Система представляет собой порошок зелёного цвета. Такой цвет даёт смесь синего (цвет Co в тетраэдре) и жёлтого (ZnO) цветов. Из фии видно, что чем больше синего Co, тем интенсивнее окраска система.

РФА опять-таки говорит, что желаемая система не получена. Образцы почти целиком состоят из ZnO с гексагональной решёткой с малым содержанием шпинели Co_3O_4 . Система двухфазна, что не даёт нам возможности исследовать размеры и тип кристаллической решётки образцов

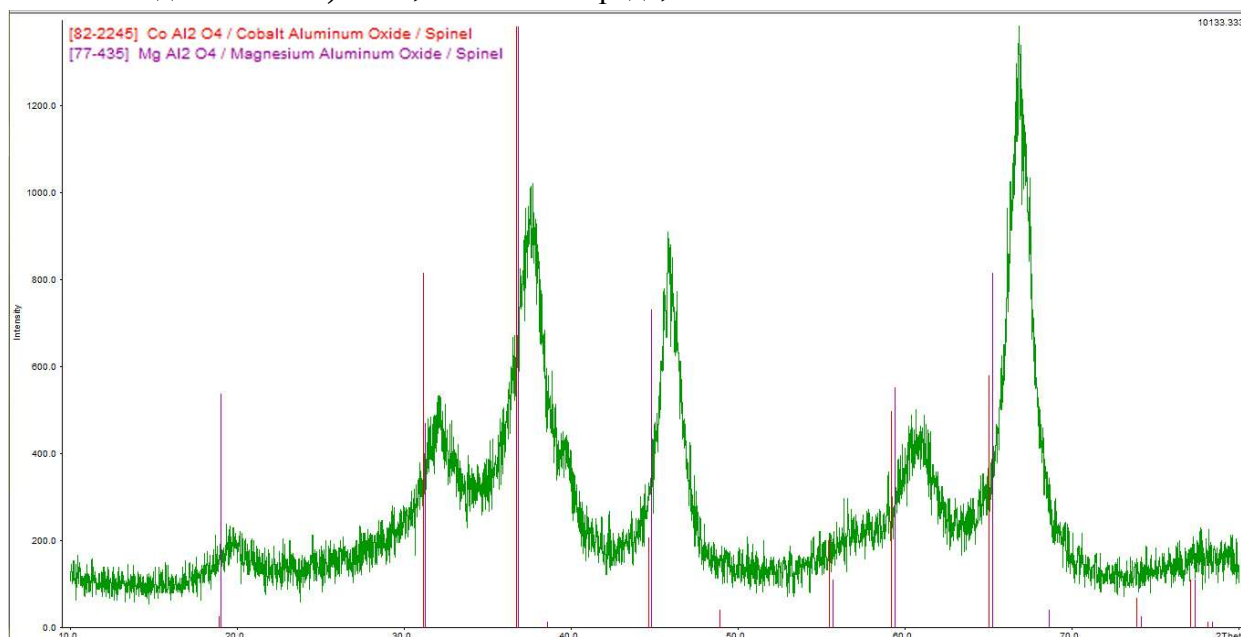
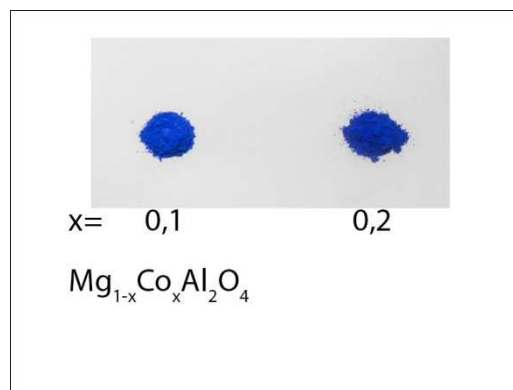


Гидрокарбонатное соосаждение



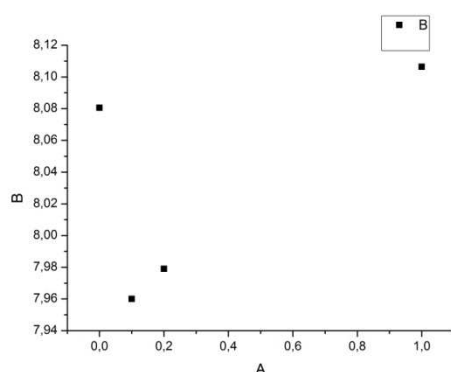
К сожалению, успели запечь лишь 2 образца, да и те при 900 градусах. Порошки получились ярко синего цвета, что опять же свидетельствует о том, что Co встроился в октаэдры.

Пики на полувысоте получились очень широкими, что, к сожалению, показывает малость Областей когерентного рассеяния (областей «идеальности»). Это, в свою очередь,



говорит о малом размере кристаллитов. Нет достоверных сведений (не удалось запечь при 1200 градусах), но есть предположение, что это связано с малой температурой запекания.

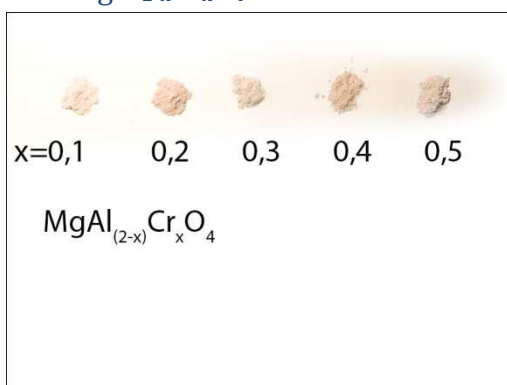
Несмотря на большую полуширину пиков, можем утверждать, что мы получили соединение нужного состава. Удалось так же вычислить параметр решётки. Чтобы прове-



рить выполнение всем известного закона Вегарда (параметр решётки двойных систем находится в линейной зависимости от доли допирующего агента), было высказано предположение, что можно рассматривать параметр решётки чистой системы (например MgAl_2O_4) как вещество с нулевой долей допирующего агента (например CoO), что позволяет исследовать только 2 образца. Но после построения графика выяснилось, что закон Вегарда не выполняется. Мы

связываем это опять-таки с недостаточной температурой запекания.

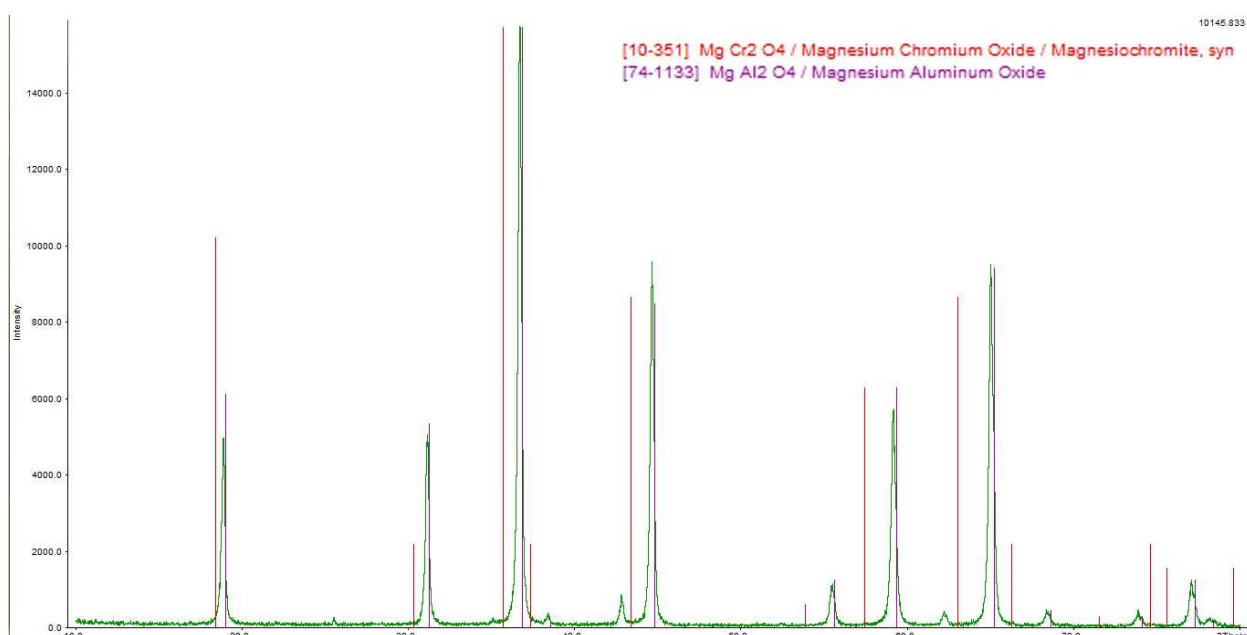
Спекание двойных солей

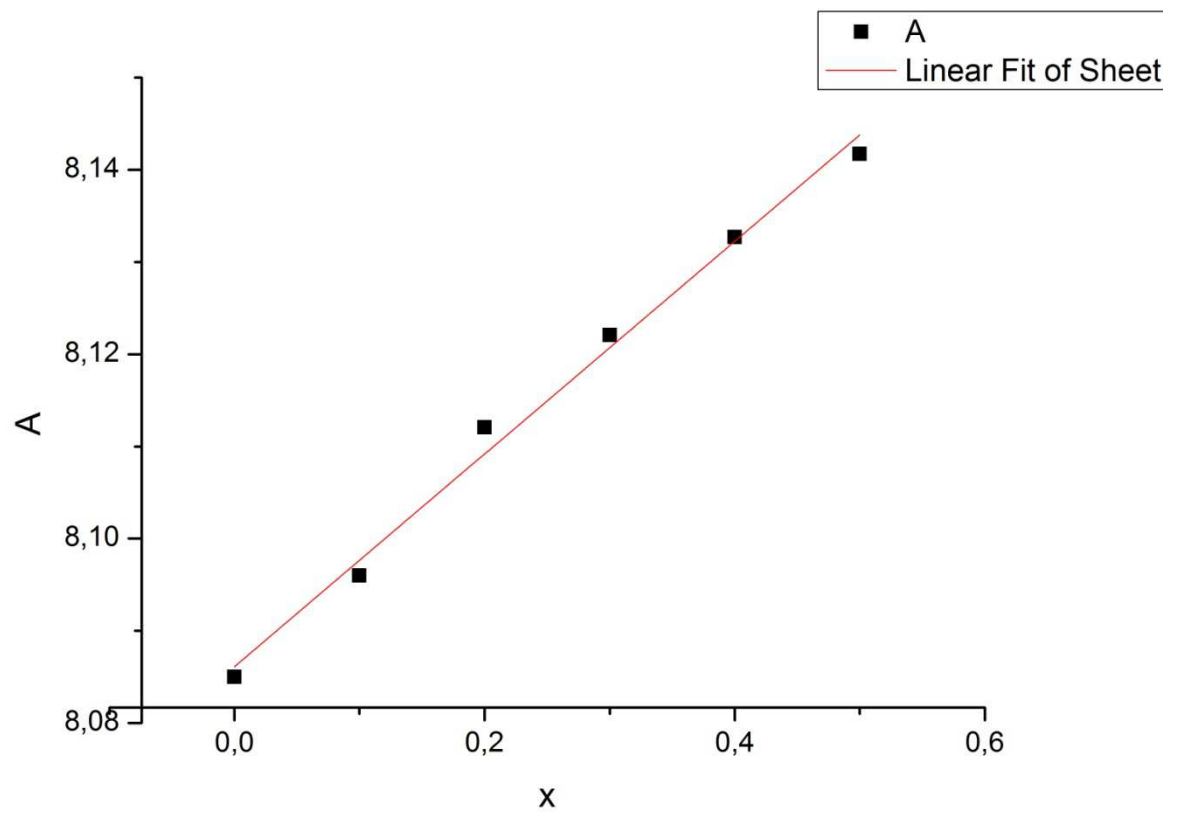


Цвет образцов получился светло-свекольным. Это значит, что Cr вошёл в октаэдры, что и было нашей целью. Цвет опять-таки зависит от доли «цветной» примеси в системе.

РФА нас не только не огорчила, но и очень обрадовала. Мы смело можем утверждать, что получена шпинель состава $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$. Рассчитав, параметры решёток, мы получили следующий график, из которого следует, что хотя бы в одной

нашей системе выполнен закон Вегарда!





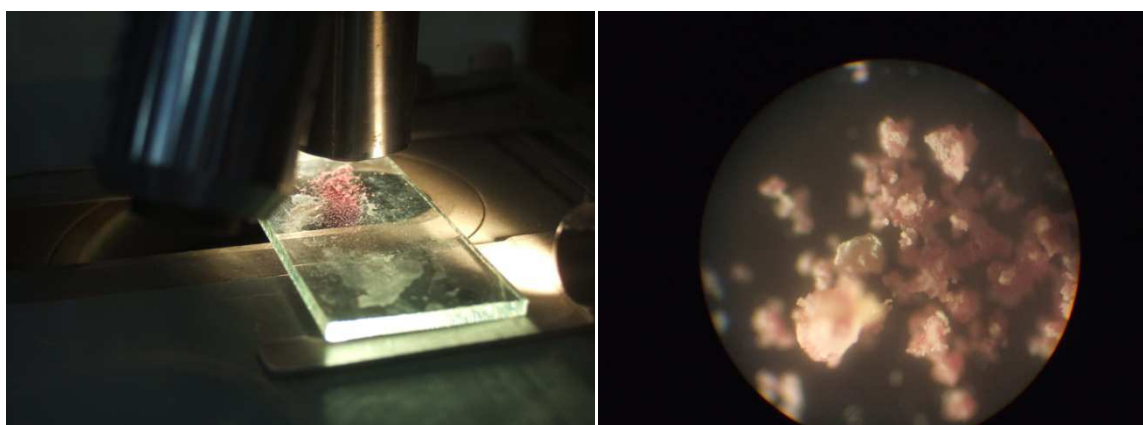
Выводы

1. При увеличении доли допирующего агента увеличивается интенсивность окраски и изменяется параметр решетки.
2. Освоены методы спекания, гидрокарбонатного соосаждения и оксалатного осаждения. Наиболее оптимальным считаем оксалатное осаждение.
3. Область существования твёрдых растворов определяется законом Вегарда. Ширина пиков обратно пропорциональна размеру ОКР.
4. Каждый тип шпинели целесообразнее запечь и при 900, и при 1200 градусах (не нужно гнаться за количеством систем, лучше изучить одну, но досконально).
5. 0,5 — 1 грамм вещества — идеальная масса для запекания на воздушной горелке (меньше сидишь — меньше геморроя).

Приложения

Таблица растворимости 1

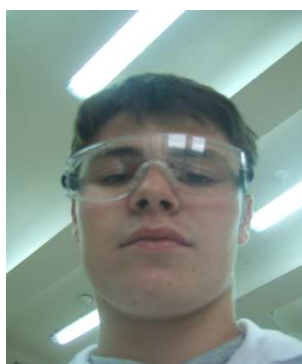
вещество	растворимость при 20	растворимость при 80
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	75,4	94,1
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	33,7	55,7
$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	35,6	115
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	34,4	49,2
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	53,8	66,7
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4,45	22,4



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



$\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$



Благодарности

Выражаем свою благодарность преподавателям и старшим товарищам, которые давали ценные советы в ходе работы, а также помогали проникнуть в суть данной работы:

- Жирову А. И.
- Гаршеву А. В.
- Брылёву О. А.
- Григорьевой А. В.
- Напольскому К. С.
- Филипповой Т. В.
- Гришко А. Ю.
- Клименко А. А.
- Дорофеев С. Г.
- Ответственным практикума.

Список литературы:

1. А.Вест. (1988). *Химия твёрдого тела*. Москва.
2. Справочник химика. Т. 3. М.: Химия, 1965.
3. Н.Н.Гринвуд, А. *Химия элементов*.
4. Материалы прошлых лет