

Московский Государственный Университет имени Ломоносова
Факультет Наук о Материалах

Отчет по десятинедельному практикуму

**Тема: Синтез и свойства шпинелей состава $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$,
 $\text{Zn}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ и ринмановой зелени**

Выполнили:
Жилин Михаил
Камилов Рустам

Научные руководители:
Григорьева А.В.
Жиров А.И.
Брылев О.А.
Гаршев А.В.

Москва, 2012

Оглавление

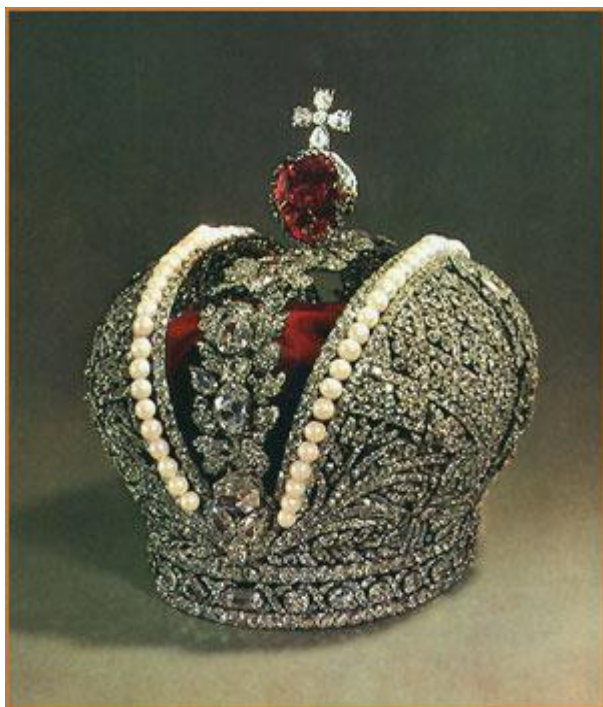
1)Введение.....	3
2)Обзор литературы	4
3)Цели и задачи	5
4)Синтез прекурсоров	5
5)Синтез шпинелей и ринмановой зелени.....	7
6)Обработка данных РФА	8
7)Выводы.....	10
8)Благодарности	10
9)Советы на будущее	11
10)Список использованной литературы	11

1) Введение.

Начнем с небольшого экскурса в историю.

Шпинель получила свое название предположительно от латинского слова *spinelle* или *spina*, что означает маленький шип. По другим предположениям название шпинель происходит от греческого слова «спинос» — искра. На Руси шпинель часто называли «лалом». Предположительно в середине IX века на территории России на Памире была гора Лал, где добывался камень, отсюда и появилось такое название шпинели. Название «лал» также связывали с красивой красной разновидностью камня.

Шпинель - один из драгоценных камней, известных с глубокой древности. В древности шпинель относили к карбункулам (красным камням), т.к. ярко-красные шпинели не отличали от рубина и от граната-пироба - карбункулом древних мог быть любой из этих трех камней. Огранённые шпинели способны как бы светиться в сумерках. Красный лал (рубиновая шпинель), прозрачный и чистый, напоминает рубин, иногда превосходит его по красоте и блеску, но уступает ему по твёрдости: стирается в углах и рёбрах. Шпинели приписывается множество удивительных магических и целебных свойств. Некоторые из знаменитых рубинов на поверку оказались красной шпинелью. Две знаменитые шпинели вставлены в британскую корону: "Рубин Черного принца" - отполированный камень длиной 5 см. - и "Рубин Тимура" - массой 361 карат, с вырезанными на камне именами его владельцев, одним из первых этим камнем владел завоеватель Тамерлан (Тимур), отсюда и его название. «Рубин Черного Принца» и «Рубина Тимура» принадлежат к наиболее ценным регалиям Британской короны; оба этих камня в действительности являются шпинелью. Первое упоминание о «Рубине Черного принца» относится к 1367 г., когда он находился в сокровищнице короля Гранады, частью которой хитростью завладел дон Педро, король Кастилии. В битве при Нагере близ Витории, в северной Испании, дон Педро получил ценную военную помощь от Черного Принца, сына Эдуарда III, и в награду за это подарил ему этот камень. Шлем, увенчанный этим драгоценным камнем, был на Генрихе V в день его победы при Азенкуре и спас ему жизнь. Великолепный красный камень, ныне находящийся в Алмазном фонде России в Москве и украшавший корону, изготовленную для императрицы Екатерины II в 1762 г., также является шпинелью. Он обладает густой красной окраской, чист и прозрачен и имеет неправильную форму, так как сохраняет первоначальную восточную огранку. В настоящее время он прикреплен вместе с бриллиантом к булавке, и вес его оценивается в 400-404 карата. В Лувре в Париже хранится красивая огранённая шпинель весом 105 метрических каратов, в прошлом украшавшая вместе с другими камнями Французскую корону. Говорят, что Тавернье купил в Индии в 1665 г. три крупных камня красной шпинели весом около 200 каратов каждый. Два крупных камня шпинели весом 81 и 72,5 карата в огранённом виде были показаны на Лондонской выставке в 1862 г. В коллекции минералов. Британского музея естественной истории имеется крупный отполированный октаэдр весом 355 метрических каратов и отполированная галька шпинели весом 520 метрических каратов; оба этих камня происходят из Бирмы. Галька была захвачена в числе других сокровищ при взятии Летнего дворца китайского императора во время войны 1860-1861 гг.



1762 год. Ювелир И. Позье. Шпинель (398,72 карата), бриллианты, серебро, жемчуг. Высота с крестом 27,5 см. Эта великолепная, знаменитая своим редкостным размером тёмно-красная шпинель когда-то считалась рубином. Она служила украшением короны Екатерины II в 1762 г. Этот камень чист и прозрачен, имеет неправильную форму, сохранившуюся от первоначальной восточной огранки. Теперь этот камень прикреплен вместе с бриллиантом к булавке. Считается одним из исторических камней Алмазного фонда России.

2)Обзор литературы.

Шпинели – группа минералов класса сложных оксидов с общей формулой AB_2O_4 (нормальная шпинель, то есть атомы (по Гринвуду) А находятся в тетраэдрической позиции, В - в октаэдрической) или $A(AB)O_4$ (обращенная шпинель, в ней половина атомов В находится в тетраэдрических пустотах, вторая половина и все атомы А – в октаэдрических). Кислороды у шпинелей расположены в кубической плотнейшей упаковке. Шпинели представляют собой системы твёрдых растворов с широко развитым изоморфизмом (способностью замещать атомы друг друга в кристаллической решетке) катионов А и В.

Какие степени окисления могут быть у элементов в шпинели? Только +2 (у А) и +3 (у В)? Конечно, нет. Они бывают (первая цифра означает степень окисления у А, вторая - у В):

1) +2 (например, Zn, Ni, Cd, Mg, Mn и другие); +3 (Al, Fe, Ti, In...).

2) +6 (Mo, V...); +1 (Ag, K, Na...).

3) +4 (Ti, Pb, Sn...); +2 (Mg, Fe, Cu...).

Свойства. Большинство шпинелей растворимы в концентрированных кислотах и все растворимы в растворах $KHSO_4$ и Na_2CO_3 . Шпинели - главные носители магнитных свойств горных пород. 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, заметно колеблются в пределах каждой группы. Для шпинели характерны высокотемпературные условия образования; они устойчивы к выветриванию, сохраняются в россыпях. Многие

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

Немного о ринмановой зелени.

Название «ринманова зелень» (также встречаются названия «шведская зелень» и «кобальтовая зелень») связано, вероятно, с именем Свена Ринмана (1720-1792), шведского исследователя, который занимался горным делом и металлургией. 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 мольным содержанием кобальта 1-7% (выше 7 % Co зелень не образуется) 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.

3) Цели и задачи.

Нашими целями были:

1. Научиться работать в команде.
2. Освоить методы синтеза твердых растворов.
3. Научиться обрабатывать данные, полученные с помощью РФА.
4. Научиться писать отчеты по проделанной работе.

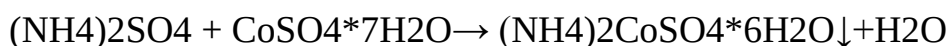
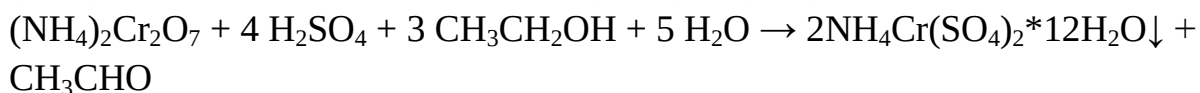
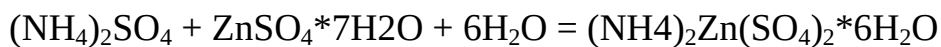
Нашими задачами были:

- I. Синтезировать прекурсоры.
- II. Синтезировать шпинели.
- III. Синтезировать ринманову зелень.
- IV. Обработать данные РФА.
- V. Сделать и защитить презентацию по проделанной работе.
- VI. Сделать отчет.

4) Синтез прекурсоров.

Перед тем, как получить искомые вещества мы решили синтезировать некоторые прекурсоры, а именно: $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$, $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$

Мы получали данные вещества по реакциям:



Для получения цинкаммонийного шенита были сначала приготовлены горячие насыщенные растворы сульфата цинка и сульфата аммония, затем их слили вместе и охлаждены в кристаллизаторе с холодной водой, постоянно помешивая при этом раствор стеклянной палочкой. Через некоторое время выпал белый осадок цинкаммонийного шенита, который был отфильтрован на воронке со стеклянным фильтрующим дном при помощи водоструйного насоса (для уменьшения давления в сосуде, куда стекал фильтрат). После сушки масса шенита составила 57,34 г. В таблице приведены данные по массам, количествам исходных веществ для прекурсора и самого прекурсора, а также его выход по массе.

	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Молярная масса г/моль	287	132	401
Количество, моль	0,15	0,15	0,143
Масса, г.	43,05	19,8	57,34
Выход, %(по массе)			95

Примерно таким же способом был получен и кобальт аммонийный шенит (только нам попался немного обезвоженный кристаллогидрат сульфата кобальта неизвестного состава, поэтому выход похуже). Масса конечного продукта составляла 6,16 г.

	$\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Молярная масса г/моль	263	132	407
Количество, моль	0,017	0,017	0,015
Масса, г.	4,47	2,24	6,16
Выход, %(по массе)			89

Хромаммонийные квасцы получали по-другому. Так как реакция образования хромаммонийных квасцов сильно экзотермична, а в её процессе выделялся ацетальдегид, то данную реакцию мы проводили под тягой. По методике синтеза, мы должны были сначала приготовить раствор кислоты с дихроматом аммония, стакан с которым должен был быть в кристаллизаторе с холодной водой, а затем по каплям вливать туда спирт, помешивая при этом раствор стеклянной палочкой. К сожалению, мы это узнали только после того, как добавили в раствор с дихроматом аммония спирт, из-за этого пришлось очень аккуратно по каплям добавлять серную кислоту, при этом перемешивая раствор палочкой и водя стакан по сосуду с кристаллизатором, и, как следствие, большая потеря прекурсора. Масса конечного продукта составила 2,04 г.

	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	H_2SO_4	$\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Молярная масса г/моль	252	46	98	474

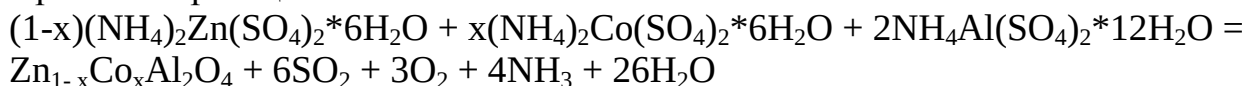
Количество, моль	0,0043	0,025	0,034	0,00185
Масса, г.	1,08	2,24	6,16	2,04
Выход, %(по массе)				43

5)Синтез шпинелей и ринмановой зелени.

Синтез шпинелей состава $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$

Мы синтезировали шпинели такого состава при помощи сульфатного метода, суть которого в том, что при нагревании шениты разлагаются до оксидов, которые затем спекаются. Смесь прекурсоров, взятых в необходимом соотношении, для увеличения гомогенизации перетиралась в фарфоровой ступке, затем прокаливалась в фарфоровом тигле на газовой горелке под тягой. Во время прокаливания было заметно выделение газов. После застывания смесь снималась и перетиралась для удаления пузырей воздуха, возникающих на поверхности в процессе обжига, далее смесь снова перетиралась в ступке и отжигалась на воздуходувной горелке в алундовом тигле до полного удаления SO_2 , NH_3 , H_2O и O_2 . Смесь перетиралась ещё раз и после этого происходил отжиг в муфельной печи при температурах 900 и 1200 С.

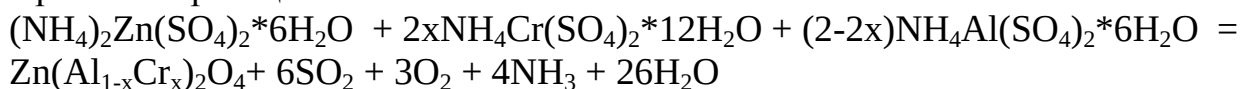
Уравнение реакции:



Синтез шпинелей состава $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$

Мы синтезировали шпинели такого состава так же, как и предыдущие, то есть при помощи сульфатного метода.

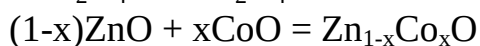
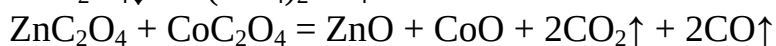
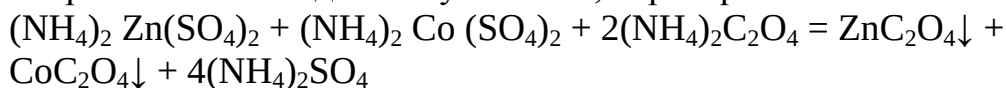
Уравнение реакции:



Синтез ринмановой зелени.

Метод оксалатного соосаждения

Ринманова зелень была синтезирована при помощи метода оксалатного соосаждения, данный метод также представляет из себя химическую гомогенизацию исходных веществ. Нами были приготовлены насыщенные растворы шенитов и оксалата аммония при высокой температуре. Далее растворы двойных солей приливалась к раствору $(NH_4)_2C_2O_4$, выпадал осадок бледно-розового цвета, который отфильтровывался на воронке со стеклянным фильтрующим дном при помощи водоструйного насоса и промывался этиловым спиртом. Затем осадок высушивался, перетирался и ставился в печь на 900 С.



6) Обработка данных РФА.

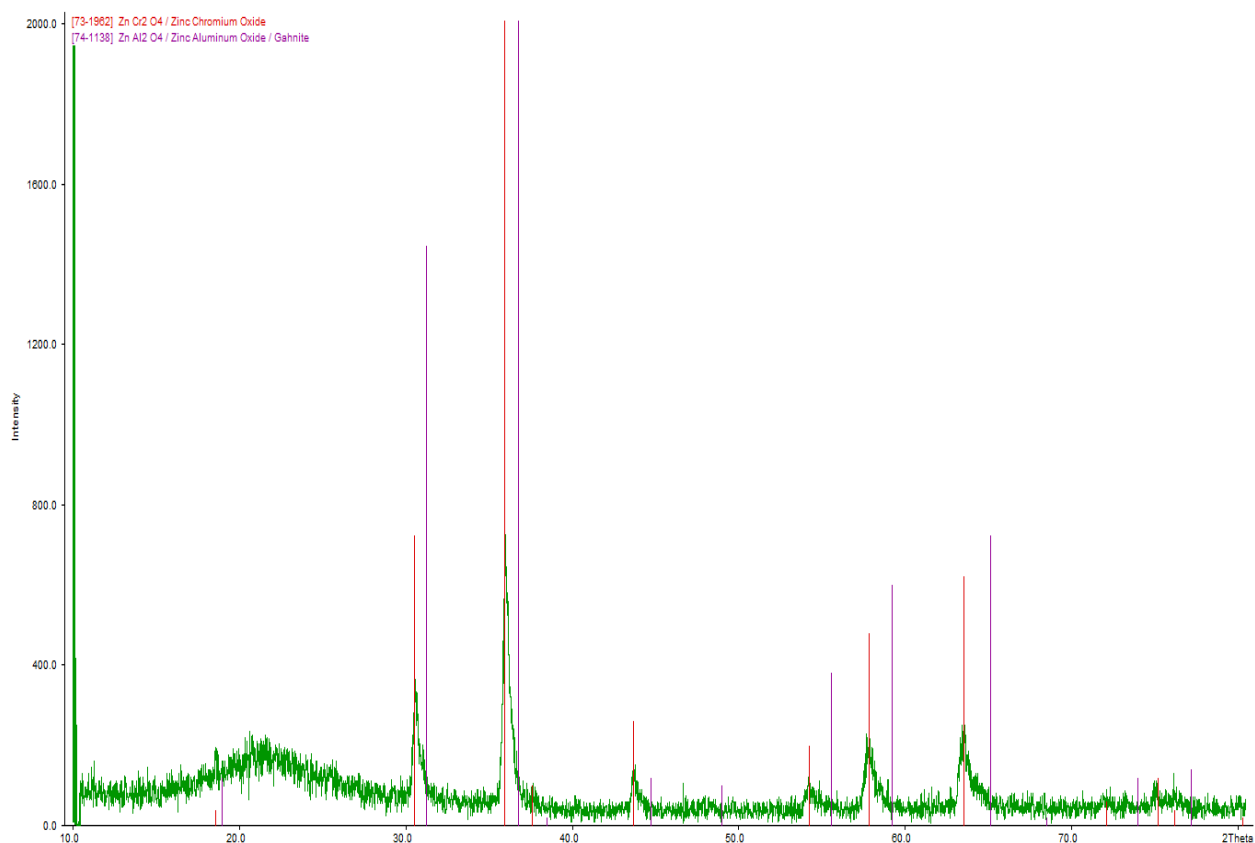


Диаграмма $\text{Al}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$

Первый пик, не характерный ни для одного из веществ, предположительно, появился из-за недостаточного кол-ва вещества, сданного на РФА.

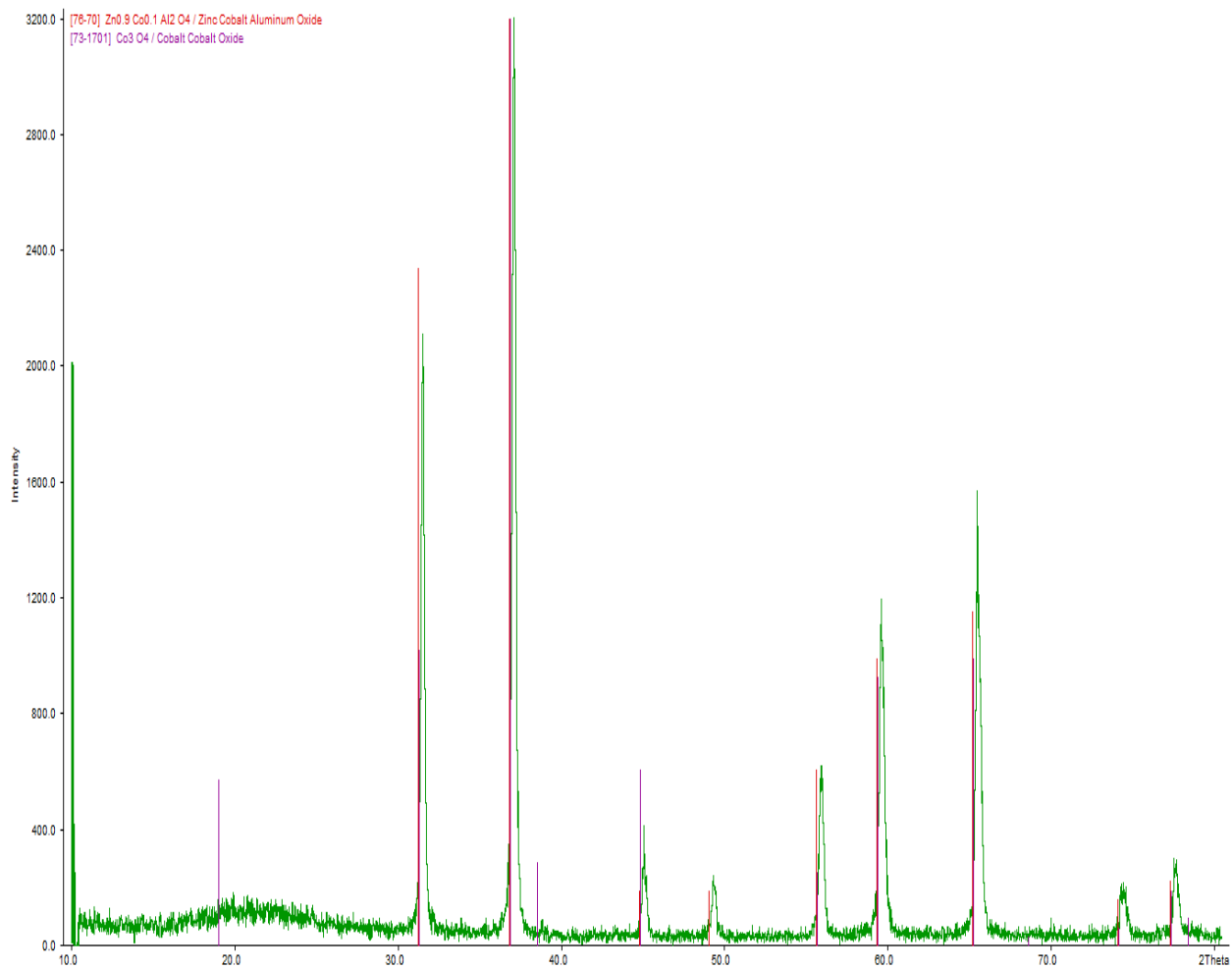


Диаграмма $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_2\text{O}_4$

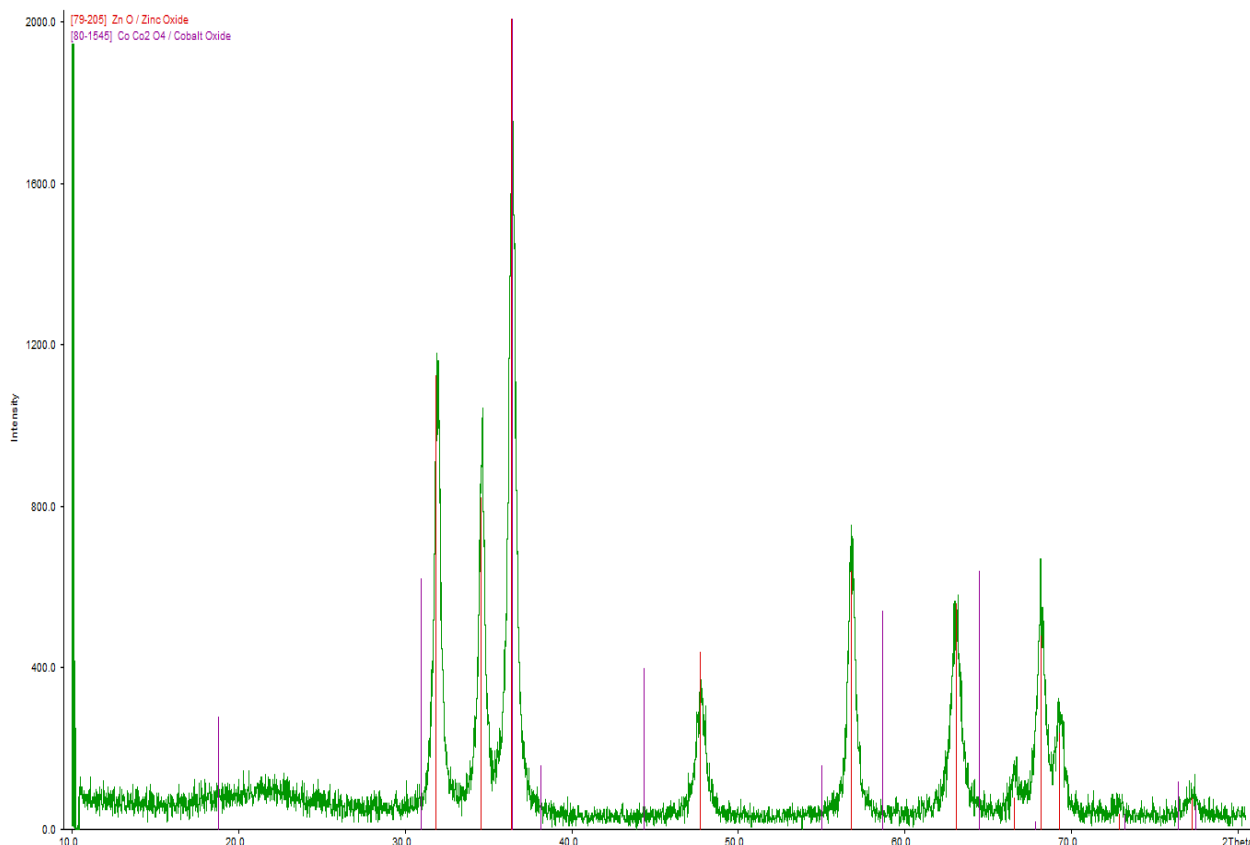


Диаграмма $\text{Zn}_{0.93}\text{Co}_{0.07}\text{O}$

7) Выводы.

Как видно из первой диаграммы, получена цинкохромовая шпинель, из-за стехиометрии можно считать, что алюминий встроился в нее. Значит при 1200°C однозначно получается искомая шпинель.

Как видно из второй диаграммы, получилась шпинель почти состава $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$, что хорошо согласуется с тем, что получилась шпинель состава $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_2\text{O}_4$. Значит при 1200°C однозначно получается искомая шпинель.

Как видно из третьей диаграммы фазы оксида кобальта нет, значит он встроился в решетку оксида цинка с образованием ринмановой зелени.

8) Благодарности.

- 1) *Жирову А.И. за мудрые советы;*
- 2) *Брылеву О.А. за помощь в интернете;*
- 3) *Григорьевой А.В. за доходчивые объяснения;*
- 4) *Гаршеву А.В.;*
- 5) *Дорофееву Сергею Геннадиевичу за обжиг тиглей в печи;*
- 6) *Татьяне Викторовне Филипповой за РФА;*

- 7) *Старшекурсникам за подсказки;*
- 8) *Работникам практикума за оказанную помощь.*

9)Советы на будущее.

- 1)Заполнять лабораторный журнал (тогда потом не возникнет суетни с выходами и расчетами).
- 2)Как можно чаще посещать практикум.
- 3)Внимательно слушать преподавателей (особенно полезно понимать, что говорит Александр Иванович Жиров).
- 4)Помните, что горячие треноги, тигли и пробирки выглядят точно так же, как и холодные.

10)Использованная литература:

- **Интернет**
- **Работы предшественников**
- **Справочник химика (том третий)**
- **Гринвуд (химия элементов)**

P.S. Потери: один алундовый тигель, фарфоровый шпатель, некоторые количества прекурсоров и конечных продуктов.