

Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова  
Факультет наук о материалах

**Отчет по десятинедельному практикуму на тему:  
Синтез соединений на основе оксидов цинка,  
кобальта, алюминия  
 $ZnO-CoO-Al_2O_3$**

Студентов 1-го курса  
Макаева С.  
Маркелова А.

Научный руководитель:  
Корнев Ю. М.

Москва  
2002

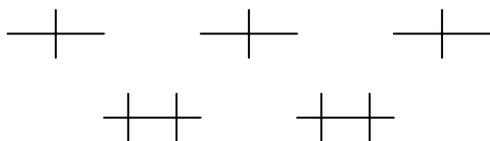
# Содержание

	Стр.
<b>1. Литературный обзор</b>	<b>3</b>
<b>2. Экспериментальная часть</b>	<b>4</b>
<b>Синтез прекурсоров</b>	<b>5</b>
<b>а. Получение хромаммонийных квасцов</b>	<b>5</b>
<b>б. Получение цинкаммонийного шенита</b>	<b>5</b>
<b>в. Получение кобальтаммонийного шенита</b>	<b>5</b>
<b>Механическая гомогенизация смеси</b>	<b>6</b>
<b>Химическая гомогенизация смеси</b>	<b>7</b>
<b>3. Обсуждение результатов</b>	<b>8</b>
<b>4. Пожелания</b>	<b>8</b>
<b>5.Используемая литература</b>	<b>9</b>

## Литературный обзор.

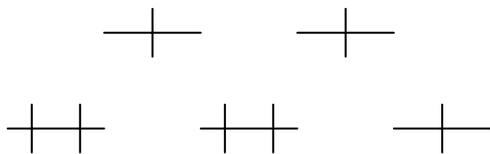
Цель нашей работы - синтезировать вещества состава  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  и исследовать изменение его окраски в зависимости от состава (т. е. От параметра  $x$ ).

Данное вещество имеет структуру шпинели  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , в которой некоторые атомы  $\text{Co}$  замещены на  $\text{Zn}$ . Шпинель будет обращённой, т. к.  $\text{Al}^{3+}$  не имеет  $d$  электронов и поэтому также не имеет значения, в какую позицию он встанет: в тетраэдрическую или октаэдрическую, но  $\text{Co}^{2+}$ , имеющий 7  $d$ -электронов, встанет в тетраэдрическое окружение, т. к. в таком положении он имеет меньшую энергию, чем в октаэдрическом окружении.



Тетраэдрич.

$$E_{\text{T.}} = (4 \cdot 3/5 - 3 \cdot 2/5) \Delta_{\text{T.}} = 6/5 \Delta_{\text{T.}} = 6/5 \cdot 4/9 \Delta_{\text{O.}} = 24/45 \Delta_{\text{O.}}$$



Октаэдрич.

$$E_{\text{O.}} = (5 \cdot 2/5 - 2 \cdot 3/5) \Delta_{\text{O.}} = 4/5 \Delta_{\text{O.}} = 36/45 \Delta_{\text{O.}}$$

$$E_{\text{Oкт.}} > E_{\text{тетр.}}$$

## Экспериментальная часть.

В нашей работе были синтезированы образцы состава ZnO-CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> двумя методами.

Первый метод: спекание оксидов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, ZnO, полученных при термическом разложении прекурсоров. Этот метод, кроме простоты, имеет довольно много плюсов, например, возможность постоянно контролировать стехиометрию. Но при использовании этого метода плоха гомогенизация смеси.

Второй метод: также спекание оксидов, но уже из гидроксидов металлов, полученных осаждением из раствора солей. При использовании этого метода достигается гораздо большая гомогенизация смеси, но этот метод сложнее предыдущего.

Прежде, чем синтезировать саму шпинель, необходимо было приготовить прекурсоры. Исходными веществами к данному синтезу являлись следующие кристаллогидраты : Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>\*18H<sub>2</sub>O ; ZnSO<sub>4</sub>\*7H<sub>2</sub>O ; CoSO<sub>4</sub>\*7H<sub>2</sub>O

## *Синтез прекурсоров.*

Учитывая данные о растворимости вышеупомянутых солей в воде, были приготовлены их насыщенные при 60°C растворы. Затем эти растворы сливались с насыщенным при той же температуре раствором сульфата аммония. Полученные растворы охлаждались до 20°C; при этом выпали осадки кристаллогидратов двойных солей, которые затем были отфильтрованы. Таким образом в нашем распоряжении были уже  $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

Из расчёта на 20 г. данных солей было взято:

$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  - 16,8776г.

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  - 16,0888г.

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  - 18,3959г.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  - 18,9744г.

При этом получено:

Кобальтаммонийного шенитов:  $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - 14,6г.  
(выход - 73%)

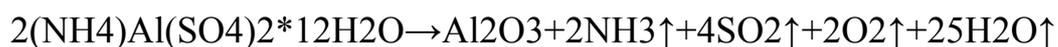
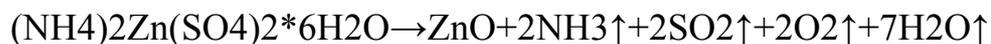
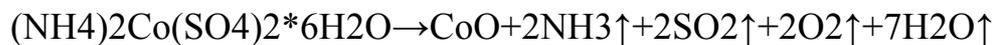
Цинкаммонийного шенита:  $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - 14,2г.  
(выход - 71%)

Алюмоаммонийных квасцов:  $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  - 16,75г.  
(выход - 67%)

## Механическая гомогенизация.

Полученные в синтезе № 1 прекурсоры в необходимых количествах были перемешаны и перетёрты. После чего шёл отжиг этой смеси. Во-первых, смесь прокаливалась на газовой горелке. При этом шло растворение в собственной воде, затем выделялся водяной пар и газ ( $\text{NH}_3$ , т.к. лакмусовая бумажка показывала щелочную среду). Далее смесь прокаливали на воздухопроводной горелке. При этом тоже шло выделение газа ( $\text{SO}_2$ , т.к. лакмусовая бумажка показывала кислую среду, т.е. шло разложение сульфидов). После этого смесь отжигалась 3 ч. в печи при  $900^\circ\text{C}$ . И, наконец, был проведён 2-х часовой отжиг при  $1200^\circ\text{C}$ . При этом шло спекание оксидов.

Суммарные реакции синтеза выглядели следующим образом:



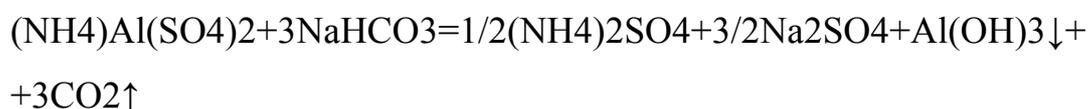
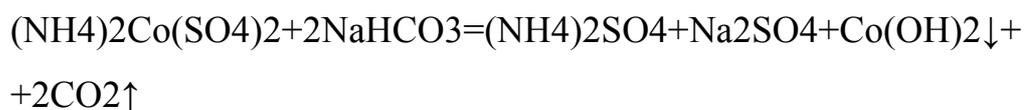
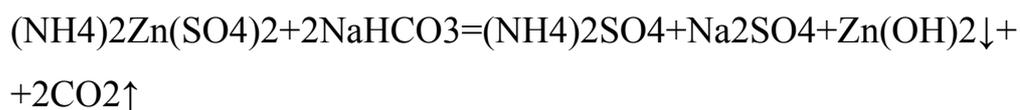
После прокаливания на  $900^\circ\text{C}$  цвет у всех полученных веществ был грязно-розовый, а после прокаливания на  $1200$  он перешёл в грязно-синий разной степени грязноты.

Со всех полученных образцов были сняты рентгенограммы, которые показали, что в образцах, кроме самого соединения, есть побочные продукты.

## Химическая гомогенизация.

Были сделаны навески прекурсоров. Также была сделана навеска  $\text{NaHCO}_3$  из расчёта 2 (или 3) моль гидрокарбоната на 1 моль соли. Далее на магнитной мешалке нагрели дистиллированную воду до  $70^\circ\text{C}$  и, включив мешалку, небольшими порциями засыпали смесь солей и гидрокарбоната. После прекращения реакции охладили раствор до комнатной температуры, подождали до выпадения осадка и слили слой жидкости. Затем долили дистиллированной воды и снова слили раствор после отстоя. Эту операцию мы проделали 4 раза, до тех пор пока раствор не стал давать отрицательную качественную реакцию на сульфат-ион. В пробирку с раствором добавляли раствор  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , и выпадал осадок. Полученную смесь прокалили на газовой горелке и поставили на 3 ч. на  $900^\circ\text{C}$ , а затем на 2 ч. на  $1200^\circ\text{C}$ .

Реакции синтеза здесь отличаются от первого:



Цвет полученного соединения практически не отличался от соединений, полученных 1-ым методом, но рентгенофазовый анализ, проведённый на  $\text{STO}\bar{\text{E}}$  показал более высокую степень чистоты образца.

## **Обсуждение результатов .**

Были получены 5 образцов :  $x=0$ ; 0,25; 0,5; 0,75 и ещё один 0,5 (4 первым методом и последний – вторым). Полученные образцы были отданы на РФА , из результатов которого видно , что вещества не однофазны , что , возможно , явилось следствием недостаточно хорошим спеканием ( однако , необходимое вещество в образцах явно присутствует ).

Можно заметить углубление окраски (посинение) образцов с увеличением содержания в веществе Со .

Были получены 2 образца одинакового состава , но различными методами , чтобы сравнить их преимущества и недостатки . Из результатов РФА , спектрального анализа и простого визуального наблюдения можно заметить , что образцы, полученные 2-м методом , более чистые , о чём свидетельствует более глубокая окраска образца .

## **Пожелания .**

Для будущих первокурсников мы хотим оставить два пожелания :

- 1.** Получить это соединение другими методами , например, осаждением с помощью оксалатов , а не гидро-карбонатов , как это делали мы .
- 2.** Более тщательно исследовать изменение окраски веществ от параметра  $x$ .

## **Используемая литература .**

- 1.** Практикум по неорганической химии .
- 2.** Физико-химические основы неорганической химии .
- 3.** Химия твёрдого тела .