

# Отчет по десятинедельному практикуму.

Тема: *“Синтез и исследование  
ринмановой зелени  $(Zn_{1-x}Co_x)O_2$ ”.*

**Выполнили: Попова М., Хан О., Чжао Цзинь.  
Руководители: Жиров А.И., Вертегел А.А..**



Москва – 2002

## **Содержание:**

- I. Введение**
- II. Обзор литературы**
- III. Экспериментальная часть**
  - a) получение шенитов**
  - b) получение ринмановой зелени спеканием шанитов**
  - c) получение ринмановой зелени соосаждением солей**
- IV. Выводы**
- V. Используемая литература**
- VI. Приложение (данные спектрального анализа и РФА)**

## **Введение**

Препараты ринмановой зелени представляют собой смешанные кристаллы ZnO-CoO. Препараты зеленого цвета с меньшим содержанием кобальта (до  $\approx 30\%$  CoO) состоят из твердого раствора CoO в ZnO (решетка типа вюрцита (рис.1)).

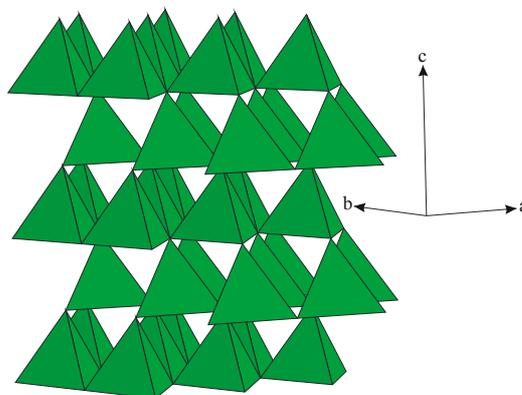


Рис.1. Кристаллическая структура вюрцита ZnS (в вершинах тетраэдров – атомы серы, внутри тетраэдров – атомы цинка).

Окрашенные в розовый цвет препараты с более значительным содержанием кобальта (начиная с 70% CoO) представляет собой растворы ZnO в CoO (решетка типа NaCl). Между этими двумя типами смешанных кристаллов лежит область гетерогенных смесей.

Задача данной работы заключалась в получении ринмановой зелени различными методами, исследование зависимости цвета препарата от мольного содержания кобальта (причем предполагалось получить препараты с содержанием кобальта не более 40%), исследовании данных рентгенофазового и спектрального анализов.

## **Обзор литературы**

Существует множество методов получения смешанных оксидов: «золь-гель»-метод, метод криохимического синтеза, различные виды соосаждения. В данной работе использовались твердофазный синтез (синтез спеканием) и оксалатное соосаждение. [Химические методы получения ВТСП – порошков как прекурсоров сверхпроводящих керамик, покрытий и композитов. Ю.Г. Метлин, Ю.Д. Третьяков]

“При получении ринмановой зелени лучше всего исходить из смеси карбонатов или оксалатов цинка и кобальта. К ним добавляют в качестве плавня и минерализатора равное количество KCl (например, 15 г  $ZnCO_3$ , 3,5 г  $CoCO_3$  и 18,5 г KCl) и нагревают смесь в платиновом тигле в течение нескольких часов при высокой температуре ( $>1000^\circ C$ ). Охлаждение должно быть проведено по возможности в атмосфере диоксида углерода. Путем многократного прокаливании с последующим промыванием и добавочным прибавлением KCl реакцию доводят до конца.

При более высоких температурах и при кальцинировании в вакууме смесь получается более светлой: малахитово-зеленой при избытке цинка и коричнево-розовой при избытке кобальта. В препаратах, прокаленных при температуре ниже  $1000^\circ C$ , часть кобальта входит в состав зеленовато-черного  $ZnCo_2O_4$ .”

## ***Экспериментальная часть***

В качестве исходных веществ для получения ринмановой зелени методами спекания и соосаждения были использованы цинково-аммонийные  $[(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  и кобальтово-аммонийные  $[(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  шениты.

### **Получение шенитов**

Для проведения синтеза в качестве исходных веществ были использованы сульфаты аммония и кобальта (1-водный), раствор сульфата цинка, подкисленный серной кислотой. Для получения кобальтово-аммонийного шенита сначала приготовили насыщенные растворы сульфатов кобальта и аммония. Для этого соответствующие количества солей растворили в дистиллированной воде (количество необходимой воды рассчитывалось исходя из растворимости соответствующих солей). Далее растворы были доведены до температур кипения, а затем смешаны. Потом было проведено горячее фильтрование, чтобы избавиться от примесей. Полученный раствор охлаждали на кристаллизаторе. Для ускорения выпадения осадка помешивали раствор стеклянной палочкой. Затем раствор отфильтровали на вакуумном фильтре.

Получение шенита цинка провели таким же методом. Полученные шениты были высушены.

### **Реакции:**

Получение шенита цинка:  $\text{ZnSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Получение шенита кобальта:  $\text{CoSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Для синтеза шенитов было использовано 6 г 1-водного сульфата кобальта, 10,2 г сульфата аммония, 12,5 мл раствора  $\text{ZnSO}_4$  с серной кислотой.

Было получено 13,1 г цинкового шенита (выход 67,5%), г 11,2 кобальтового шенита (выход 73,2%).

### **Получение ринмановой зелени спеканием шенитов**

Для получения ринмановой зелени методом спекания было приготовлено 4 навески шенитов. Смесь солей перетерли в ступке, затем прокаливали в фарфоровом тигле на горелке под тягой до прекращения выделения паров воды и аммиака. Смесь приобрела сиреневый цвет. Ее измельчили и поместили в алундовый тигель. Затем смесь прокаливали на воздуходувной горелке под тягой, при этом шло выделение  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_3$ . Далее полученную смесь поместили в печь на 3 часа при  $800^\circ\text{C}$ . В результате спекания образовались порошки (ринманова зелень) различной окраски. Методом спекания были получены 3 образца: 5%-PX1, 10%-PX2, 3%-PX3. Был проведен РФА (см. приложение).

### **Использовано:**

5%  $m(\text{Co}_{\text{шен}})=0,2$  г  $m(\text{Zn}_{\text{шен}})=3,86$  г

10%  $m(\text{Co}_{\text{шен}})=0,2$  г  $m(\text{Zn}_{\text{шен}})=2,7$  г

3%  $m(\text{Co}_{\text{шен}})=0,2$  г  $m(\text{Zn}_{\text{шен}})=3,28$  г

### Получение ринмановой зелени соосаждением

Пробное соосаждение: Провели соосаждение оксалата аммония с солью кобальта. Рассмотрели 2 варианта:

1-ая пробирка- комнатная температура

2-ая пробирка- при нагревании

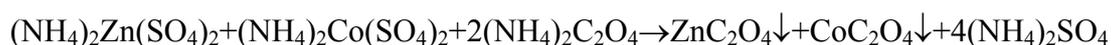
Во 2-ом случае осадок выпал быстрее, более плотный и яркий.

Аналогично провели соосаждение с карбонатом натрия. Продукт в растворе при комнатной температуре розовый, взвешенный, аморфный. В горячем растворе продукт синий снизу, розовый сверху, также взвешенный и аморфный  $\Rightarrow$  трудно отфильтровать.

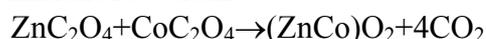
Вывод: соосаждение лучше проводить оксалатами при нагревании.

Этот способ заключается в получении смеси оксалатов цинка и кобальта и в дальнейшем ее прокаливании.

В стакан с 10 мл воды всыпали смесь навесок Zn и Co шенитов. Нагрели  $\approx 100^\circ\text{C}$  до полного растворения. Параллельно нагрели стакан с 5 мл воды и навеской оксалата аммония (взят с избытком) до ее полного растворения. Затем в горячий раствор шенитов перелили горячий раствор оксалата аммония. Выпал осадок типа  $\text{MeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me}=\text{Co}, \text{Zn}$ ).



Раствор охладили в кристаллизаторе, отфильтровали на вакуумном фильтре. Затем осадок прокалили в фарфоровом тигле на горелке под тягой до прекращения выделения углекислого газа и паров воды. При этом осадок позеленел- образовалась ринманова зелень.



В алундовом тигле зелень поместили в печку на 3 часа при  $800^\circ\text{C}$ .

Аналогично для всех составов. Для всех образцов (за исключением 40%) был проведен РФА: 1%-PX4, 2%-PX5, 20%-PX8. Для сравнения также провели осаждение оксалата цинка, который прокалили для получения ZnO.

Для некоторых образцов был проведен спектральный анализ: 1%-PX4, 2%-PX5, ZnO-PX0 (см. приложение).

#### Использовано:

ZnO  $m(\text{Zn}_{\text{шан}})=2,905$  г  $m(\text{окс.})=0,910$  г

1%  $m(\text{Zn}_{\text{шан}})=2,905$  г  $m(\text{Co}_{\text{шан}})=0,029$  г  $m(\text{окс.})=0,965$  г

2%  $m(\text{Zn}_{\text{шан}})=2,905$  г  $m(\text{Co}_{\text{шан}})=0,061$  г  $m(\text{окс.})=0,975$  г

20%  $m(\text{Zn}_{\text{шан}})=2,030$  г  $m(\text{Co}_{\text{шан}})=0,500$  г  $m(\text{окс.})=0,798$  г

40%  $m(\text{Zn}_{\text{шан}})=0,300$  г  $m(\text{Co}_{\text{шан}})=0,200$  г  $m(\text{окс.})=0,170$  г

## Выводы

Образцы ринмановой зелени были получены двумя способами. В ходе работы синтезировано 8 образцов с количественным содержанием кобальта от 1 до 40%. Препараты с наименьшим содержанием кобальта (1%) имеют светло-зеленую окраску. С увеличением содержания кобальта окраска образцов становится более насыщенной. Препарат с наибольшим содержанием кобальта (40%) имеет темно-зеленый, близкий к черному, цвет.

Для большинства образцов были проведены рентгенофазовый и спектральный анализы (см. Приложение). Результаты для образца РХЗ (3%) приведены в таблице 1:

№	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	Obs-calc	Int.	D[obs]	D[calc]
1	31,884	1	0	0	31,879	0,0048	63,0	2,8046	2,8050
2	34,565	0	0	2	34,562	0,0032	39,6	2,5929	2,5931
3	36,370	1	0	1	36,385	-0,0158	100,0	2,4683	2,4672
4	47,734	1	0	2	47,726	0,0088	25,7	1,9038	1,9041
5	56,809	1	1	0	56,804	0,0050	37,8	1,6193	1,6194
6	63,118	1	0	3	63,123	-0,0056	31,0	1,4718	1,4717
7	68,226	1	1	2	68,222	0,0040	24,3	1,3735	1,3736
8	69,352	2	0	1	69,357	-0,0045	11,5	1,3539	1,3538

Таблица 1.

На основе полученных данных РФА рассчитаны параметры кристаллической решетки (решетка гексагональная):  
 $A=B=3,2389(10)$   
 $C=5,1862(15)$   
 $Volume = 47,12(3)$

Израсходовано:

$CoSO_4 \cdot H_2O$  - 6 г

$(NH_4)_2SO_4$  – 10,2 г

раствор  $ZnSO_4$  с  $H_2SO_4$  – 12,5 мл

$(NH_4)_2C_2O_4$  – 3,82 г

Разбито: 1 алундовый тигель.

Осталось: 6.8г. Со шенита; остатки Zn шенита ссыпали без взвешивания.

Предложения:

- получить ринманову зелень другими методами и сравнить их результаты
- исследовать образцы состава 1-2% и проследить для них зависимость C/A

На рисунке 5 показаны спектры поглощения для 3-х образцов: ZnO и 2-х образцов ринмановой зелени с процентным содержанием Co 1% и 2%. Легко заметить, что для всех образцов один из пиков (ZnO) остается неизменным. Другой же пик меняется: с увеличением содержания кобальта в образце увеличивается (возрастает).

Также на рис.5 отмечены 3 области света: ультрафиолетовая, видимая и инфракрасная. В данном случае нас интересует видимая область света. Пик, относящийся к CoO, прилегает к ИК области, поэтому происходит поглощение красного (розового) цвета и отражение синего цвета. Поэтому тинарова синь  $(CoAl_2)O_4$  синего цвета. Возникает вопрос: почему ринманова зелень зеленая?

Ответ легко найти в той же видимой области: у пика, прилегающего к УФ области, происходит поглощение синего (фиолетового) цвета и отражение желтого. Как известно при смешении желтого и синего цветов образуется зеленый.

## ***Список литературы***

1. Руководство по неорганическому синтезу под редакцией Г. Брауэра. Издательство “Мир”, 1985 год.
2. С.Н. Bates, W.B. White and R. Roy. J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, Vol. 28, pp. 397-405.
3. “Общая и неорганическая химия”, Н.С. Ахметов. Издательство “Высшая школа”, 1988 год.

## Приложение

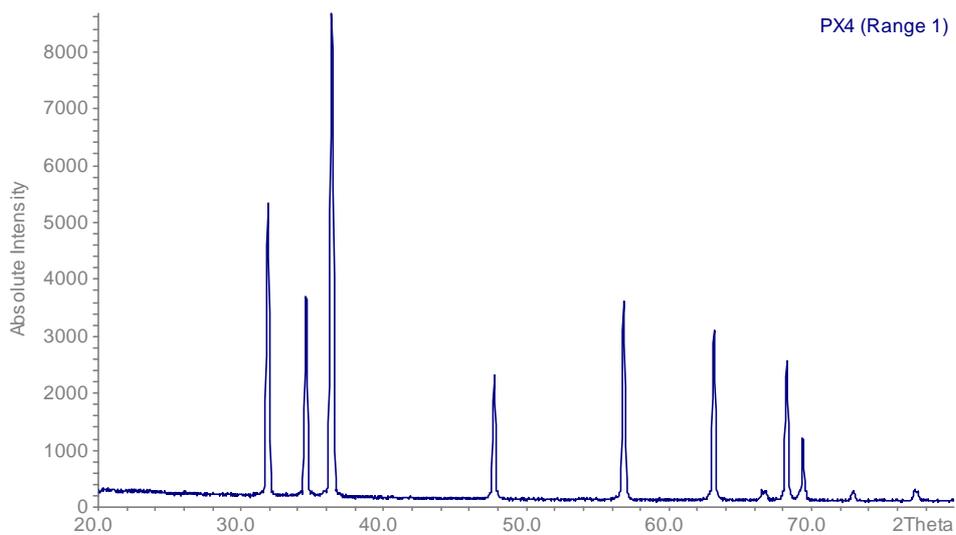


Рис.2. Дифрактограмма  $\theta/2\theta$  образца 1%.

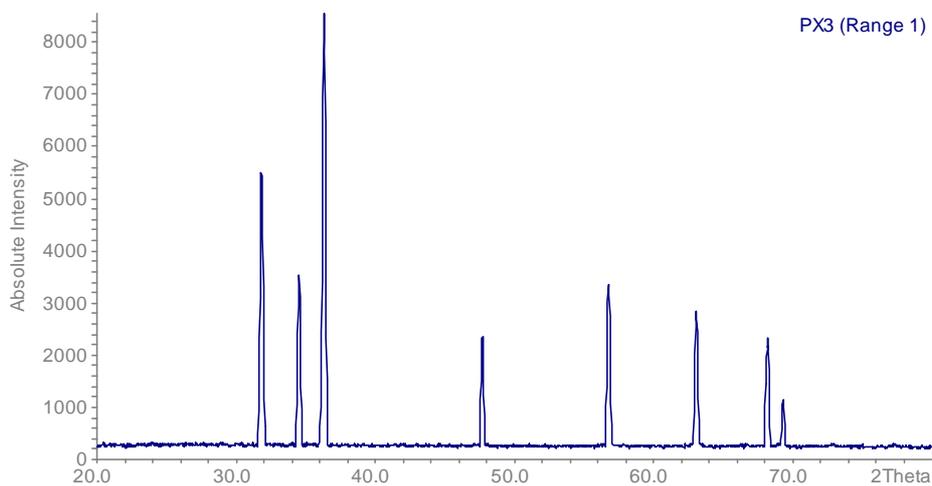


Рис.3. Дифрактограмма  $\theta/2\theta$  образца 3%.

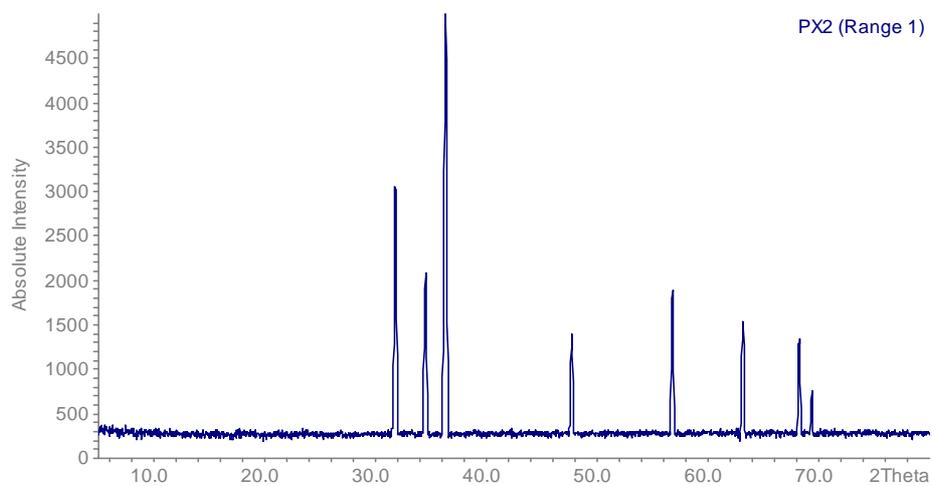


Рис.4. Дифрактограмма  $\theta/2\theta$  образца 10%.

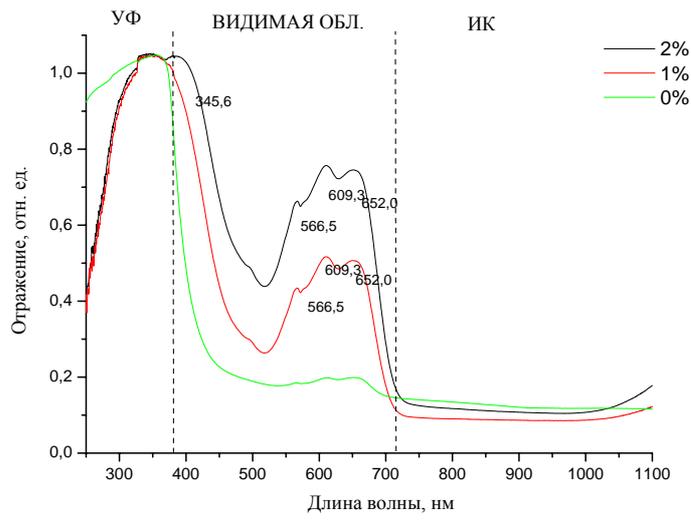


Рисунок 5.

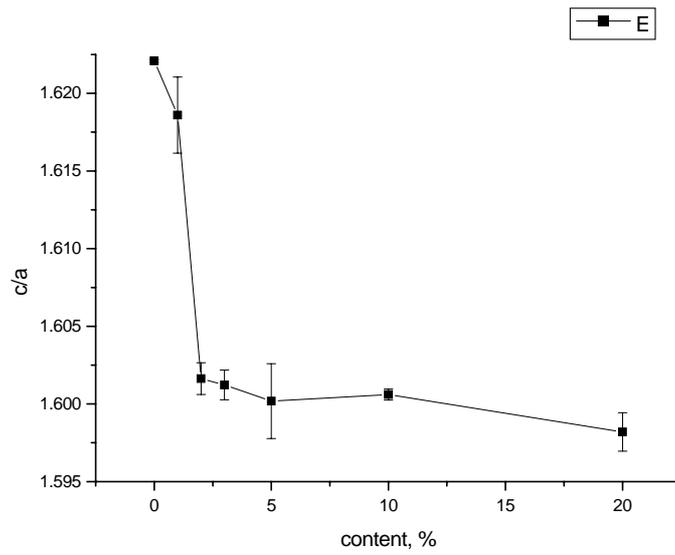


Рис.6. Диаграмма зависимости искажения ячейки от состава.

