

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова.  
Факультет Наук о Материалах.

**Отчет по десятидневному практикуму.**

**Тема: “Синтез и исследование свойств ринмановой зелени”.**

**Руководитель: Баранов А.И.**

**Работу выполнили: Ляпина О., Ханипов Т.**

**Москва, 2003.**

## Оглавление

Введение	3
Литературный обзор	3
Экспериментальная часть	5
Обсуждение результатов	8
Выводы	9
Список литературы	10
Приложение	11

## Вступление

Настоящая работа имела своей целью получение и исследование твердых растворов состава  $Zn_xCo_{1-x}O$  с тривиальным названием “ринманова зелень”. Предполагалось получение “зелени” различными способами для последующего сравнения эффективностей методик. Для исследования планировалось использовать рентгенофазовый анализ и спектры диффузного отражения.

В ходе выполнения задания синтез был успешно проведен тремя различными способами; были проведены РФА и СДО для некоторых наиболее важных образцов, а именно, полученных новым способом, а также для полученных впервые.

Также в качестве дополнительного синтеза была получена тройная система состава  $Zn_{0,9}Co_{0,05}Ni_{0,05}O$ , для нее были тоже проведены РФА и СДО.

## Литературный обзор

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.

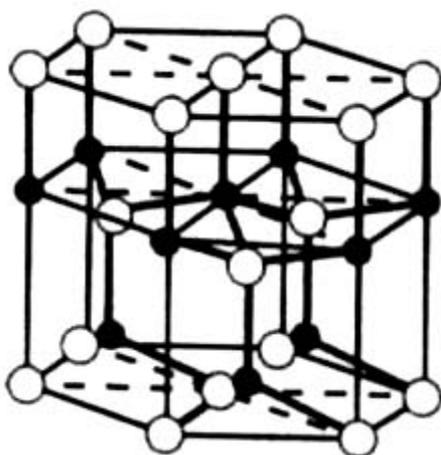
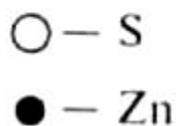
Сами по себе эти оксиды  $ZnO$  – белый с оттенком желтого,  $CoO$  – оливково-зеленый. Твердые растворы с мольным содержанием кобальта 1-15% имеют зеленый цвет, оттенок которого зависит от состава и способа получения.

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.



Рис 1. Свен Ринман.

а)



б)

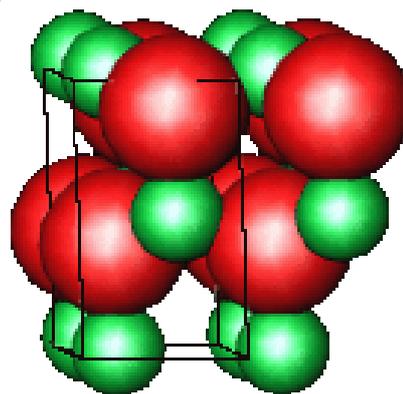


Рис 2. Структура  $ZnS$  (на рис 2-б атомы S красного цвета, атомы цинка - зеленого)

### **Краткий обзор способов получения**

Для получения твердых растворов вообще и ринмановой зелени в частности можно использовать различные методики: твердофазный синтез, криохимический синтез, а также золь-гель метод. Но такие способы как криохимический синтез и золь-гель метод слишком сложны, поэтому они использованы не были. Фактически в работе использовался твердофазный синтез с различными веществами. Сущность этого метода состоит в спекании солей металлов, при этом соли разлагаются, и образуется оксидная система.

Первый способ состоял в спекании шенитов – двойных солей – цинка и кобальта,  $Zn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  и  $Co(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , второй – в спекании оксалатов  $ZnC_2O_4$  и  $CoC_2O_4$ . Эти соединения были выбраны по следующим причинам. Во-первых, они имеют постоянный состав. К примеру, гидрат  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  – доступный реактив, постепенно теряет воду, в результате чего его состав отличается от гептагидратного, т.е. не будет заранее известна его относительная молекулярная масса, и, следовательно, невозможно будет правильно рассчитать его количество для получения продукта с нужным мольным соотношением Zn и Co. Во-вторых, способы получения шенитов и оксалатов соединений достаточно просты.

Был также использован третий способ, весьма эффективный. Заключался он в спекании нитратов цинка и кобальта при сжигании на фильтровальной бумаге. Способ не является количественным, т.е. не позволяет сколько-нибудь точно варьировать состав, но в то же время он весьма наглядно демонстрирует образование зелени, причем способ этот достаточно прост и быстр, позволяя при этом получить приемлемое количество продукта.

## Экспериментальная часть

### **Синтез цинкового шенита**

Цинковый шенит был получен взаимодействием сульфатов цинка и аммония по уравнению:



Были приготовлены насыщенные растворы сульфатов цинка и аммония, предварительно растертых в ступке. Для получения большего количества вещества следовало увеличить растворимость реагентов, что было достигнуто нагреванием растворов до температуры около  $80^\circ\text{C}$ . Затем растворы были слиты, сразу начали образовываться удлиненные белые кристаллы шенита. После того как раствор полностью охладился, и весь осадок выпал, раствор был отфильтрован на вакуумном фильтре. Всего было получено около 28 г шенита, что соответствует выходу приблизительно 83%.

### **Синтез кобальтового шенита**

Кобальтовый шенит был получен тем же способом, что и цинковый шенит. Кристаллы шенита кобальта насыщенно розовые, рассыпчатые. Было получено около 8 г шенита, что соответствует выходу 77%.

### **Спекание шенитов**

Спеканием шенитов планировалось получить образцы с мольным содержанием кобальта 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 10%, 15%, 20%, 30%, 40%. Каждого продукта было запланировано получить 0,42 г.

Соответствующие количества шенитов были сначала перемешаны и растерты в ступке, затем они были помещены в фарфоровый тигель. После этого данную смесь прокаливали на газовой горелке до окончания бурного выделения газов. Сначала смесь плавилась, причем при плавлении она приобретала насыщенно синий оттенок. После бурного протекания реакции в жидкой фазе произошло отвердевание, система приобрела розоватый оттенок. Надо отметить, что при предварительном растирании шенитов в ступке реакция шла значительно более ровно. Далее полученная субстанция была раздроблена, и прокаливание было продолжено до полного прекращения выделения газов. Заметных изменений при дальнейшем прокаливании замечено не было. В данном процессе происходило разложение шенитов до сульфатов кобальта и цинка, при этом выделялись сначала пары воды, затем аммиак и  $\text{SO}_3$ :



Полученная субстанция была затем перетерта в ступке, помещена в алундовый тигель и прокалена на воздуховодной горелке до полного прекращения выделения газов. У образцов 1%, 2% и 3% уже при прокаливании на воздуховодной горелке полностью прошла реакция разложения сульфатов с образованием оксидной системы. Полученные твердые растворы имели зеленый цвет, наиболее светлый – у 1%-образца, наиболее насыщенный – у 3% образца. Образцы, начиная с 4%, уже не полностью имели зеленый цвет, отчасти они оставались светло-розовыми. Образцы с большим содержанием кобальта почти не имели зеленого оттенка. После этого все образцы были прокалены в печи: при температуре  $1200^\circ\text{C}$  в течение 3 часов для образцов, в которых зеленого цвета присутствовало меньше всего, и в течение 2 часов при температуре  $800^\circ\text{C}$  для остальных образцов. В результате прокаливания все образцы на вид стали гомогенными, образцы 40%, 30%, 25% и 20% приобрели черный

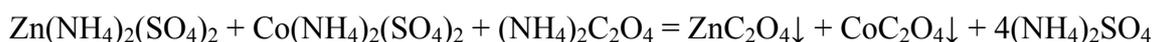
цвет, остальные – разные оттенки зеленого. В следующей таблице представлены массы и выходы для большинства полученных продуктов:

Образец	Масса, г	Выход, %
Zn <sub>0,99</sub> Co <sub>0,01</sub> O	0,15	36
Zn <sub>0,97</sub> Co <sub>0,03</sub> O	0,40	95
Zn <sub>0,96</sub> Co <sub>0,04</sub> O	0,30	71
Zn <sub>0,95</sub> Co <sub>0,05</sub> O	0,34	81
Zn <sub>0,90</sub> Co <sub>0,10</sub> O	0,36	86
Zn <sub>0,85</sub> Co <sub>0,15</sub> O	0,31	74
Zn <sub>0,80</sub> Co <sub>0,20</sub> O	0,36	86
Zn <sub>0,70</sub> Co <sub>0,30</sub> O	0,34	81
Zn <sub>0,60</sub> Co <sub>0,40</sub> O	0,27	64

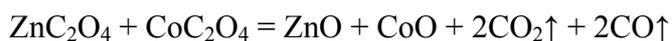
Низкий выход по 1% образцу связан с тем, что алундовый тигель треснул, и часть продукта была потеряна.

### Спекание оксалатов

Смесь оксалатов цинка и кобальта была получена в одну стадию взаимодействием кобальтового и цинкового шенитов с оксалатом аммония по реакции:



Для этого при нагревании были приготовлены насыщенные растворы шенитов цинка и кобальта с различными мольными соотношениями, а также насыщенный раствор оксалата аммония. После сливания растворов и охлаждения образовался розоватого оттенка осадок, который был затем отфильтрован на вакуумном фильтре. Осадок представлял собой смесь гидратов оксалатов цинка и кобальта. Далее эта смесь была прокалена на газовой горелке до полного ее позеленения или почернения. В процессе происходило разложение гидратов, выделялись сначала пары воды, а затем углекислый и угарный газы, образовывалась оксидная система:



Цвет данных систем был более насыщенным, более ярким, нежели цвет систем, полученных спеканием шенитов. Затем для того, чтобы кристаллизовать системы для возможности проведения РФА, они были помещены в печь на 2 часа при температуре 800<sup>0</sup> С.

Оксалатным соосаждением были получены следующие образцы:

Образец	Масса, г	Выход, %
Zn <sub>0,98</sub> Co <sub>0,02</sub> O	0,13	31
Zn <sub>0,90</sub> Co <sub>0,10</sub> O	0,36	33
Zn <sub>0,75</sub> Co <sub>0,25</sub> O	0,29	69

Низкие выходы для 2% и 10% образцов связаны с тем, что были совершены ошибки при вакуумном фильтровании оксалатов, значительная часть образца была потеряна.

### Спекание нитратов

Это весьма эффективный и быстрый способ синтеза зелени. Были приготовлены насыщенные растворы нитратов кобальта и цинка так, чтобы мольная доля кобальта была равна 10%, которые были затем слиты. Потом беззольная фильтровальная бумага в течение двух дней пропитывалась в этом растворе. Далее она была высушена и сожжена в

фарфоровой чашке. В процессе сжигания она превращалась в зеленую субстанцию, почти без черных вкраплений. Процесс происходил достаточно быстро. Цвет полученного соединения был значительно менее ярким, слегка мутноватым, нежели цвет соединений, полученных другими способами. В данном случае вещества было получено 0,15 г. Также была другая фильтровальная бумага, которая пропитывалась в течение недели и сушилась в течение двух дней. Она сгорела быстрее, вещества было получено 0,44 г. Цвет этого соединения был более насыщенным, нежели цвет предыдущего соединения. Вероятно, это связано с тем, что нитрат кобальта пропитывает фильтровальную бумагу дольше, нежели нитрат цинка, так что для достижения равновесных содержаний нитратов в фильтровальной бумаге потребовалось большее время.

Затем оба образца были помещены в печь на 3 часа при температуре 1200<sup>0</sup> С.

#### **Получение тройной цинк-кобальт-никелевой системы $Zn_{0,9}Co_{0,05}Ni_{0,05}O$**

Сначала был получен никелевый шенит по методике, полностью аналогичной описанным выше. Затем соответствующие количества шенитов были перемешаны и растерты в ступке, а затем прокалены на газовой и воздуходувной горелках, после чего полученная субстанция была помещена в печь на 3 часа при температуре 1200<sup>0</sup> С. Получилась субстанция насыщенно темно-зеленого цвета.

## Обсуждение результатов

### **Эффективности методик**

Для образцов, полученных спеканием шенитов, выходы продукта были значительно выше, нежели для образцов, полученных спеканием оксалатов. Тем не менее, мы находим второй способ более эффективным по следующим причинам. Во-первых, он значительно проще и быстрее первого способа: оксалаты очень быстро прокаливаются на газовой горелке, продукт образуется сразу, в печь он помещается только для лучшей кристаллизации, чтобы можно было бы провести РФА. Во-вторых, цвет получаемого продукта оказывается заметно более ярким, насыщенным, что повышает качество продукта как красителя. Следует заметить, что, низкие выходы продукта, полученного оксалатным методом, связаны не с недостатками методики, а с ошибками в ходе выполнения синтеза, в частности, как уже упоминалось, значительная часть оксалатов была потеряна при вакуумном фильтровании из-за неправильного проведения процесса.

### **Рентгенофазовый анализ**

РФА был проведен для 2% образца, а также для первого образца, полученного нитратным методом. По рентгенограммам образцов (см. Приложение, рис. 3 и 4) видно, что 2% образец закристаллизовался очень хорошо, кривая достаточно гладкая, пики выражены четко. Кривая для второго образца не столь ровная, хотя пики тоже ярко выражены, т.е. этот образец тоже закристаллизован относительно хорошо.

В результате сравнения пиков образцов с известными пиками для оксида цинка выявлено четкое соответствие (см. Приложение, таблицы 1, 2 и 3), что показывает присутствие единственной фазы оксида цинка. Т.е. полученным образцам действительно соответствуют твердые растворы оксида кобальта в оксиде цинка.

Также по данным РФА были рассчитаны параметры решетки образцов (см. Приложение).

Рентгенограммы образцов очень близки, их пики почти совпадают. Значит, вероятнее всего, составы этих образцов также близки. Для образца, полученного нитратным методом, раствор нитратов готовился с мольной долей кобальта 10%, а полученный продукт близок к продукту с содержанием кобальта 2%. Это еще раз подтверждает, что нитрат кобальта впитывается в фильтровальную бумагу в меньших количествах, чем нитрат цинка.

### **Спектры диффузного отражения**

СДО были сняты для 1%, 2%, 10% образцов, а также для ZnO-CoO-NiO – системы. По спектрограммам (см. Приложение, рис. 5 и 6) видно, что, по сравнению с чистыми оксидами, у образцов появилось несколько новых пиков. Это показывает, что система является однофазной. Действительно, при наличии двух фаз ZnO и CoO не наблюдались бы ярко выраженные новые пики, т.к. их наличие связано именно со встраиванием атомов Co в решетку ZnO, т.е. с образованием твердого раствора: при таком замещении возникает несколько новых возможностей возбуждения электронов, в результате чего и появляются новые пики.

По спектрограмме видно, что, как и ZnO, образцы имеют запрещенную зону, т.е. также являются полупроводниками. Ширина этой запрещенной зоны, как следует из спектрограмм, меняется с изменением состава, т.е. меняются свойства образцов как полупроводников.

Итак, в результате анализа данных как РФА, так и СДО выявлено, что в образцы действительно являются однофазными системами, т.е. образуются твердые растворы оксида кобальта в оксиде цинка, полученная тройная система ZnO-CoO-NiO также является однофазной.

## Выводы

1. Различными методами получены образцы ринмановой зелени с мольным содержанием кобальта 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 40%.
2. Для некоторых образцов был проведен РФА, определены присутствующие фазы, а также рассчитаны параметры решетки.
3. Для некоторых образцов были получены СДО, которые подтверждают образование твердых растворов.
4. При получении ринмановой зелени была использована новая методика: спекание нитратов.
5. Также дополнительно была получена тройная цинк-кобальт-никелевая система, для которой были сняты СДО.

**Разбито:** стакан (1), фарфоровый тигель (1), фарфоровая чашечка (1), аллундовый тигель(1).

### **Предложения по расширению задачи**

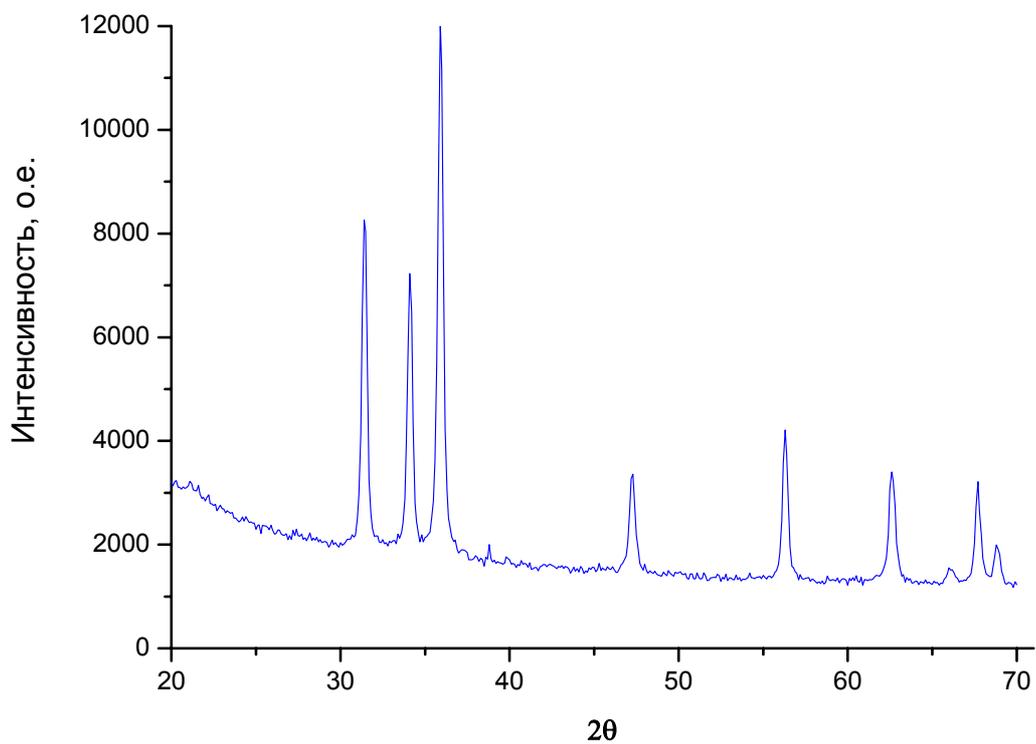
1. Проведение РФА для целого спектра однофазных образцов с целью получения различных зависимостей, в частности, параметров решетки от состава. Попутно может быть выявлен состав, при котором система становится двухфазной.
2. Снятие СДО для целого ряда однофазных образцов с целью получения зависимости полупроводниковых качеств от состава.
3. Включить в работу более полное исследование тройной системы ZnO-CoO-NiO, возможно, в перспективе, построение фазовой диаграммы.
4. Проведение синтеза иными методами, сравнение эффективностей.

Следует заметить, что эти предложения не относятся только лишь к следующему году. Очевидно, что даже только построить фазовую диаграмму тройной системы в десятидневном практикуме весьма затруднительно, т.к. надо делать большое количество экспериментов для разных образцов, что требует времени, ресурса дифрактометра и персонала, его обслуживающего. Тем не менее, можно все эти предложения выполнять по частям, и, если все последующие работы будут выполнены согласованно, то проработать эти предложения будет представляться возможным.

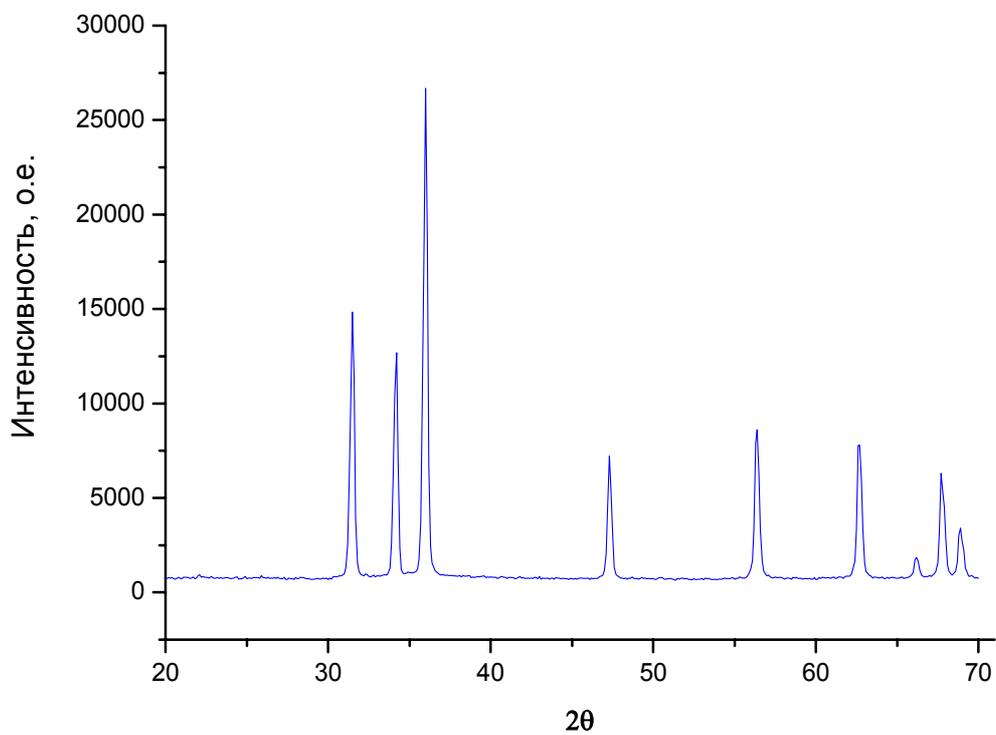
## Список литературы

- 1 Практикум по неорганической химии, учебное пособие под ред. В.П. Зломанова. М.: МГУ, 1994.
- 2 К а р я к и н Ю.В., А н г е л о в И.И. Чистые химические вещества. М.: “Химия”, 1974.
- 3 Б р а у е р Г. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Мир, 1985-1986.
- 4 Т р е т ь я к о в Ю.Д. и др. Неорганическая химия. Химия элементов. М.: Химия, 2001.
- 5 К о т т о н Ф., У и л к и н с о н Дж. Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969.
- 6 Справочник химика. Издание 2-е. М.: “Химия”, 1965.
- 7 П о п о в а М., Х а н О., Ч ж а о Ц з и н ь. Отчёт по десятинедельному практикуму. Москва, 2002.

## Приложение



**Рис. 3.** Дифрактограмма первого образца, полученного нитратным методом



**Рис. 4.** Дифрактограмма 2% образца.

**Таблица 1.** Данные РФА для первого образца, полученного нитратным методом

№ пика	2 $\theta$	Относительная интенсивность	h	k	l
1	31,4	69	1	0	0
2	34,1	60	0	0	2
3	35,9	100	1	0	1
4	47,3	28	1	0	2
5	56,3	35	1	1	0
6	62,6	28	1	0	3
7	66,0	13	2	0	0
8	67,7	27	1	1	2
9	68,8	17	2	0	1

$$a = 3,26 \text{ \AA}; c = 5,23 \text{ \AA}$$

**Таблица 2.** Данные РФА для 2% образца.

№ пика	2 $\theta$	Относительная интенсивность	h	K	l
1	31,5	56	1	0	0
2	34,2	48	0	0	2
3	36,0	100	1	0	1
4	47,3	27	1	0	2
5	56,4	32	1	1	0
6	62,6	29	1	0	3
7	66,1	7	2	0	0
8	67,7	24	1	1	2
9	68,9	13	2	0	1

$$a = 3,26 \text{ \AA}; c = 5,23 \text{ \AA}$$

**Таблица 3.** Данные РФА для чистого ZnO.

№ пика	2 $\theta$	Относительная интенсивность	h	K	l
1	31,9	56	1	0	0
2	34,6	41	0	0	2
3	36,4	100	1	0	1
4	47,7	22	1	0	2
5	56,7	32	1	1	0
6	63,1	29	1	0	3
7	66,6	4	2	0	0
8	68,2	24	1	1	2
9	69,3	12	2	0	1

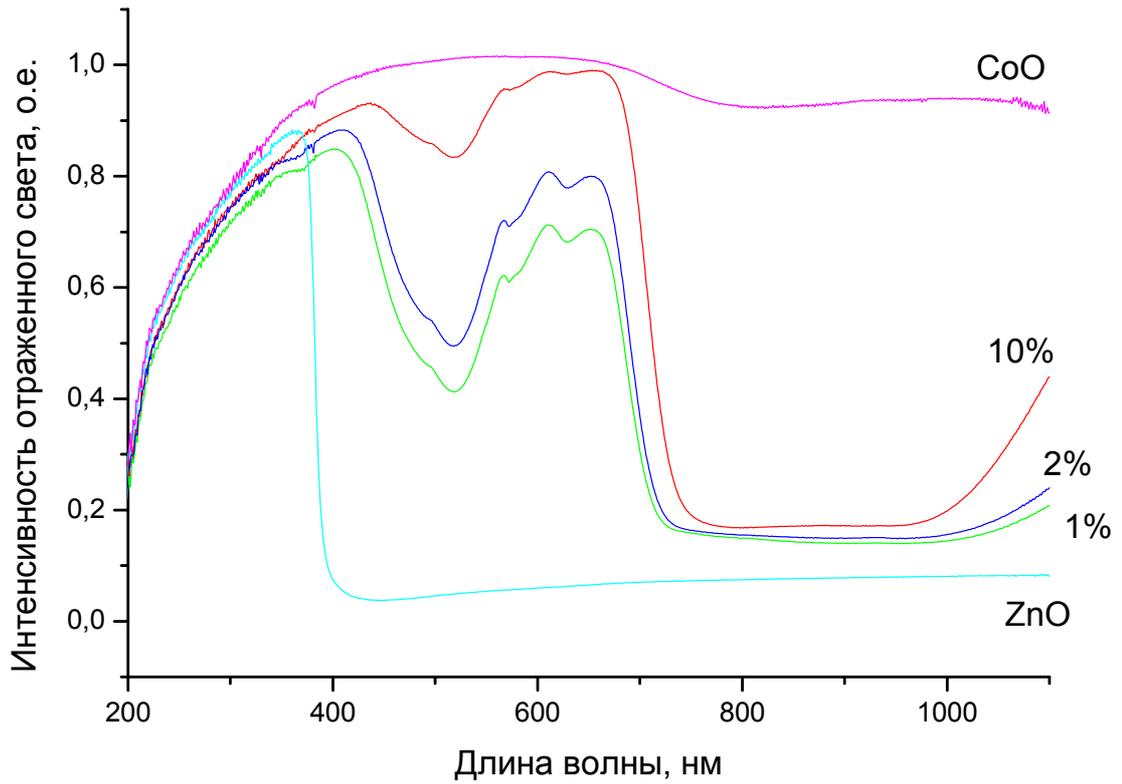


Рис. 5. Спектрограммы для ZnO, CoO, а также для образцов риммановой зелени.

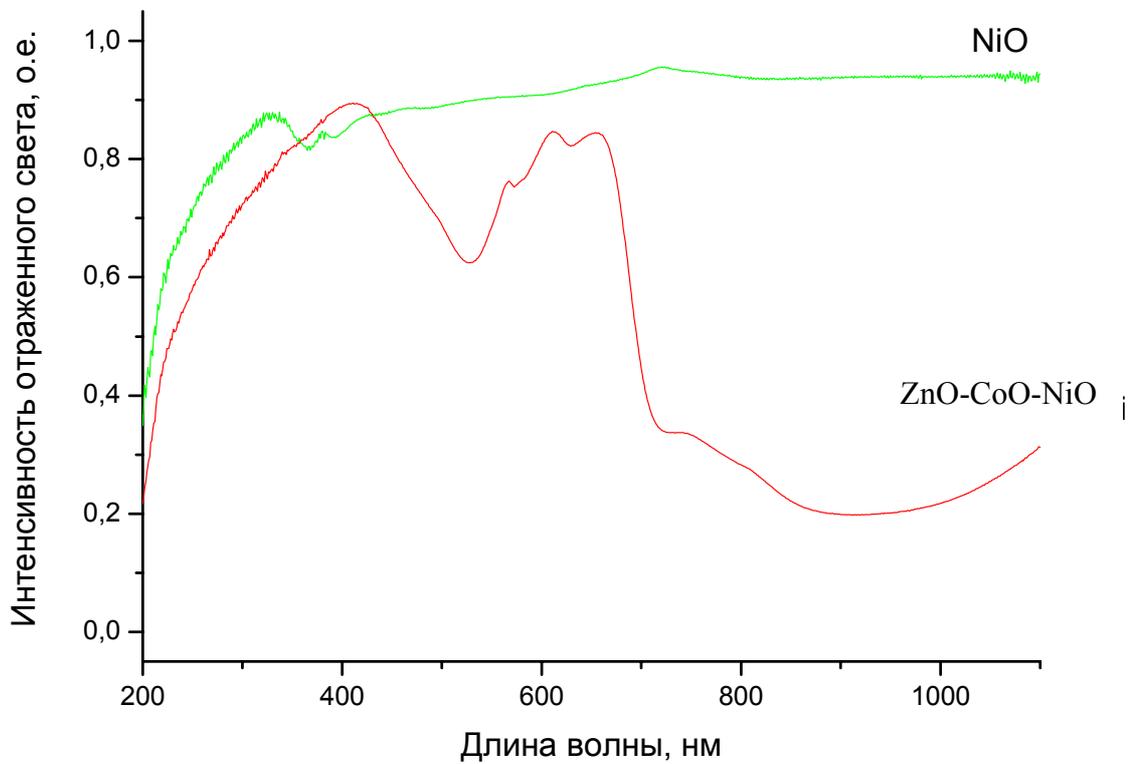


Рис. 6. Спектрограммы для NiO и тройной системы ZnO-CoO-NiO.