

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

**Отчет по десятинедельному практикуму.  
Синтез соединений на основе оксидов цинка, кобальта, алюминия, хрома.**

Выполнили:  
Бабынина А.  
Егорова Б.  
Лукацкая М.

**Научные руководители:**  
**Вересов А.Г.**  
**Жиров А.В.**  
**Коренев Ю.М.**

**Москва 2005**

## Содержание:

|                                                     |    |
|-----------------------------------------------------|----|
| Введение.....                                       | 3  |
| Обзор литературы.....                               | 4  |
| Получение исходных веществ                          |    |
| Получение хромаммонийных квасцов.....               | 5  |
| Получение цинкаммонийного шенита.....               | 5  |
| Получение кобальтаммонийного шенита.....            | 5  |
| Получение целевых продуктов                         |    |
| Первый метод(механическая гомогенизация смеси)..... | 7  |
| Второй метод(химическая гомогенизация смеси).....   | 8  |
| Обсуждение результатов.....                         | 9  |
| Приложение                                          |    |
| Данные РФА.....                                     | 11 |
| Используемая литература.....                        | 12 |

## Введение

Тинарова синь –  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  – используется как синий пигмент в красках и термостойких эмалях, ганит –  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  – используется для изготовления белых красок. Для этого синтезируются шпинели общего состава  $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  (которые буквально являются результатом растворения  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  в  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ).

Оксид цинка  $\text{ZnO}$  давно используемый неорганический пигмент белого цвета. Новые соединения, основанные на вюрцитной структуре  $\text{ZnO}$  с примесями кобальта, а также вещества на основе оксидов  $\text{Cr}$  и  $\text{Al}$ , имеют интенсивную окраску и могут быть использованы в качестве пигментов при средних температурах.

Ринманова зелень представляет собой вещество состава  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ . Зелёные препараты с меньшим содержанием кобальта (до ~30%  $\text{CoO}$ ) состоят из твёрдого раствора  $\text{CoO}$  в  $\text{ZnO}$  (решётка типа вюрцита). Окрашенные в розовый цвет препараты с более значительным содержанием кобальта (начиная с 70%  $\text{CoO}$ ) представляют собой растворы  $\text{ZnO}$  в  $\text{CoO}$  (решетка типа  $\text{NaCl}$ ). Между этими двумя типами мешанных кристаллов лежит область гетерогенных смесей. В данной работе были получены образцы из области твёрдого раствора  $\text{CoO}$  в  $\text{ZnO}$ .

## Литературный обзор.

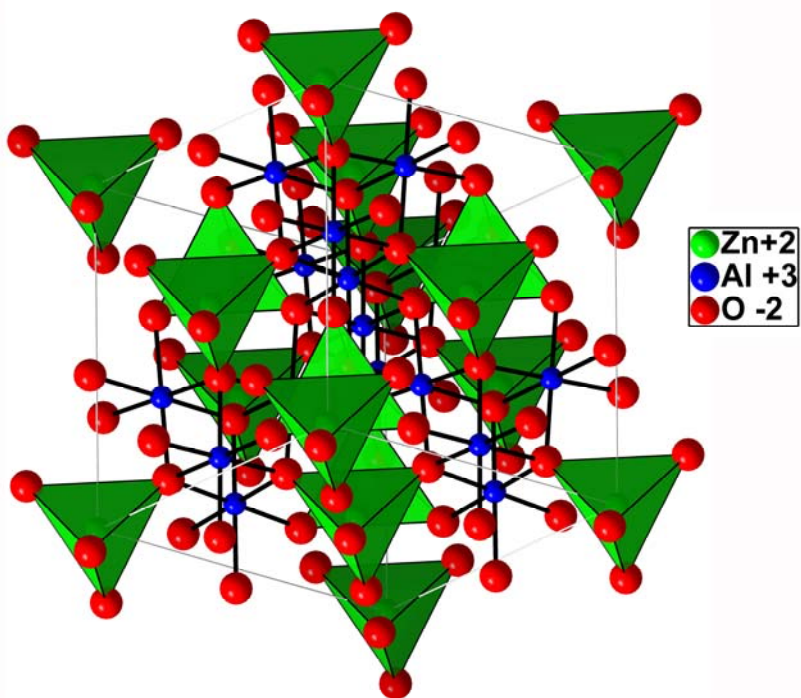
Шпинели - группа минералов класса сложных окислов с общей формулой  $AB_2O_4$ , где А – Mg, Zn, Mn, Fe(2), Co, Ni; В – Al, Fe(3), Cr, Mn, Ti(4), V(3).

Шпинели представляют собой системы твердых растворов. Различают ряды твердых растворов двух типов: 1) твердые растворы замещения, в которых растворенные атомы или ионы замещают атомы или ионы того же заряда в принадлежащих им позициях исходной структуры, для образования непрерывного ряда твердых растворов необходимо, чтобы крайние члены этого ряда были изоструктурны; 2) твердые растворы внедрения, при образовании которых растворенные частицы занимают позиции, вакантные в исходной структуре, не вытесняя при этом атомов или ионов исходной структуры.

По характеру распределения катионов в занятых тетраэдрических и октаэдрических позициях структуры выделяют: нормальные, обращенные и промежуточные шпинели. В нормальной шпинели катионы А находятся в тетраэдрических позициях, ионы В - в октаэдрических.  $ZnAl_2O_4$  - пример нормальной шпинели.

В обращенной шпинели половина ионов В находятся в тетраэдрической позиции, а ионы А и остальные ионы В занимают октаэдрические позиции.

Кроме того существует ряд шпинелей, промежуточных между нормальными и обращенными, в которых ионы В лишь частично замещают ионы А в тетраэдрических позициях.



## Экспериментальная часть.

### *Синтез прекурсоров.*

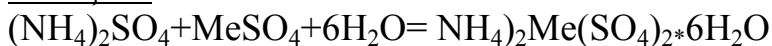
В качестве исходных веществ для получения целевых продуктов использовались цинково-аммонийные  $[(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ , кобальтово-аммонийные шениты  $[(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  и хромоаммонийные  $[\text{CrNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ , алюмоаммонийные  $[\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$  квасцы (имелись в готовом виде).

### **Синтез цинково-аммонийного, кобальтово-аммонийного шенитов.**

Для синтеза шенитов состава  $(\text{NH}_4)_2\text{Me}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me}=\text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ) использовались  $\text{MeSO}_4$  ( $\text{Me}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , если  $\text{Me}=\text{Co}^{2+}$ ) и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Первым этапом являлось приготовление насыщенных растворов  $\text{MeSO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (использовались данные о растворимости соответствующих солей в воде). Далее растворы были доведены до температуры кипения, а затем слиты. Для осаждения шенитов полученный раствор был поставлен охлаждаться на кристаллизаторе. Для ускорения процесса производилось помешивание стеклянной палочкой. Полученный препарат высушивался сначала на стеклянном фильтре в токе воздуха, а потом в чашке Петри.

### **Реакции:**



При синтезе шенитов было использовано 3.875г  $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 7.920г  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 5.638г  $\text{ZnSO}_4$ . в результате было получено 10.601 г цинково-аммонийного шенита (выход 75.53%) и 6.838г кобальтово-аммонийного шенита (выход 69.27%).

### **Синтез хромоаммонийных квасцов**

Все операции проводились под тягой в следующей последовательности:

В стакан налили дистиллированной воды и растворили расчетное количество дихромата аммония. К смеси добавляли концентрированную серную кислоту, взятую в избытке по сравнению с теоретическим расчетом.

В охлаждаемый раствор по каплям при постоянном перемешивании добавляли этанол (температура в течение реакции не превышала 40 градусов). При данном процессе наблюдалось заметное разогревание раствора, и чувствовался запах уксусного альдегида.

Раствор охладили до комнатной температуры, наблюдалось выпадение фиолетовых кристаллов из раствора. Полученный препарат высушивали сначала на стеклянном фильтре в токе воздуха, а потом в чашке Петри.

В основе получения хромоаммонийных квасцов лежала следующая окислительно-восстановительная реакция:



При синтезе шенитов было использовано 0.72г  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ , 3мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 3.5мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . в результате было получено 2.43г хромоаммонийных квасцов (выход 72.62%).

Замечание: на выходе также сказалась и растворимость шенитов и квасцов в воде при комнатной температуре (именно при такой температуре происходила кристаллизация растворов).

### ***Получение целевых продуктов.***

При получении целевых продуктов применялись следующие методы:

механическая гомогенизация

химическая гомогенизация:

1. оксалатное соосаждение
2. гидрокарбонатное соосаждение

### ***Механическая гомогенизация***

Данным методом было получено 5 образцов различного состава. Сначала необходимые расчетные количества шенитов и квасцов были тщательно перетерты в ступке. Затем полученные смеси прокаливали в фарфоровом тигле на горелке под тягой до прекращения выделения паров. В ходе процесса образовалась вспененная масса, которая была измельчена в ступке. Полученный порошок поместили в алундовый тигель и прокаливали под тягой на воздуходувной горелке до полного прекращения выделения газа. Далее препарат был помещен на обжиг в печку при температуре  $1200^\circ\text{C}$  на 3 часа. В итоге были получены порошки различного цвета.

| <b><i>Состав образца</i></b>                          | <b><i>Масса (г)</i></b> | <b><i>Выход(%)</i></b> | <b><i>Использовано (г)</i></b>    |                                   |                                    | <b><i>Цвет</i></b> |
|-------------------------------------------------------|-------------------------|------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|--------------------|
|                                                       |                         |                        | <b><i>Со<sub>шенита</sub></i></b> | <b><i>Зп<sub>шенита</sub></i></b> | <b><i>Сг<sub>квасцов</sub></i></b> |                    |
| $\text{Zn}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Al}_2\text{O}_4$ | 0.26                    | 65.0                   | 0.708                             | 0.180                             | -                                  |                    |
| $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$ | 0.19                    | 70.3                   | 0.117                             | 0.475                             | -                                  |                    |
| $\text{CoAl}_2\text{O}_4$                             | 1.1                     | 62.1                   | 3.950                             | -                                 | -                                  |                    |
| $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$                             | 0.226                   | 72.0                   | -                                 | 0.473                             | 1.128                              |                    |
| $\text{ZnCr}_{0.4}\text{Al}_{1.6}\text{O}_4$          | 0.06                    | 63.0                   | -                                 | 0.221                             | 0.105                              |                    |

**Достоинства метода:** к преимуществам данного метода относятся его сравнительная простота, возможность визуального контроля над процессом, достаточная наглядность.

**Недостатки метода:** при механической гомогенизации взаимодействие происходит лишь на поверхности соприкосновения частиц, поэтому цвета образцов полученных данным методом менее яркие и чистые, чем цвета образцов, полученных химической гомогенизацией (см. *обсуждение результатов*).

## ***Химическая гомогенизация.***

### **Гидрокарбонатное соосаждение.**

Метод заключается в осаждении гидроксидов алюминия, цинка и кобальта (хрома) из ранее полученных квасцов. Осаждающим реагентом мы выбрали  $\text{NaHCO}_3$ , который брали в избытке (3 моль на каждый моль трехвалентного металла, 2 моль на каждый моль двухвалентного металла + 20% избытка).

Навески шенитов и гидрокарбоната натрия перетерли в ступке и небольшими порциями вносили в кипящую воду, при постоянном перемешивании магнитной мешалкой.

Образовался рыхлый, хлопьевидный осадок нерастворимых основных (или нормальных) карбонатов и гидроксидов. Он был промыт водой для полного удаления солей натрия (до тех пор, пока проба на  $\text{CO}_3^{2-}$  не давала отрицательный результат, т.е. при добавлении  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  раствор не становился мутным).

| Формула вещества                                      | кол-во промываний | Цвет выпавшего осадка | Цвет образца после прокаливании |
|-------------------------------------------------------|-------------------|-----------------------|---------------------------------|
| $\text{ZnAl}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_4$          | 6                 |                       |                                 |
| $\text{ZnCr}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$          | 6                 |                       |                                 |
| $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$ | 5                 |                       |                                 |
| $\text{Zn}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Al}_2\text{O}_4$ | 5                 |                       |                                 |

Осадок отфильтровали, на 2 часа поставили в сушильный шкаф. Далее полученный порошок перетерли в ступке и прокалили сначала на газовой, потом на воздуходувной горелке до полного прекращения выделения газов, затем поместили в печь при температуре  $1200^\circ\text{C}$  на 3 часа.

## Соосаждение оксалатов.

Суть способа: термическое разложение смеси, полученной соосаждением оксалатов Co и Zn.

Для осаждения были приготовлены 2 раствора.

Первый : цинковый и кобальтовый шениты, взятые в стехиометрическом соотношении , перетерли в ступке и внесли в стакан с дистиллированной водой , учитывая растворимость при различных температурах , нагрели раствор до полного растворения твердого шенита.

Второй: в стакан с дистиллированной водой внесем оксалат аммония , который при последующем нагревании полностью растворится. Полученные растворы смешали , охладили. При этом наблюдали выпадения светло-розового осадка, который отфильтровали и прокалили на воздуходувной горелки . После этого образец принял ярко-зеленый (в случае  $Zn_{0,99}Co_{0,01}O$ ) и темно-зеленый(в случае  $Zn_{0,96}Co_{0,04}O$ ).Дальнейшее прокаливание при режиме  $1200^{\circ}C$ , 2 часа видимых изменений не дало.

| Состав<br>образца     | Масса<br>(г) | Выход | Использовано (г) |               | Цвет |
|-----------------------|--------------|-------|------------------|---------------|------|
|                       |              |       | $Zn_{шенита}$    | $Co_{шенита}$ |      |
| $Zn_{0,99}Co_{0,01}O$ | 0.64         | 80.0  | 3.92             | 0.039         |      |
| $Zn_{0,96}Co_{0,04}O$ | 0.23         | 82.0  | 1.33             | 0.055         |      |

## Обсуждение результатов и выводы.

Нами были освоены основные методы гидрокарбонатного и оксалатного соосаждений, процесс декантации, перекристаллизации, получены необходимые навыки работы в химической лаборатории.

Мы исследовали следующие оксидные системы:

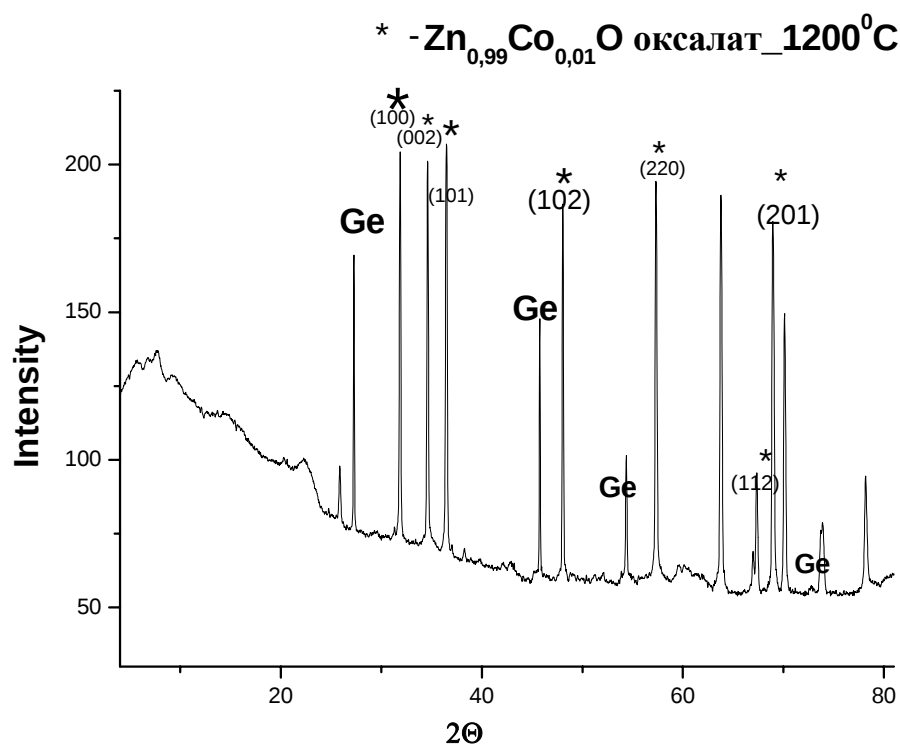
1.  $Co_xZn_{1-x}Al_2O_4$
2.  $ZnAl_xCr_{2-x}O_4$
3.  $Zn_xCo_{1-x}O$

В первой системе наблюдалось изменение окраски образца от голубого до темно-синего. Это обусловлено замещением цинка кобальтом в тетраэдрических позициях. Поэтому при увеличении степени замещения интенсивность цвета возрастает.

Во второй – при частичном замещении алюминия хромом в октаэдрических позициях цвет вещества варьировался от розового к зеленому. При увеличении мольной доли хрома вещество приобретало розовый оттенок.

Образцы были отданы на РФА, из результатов которого видно, что вещества не однофазны. По данным рентгенофазового анализа видно, что  $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$  полученное гидрокарбонатным соосаждением практически однофазен, не содержит примесей, В то время как образец, полученный методом спекания содержит значительное количество оксида алюминия и алюмината кобальта. Из чего можно сделать вывод, что методом химической гомогенизации образцы получаются гораздо чище.

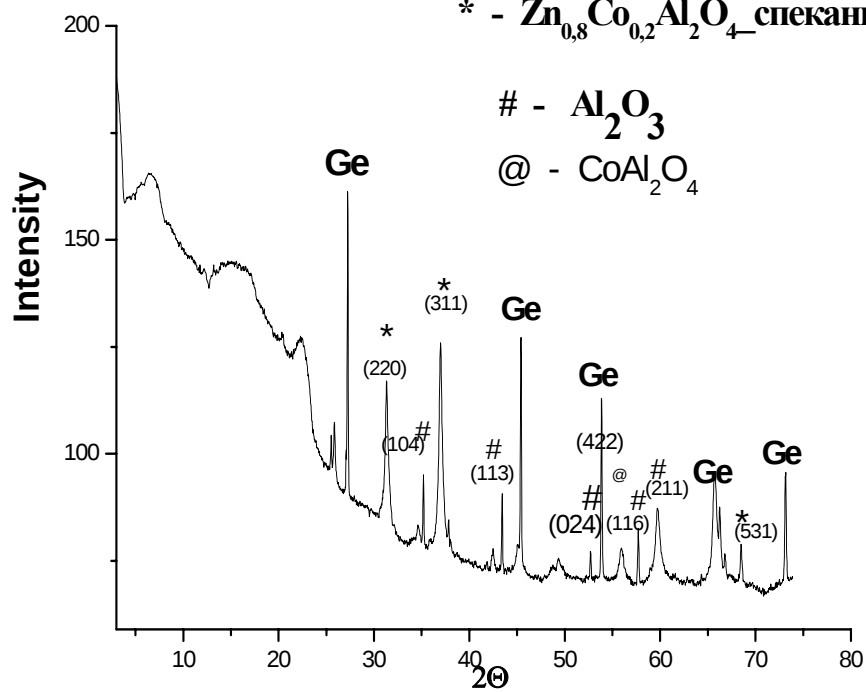
## Приложение



\* -  $\text{Zn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$  спекание  $1200^\circ\text{C}$

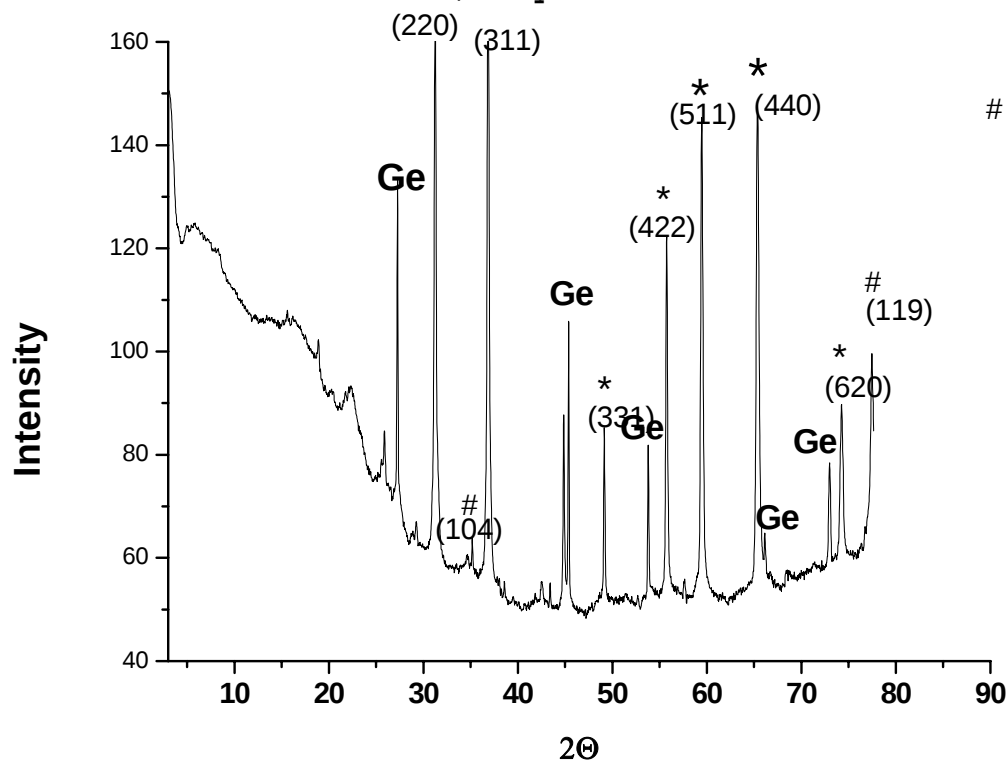
# -  $\text{Al}_2\text{O}_3$

@ -  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$



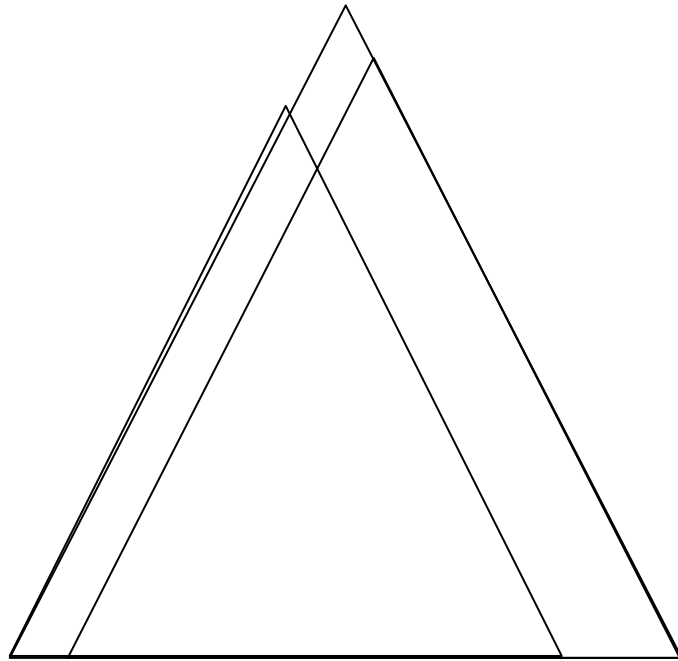
\*  $\text{Zn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$  гидрокарбонатное  $1200^\circ\text{C}$

# -  $\text{Al}_2\text{O}_3$



## **Использованная литература.**

1. «Физико-химические основы неорганической химии» под ред. Ю.Д. Третьякова, т.1
2. «Структурная неорганическая химия» А. Уэллс издательство «Мир»1987, т.2 стр.310-317.
3. «практикум по неорганической химии» издательство «Академия»,2004г. Алешин В.А., Дунаева К.М., Жиров А.И., Киселев Ю.М., Коренев Ю.М., Субботина Н.А., Тамм М.Е.
4. «Химия твердого тела»,А.Вест, издательство «Мир»,1988
5. методическая разработка к практикуму: «Начала химического эксперимента», издательство МГУ им. М.В. Ломоносова,2005. А.И. Баранов, П.С. Бердоносов, Д.О. Чаркин.
6. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов \\\ Изд-во «Наука», 1969
7. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон “Современная неорганическая химия”, “Мир”, Москва, 1969, т. 3, стр. 50-77, 278-292,
8. Справочник химика. М.-Л.: Химия, 1965, т. 1-3



|

