

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова  
Факультет наук о материалах

## **Отчет по десятинедельному практикуму**

### **Синтез и исследование свойств соединений на основе оксидной системы $ZnO-CoO-Al_2O_3-Cr_2O_3$**

Выполнили:

Козьменкова Анна

Чеботаева Галина

Руководители:

Жиров А.И.

Коренев Ю.М.

Москва  
2006

## Оглавление

<b>Цели и задачи работы</b> .....	3
<b>Литературный обзор</b> .....	4
<b>Экспериментальная часть</b> .....	6
Синтез прекурсоров.....	8
Синтез цинково-аммонийных шенитов .....	8
Синтез кобальтово-аммонийных шенитов .....	10
Синтез хромоаммонийных квасцов.....	11
Синтез целевых продуктов .....	12
Твердофазный синтез.....	12
Соосаждение карбонатов.....	14
Соосаждение оксалатов .....	16
<b>Обсуждение результатов</b> .....	17
<b>Список использованной литературы</b> .....	19
<b>Приложение</b> .....	20

## Цели и задачи работы

На десятидневном практикуме мы поставили перед собой следующие цели:

1. Изучение основ лабораторной техники, операций по очистке, различным видам синтеза, знакомство с химической посудой и оборудованием для проведения синтеза в процессе получения твердых растворов на основе оксидной системы  $\text{ZnO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ .

2. При синтезе оксидных материалов важна высокая степень однородности распределения компонентов. Целью нашей работы стало изучение качества образцов, полученных различными методами: твердофазный синтез, оксалатное соосаждение, карбонатное соосаждение – а также выбор наиболее оптимального из них.

3. Анализ зависимости цвета образцов от содержания хромофора.

В рамках обозначенной системы оксидов нами были исследованы оксидные материалы со структурой шпинели, а также твердый раствор оксида кобальта в оксиде цинка с общей формулой  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ , называемый ринмановой зеленью.

## 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,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ , Mn,  $Ti^{4+}$ ,  $V^{3+}$ . Шпинели кристаллизуются в

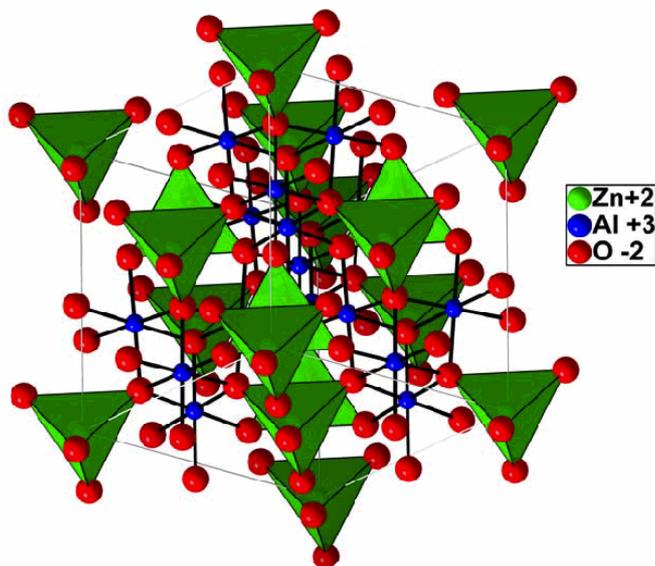


рисунок 1

кубической системе, образуя в основном октаэдрические кристаллы. В элементарной ячейке структуры шпинели 32 аниона кислорода образуют плотнейшую кубическую упаковку с 64 тетраэдрическими пустотами (катионами занято 8) и 32 октаэдрическими (катионами занято 16). Шпинель представляет собой систему твёрдых 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 (8 тетраэдров занято катионами  $A^{2+}$ , 16 октаэдров - катионами  $B^{3+}$ ), обращенные (8 тетраэдров занято  $B^{3+}$ , 16 октаэдров - 8  $B^{3+}$  и 8  $A^{2+}$ ) и промежуточные шпинели. 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 и заметно колеблются в пределах каждой группы.

За основу нами была взята шпинель  $ZnAl_2O_4$  (рис. 1). Атомы Zn занимают тетраэдрические, а Al – октаэдрические позиции. Нами было исследовано два семейства оксидных материалов на основе этой шпинели: 1)  $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$  – атомы Co замещают атомы Zn в кристаллической решетке шпинели; 2)  $ZnAl_{2-2x}Cr_{2x}O_4$  – атомы Cr замещают атомы Al в кристаллической решетке шпинели. Хромофорами являются  $Co^{2+}$  и  $Cr^{3+}$ .

Ринманова зелень используется в качестве красителя и является твердым раствором оксида кобальта в оксиде цинка с общей формулой  $Zn_{1-x}Co_xO$  (малые значения  $x$ ; кристаллическая структура приведена на рис. 2). При значениях  $x$ , близким к 1, окраска становится розовой, а

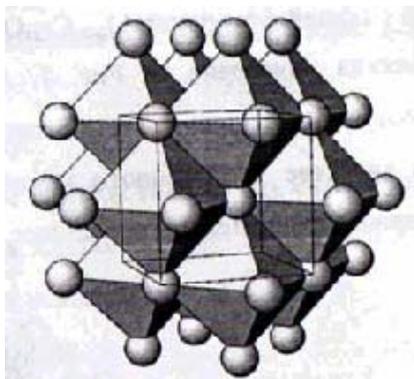


рисунок 2

структура соединения уже представляет собой твердый раствор оксида цинка в оксиде кобальта (рис. 3).

Поскольку эти соединения обладают различной кристаллической структурой, непрерывный ряд твердых растворов не образуется, и при значениях  $x$ , близких к 0.5, существует смесь твердых растворов на основе оксидов цинка и кобальта.

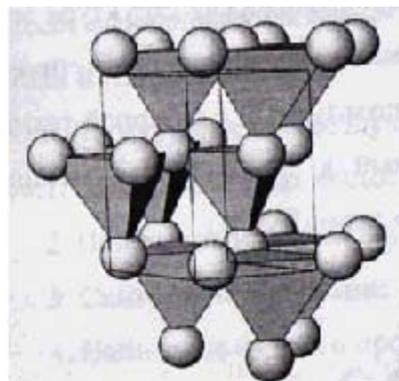


рисунок 3

## Экспериментальная часть

Ниже приведены схемы проведенных синтезов:

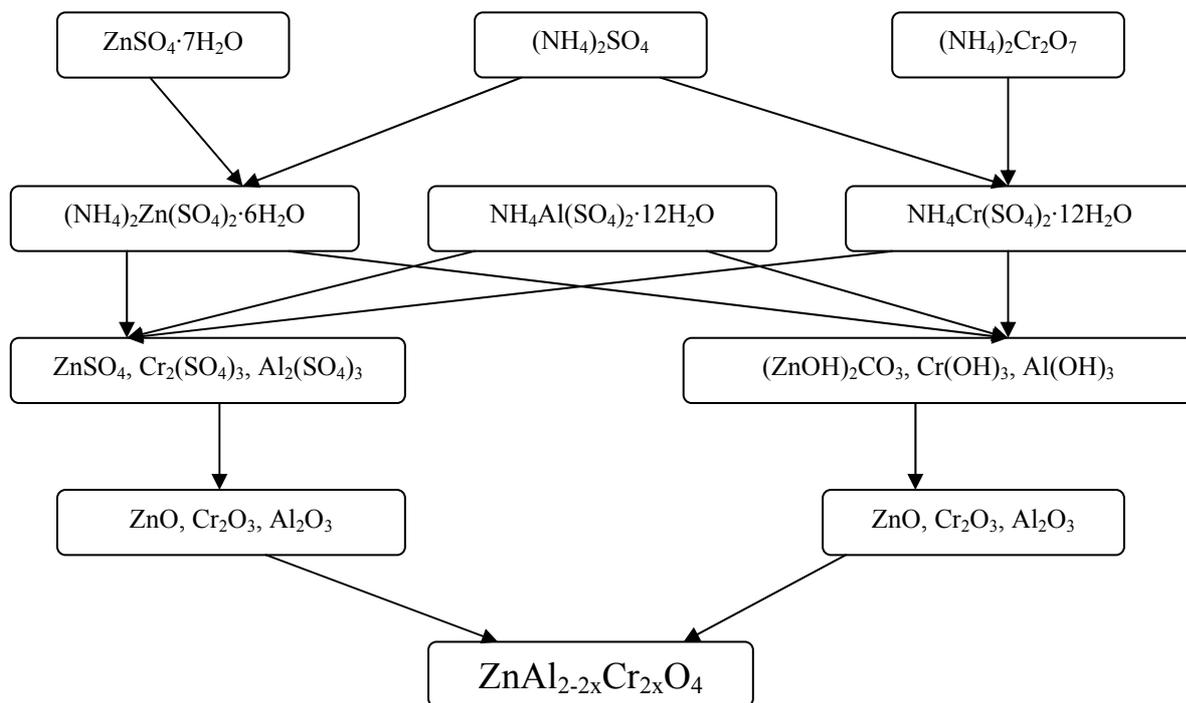


рисунок 4. Схема синтеза  $\text{ZnAl}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$

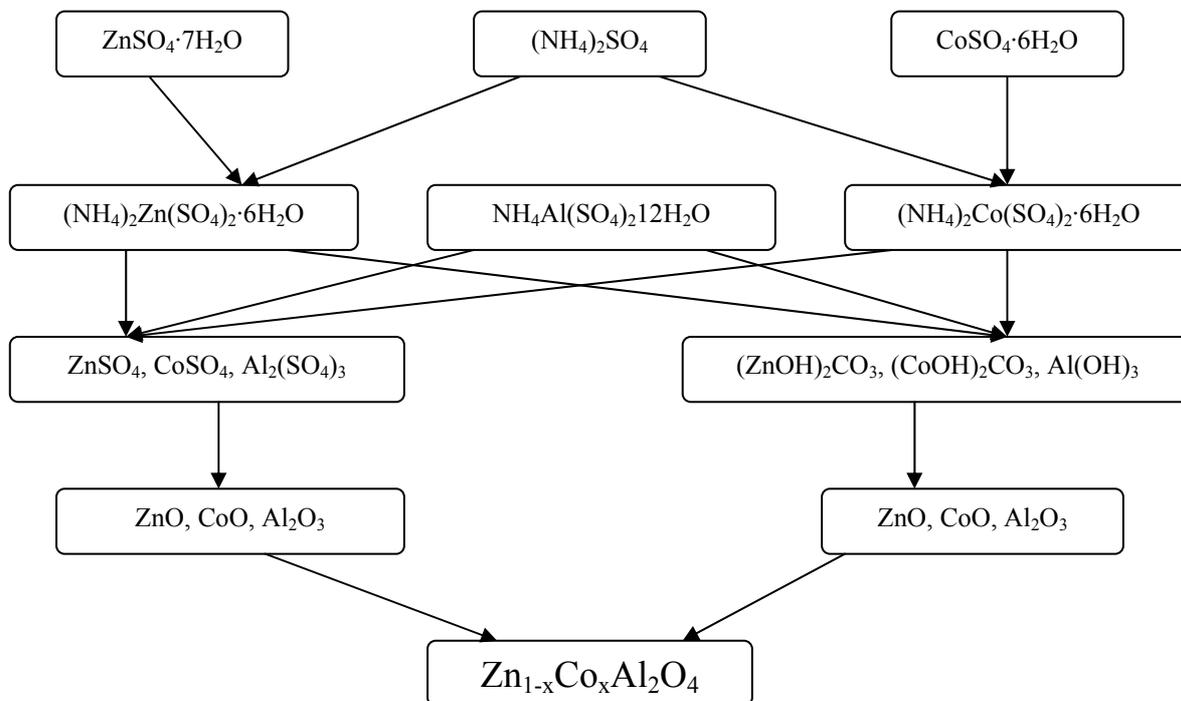


рисунок 5. Схема синтеза  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$

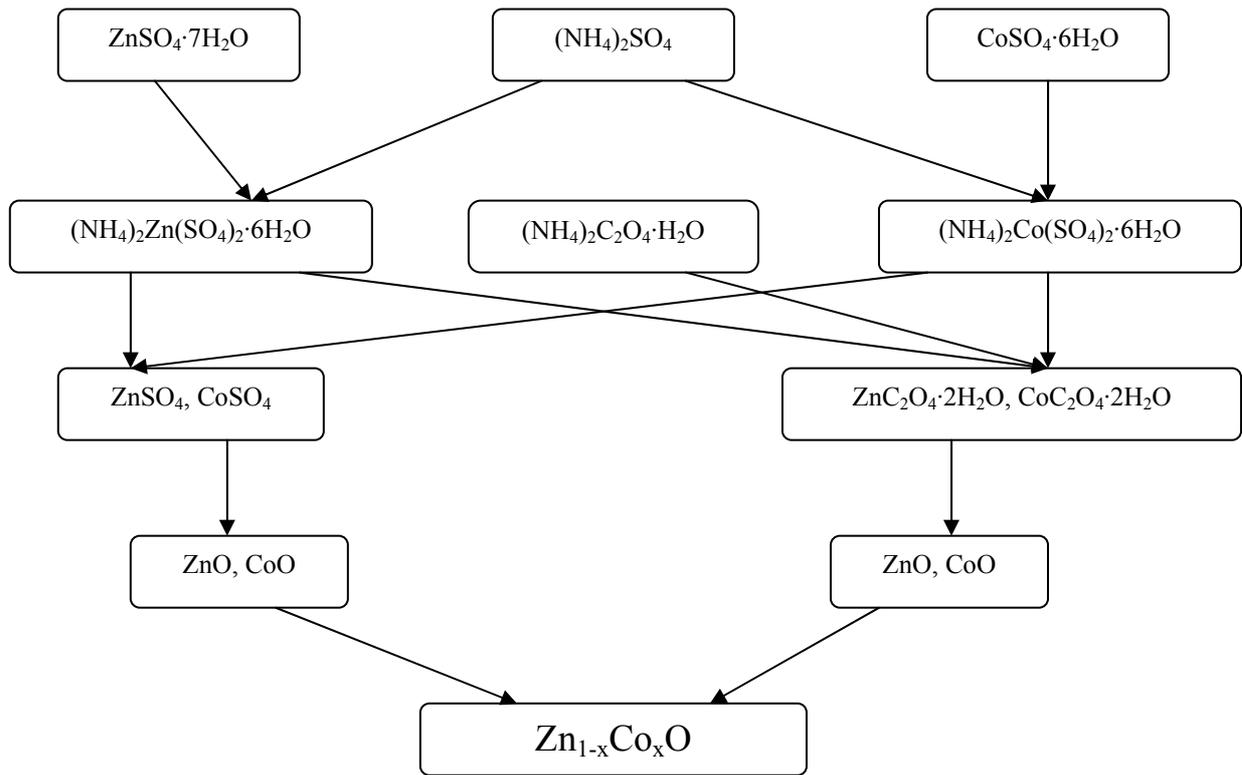


рисунок 6. Схема синтеза  $Zn_{1-x}Co_xO$

## Синтез прекурсоров

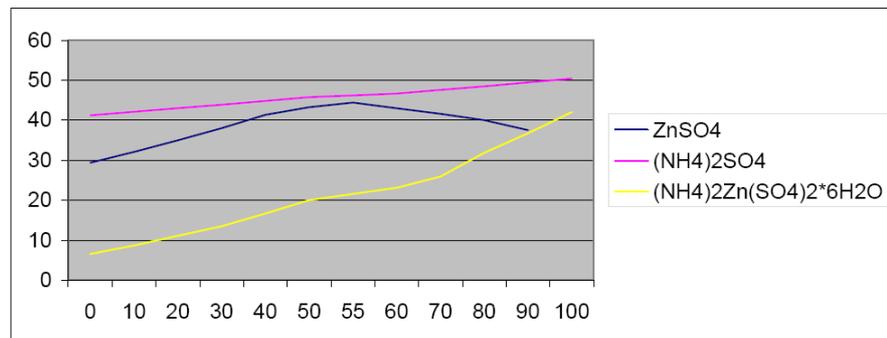
В качестве исходных веществ для получения целевых продуктов использовались цинково-аммонийные  $[(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ , кобальтово-аммонийные шениты  $[(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  и хромоаммонийные  $[\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2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

### Синтез цинково-аммонийных шенитов

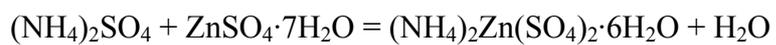
Для синтеза цинково-аммонийных шенитов  $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  использовались  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Первым этапом являлось приготовление насыщенных растворов  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (использовались данные о растворимости соответствующих солей в воде при температуре  $100^\circ\text{C}$ ). Далее доведенные до температуры кипения растворы были слиты, причем  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  вливался в  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Для осаждения шенитов полученный раствор был поставлен охлаждаться в водяную баню. Полученный препарат фильтровался на стеклянном фильтре и просушивался на фильтровальной бумаге.

Использовались следующие данные по растворимости:

T °C	S	ZnSO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Zn(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O
0		29,38	41,22	6,54
10		32,09	42,11	8,67
20		34,98	43	11,1
30		38	43,87	13,49
40		41,35	44,8	16,66
50		43,24	45,75	20
55		44,4	46,2	21,55
60		42,98	46,64	23,1
70		41,6	47,57	25,9
80		40	48,47	31,86
90		37,5	49,44	36,75
100			50,42	42,03



Расчеты (на 10 г продукта):



$\nu$ :    0.025 моль      0.025 моль                    0.025 моль

$m$ :      3.3 г                    7.2 г                                    10 г

При 100°C: 102 г  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  содержится в 100 г воды (насыщенный раствор)

3.3 г \_\_\_\_\_ в  $x$  г воды

$x = 3.3$  г;  $V_{\text{воды}} = 3.3$  мл

При 100°C: 202 г  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  содержится в 100 г воды (насыщенный раствор)

7.2 г \_\_\_\_\_ в  $x$  г воды

$x = 3.6$  г;  $V_{\text{воды}} = 3.6$  мл

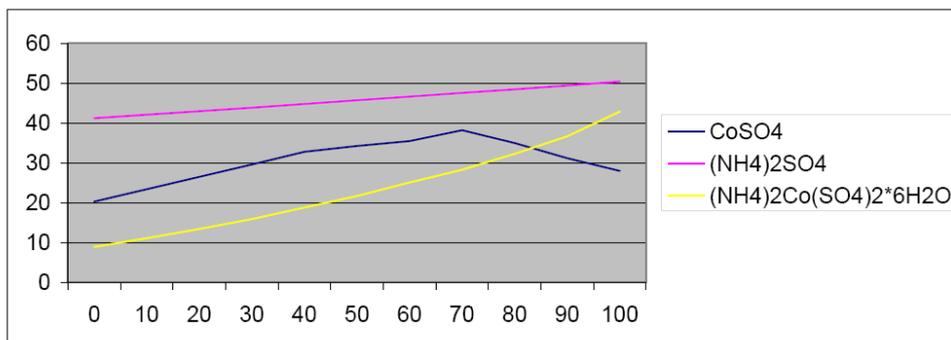
В результате было получено 7.15 г цинково-аммонийного шенита (выход 71.5%).

## Синтез кобальтово-аммонийных шенитов

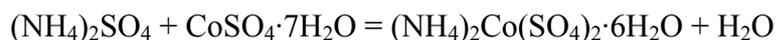
Для синтеза кобальтово-аммонийных шенитов  $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  использовались  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Сначала готовились насыщенные растворы  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (использовались данные о растворимости соответствующих солей в воде при температуре  $100^\circ\text{C}$ ). Далее горячие растворы были слиты, причем  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  вливался в  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Для осаждения шенитов полученный раствор был поставлен охлаждаться (до комнатной температуры) в водяную баню. Полученный препарат фильтровался на стеклянном фильтре и просушивался в фарфоровой чашке.

Использовались следующие данные по растворимости:

T °C	S	$\text{CoSO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
0		20,3	41,22	8,9
10		23,4	42,11	11,1
20		26,5	43	13,4
30		29,6	43,87	15,9
40		32,8	44,8	18,8
50		34,25	45,75	21,7
60		35,5	46,64	25,1
70		38,2	47,57	28,3
80		35	48,47	32,3
90		31,2	49,44	36,7
100		28	50,42	42,9



Расчеты (на 10 г продукта):



v: 0,025 моль      0,025 моль      0,025 моль

m: 3,3 г              7,1 г              10 г

При  $100^\circ\text{C}$ : 102 г  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  содержится в 100 г воды (насыщенный раствор)

3,3 г \_\_\_\_\_ в x г воды

x = 3,3 г; V воды = 3,3 мл



## Синтез целевых продуктов

### Твердофазный синтез

Соли, взятые в качестве реагентов, при нагревании должны разлагаться до оксидов. Образующиеся оксиды обладают хорошо развитой поверхностью и сильно дефектной кристаллической структурой, следовательно, граница раздела фаз увеличивается, и с повышением реакционной способности оксидов увеличивается скорость реакции. В этом заключается положительная сторона данного метода.

Смесь нужных кристаллогидратов в течение нескольких минут тщательно растирали в ступке для наилучшей гомогенизации. Нами было выяснено, что при сплавлении кристаллогидратов необходимо производить нагрев в несколько этапов.

1 этап: медленный нагрев до 100-150°C в фарфоровом тигле на газовой горелке. При этом происходит испарение воды из кристаллогидратов, и реакционная масса вспучивается. Скорость реакции во вспученной массе очень невелика, так как мала ее теплопроводность, поэтому вспученную массу после затвердевания перетирали в ступке, затем продолжали нагрев.

2 этап: прокаливание в алундовом тигле на воздуходувной горелке. При этом происходит разложение безводных солей. Прокаливание проводили под тягой до тех пор, пока не прекращалось выделение газообразных продуктов и изменение цвета образца. После прокаливания образцы перетирали в ступке для лучшей гомогенизации.

3 этап: обжиг в высокотемпературной печи.

Расчеты (на 1 г продукта):

$$M(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4) = (183 - 6x) \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

$$v(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4) = \frac{1\text{г}}{(183 - 6x) \frac{\text{г}}{\text{моль}}}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 401 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot (1-x) \cdot v(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4)$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 395 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot x \cdot v(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4)$$

$$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 453 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 2 \cdot v(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4)$$

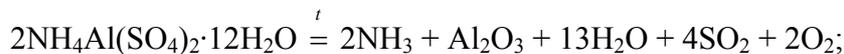
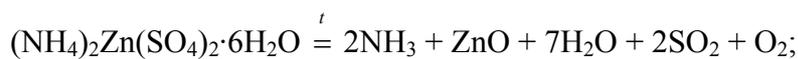
	$x = 0.3$	$x = 0.2$
$M(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4)$	$181.2 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$	$181.8 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$
$v(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4)$	$0.00552 \text{ моль}$	$0.0055 \text{ моль}$
$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	$1.55 \text{ г}$	$1.76 \text{ г}$
$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	$0.65 \text{ г}$	$0.43 \text{ г}$

$$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$$

5 г

4.98 г

*Реакции:*



*Расчеты (на 1 г продукта):*

$$M(\text{Zn}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4) = (183 + 50x) \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

$$v(\text{Zn}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4) = \frac{1\text{г}}{(183 + 50x) \frac{\text{г}}{\text{моль}}}$$

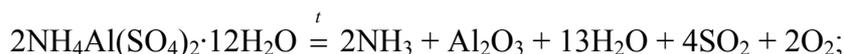
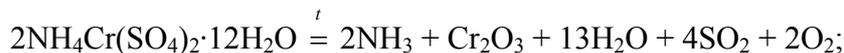
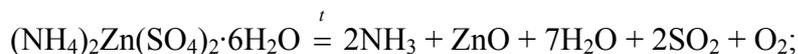
$$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 401 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot v(\text{Zn}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4)$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 478 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 2x \cdot v(\text{Zn}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4)$$

$$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 453 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 2(1-x) \cdot v(\text{Zn}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4)$$

	x = 0.2	x = 0.1	x = 0.05
$M(\text{Zn}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4)$	193 $\frac{\text{г}}{\text{моль}}$	188 $\frac{\text{г}}{\text{моль}}$	185.5 $\frac{\text{г}}{\text{моль}}$
$v(\text{Zn}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4)$	0.00518 моль	0.00532 моль	0.00539 моль
$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	2.08 г	2.13 г	2.16 г
$m(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$	0.99 г	0.51 г	0.26 г
$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$	3.76 г	4.34 г	4.64 г

*Реакции:*



## Соосаждение карбонатов

Смесь кристаллогидратов в течение нескольких минут тщательно растирали в ступке. Одновременно на огонь ставили литровый химический стакан, заполненный водой на  $\frac{3}{4}$ . Взвешивали необходимое количество гидрокарбоната натрия (3 моль на 1 моль трехвалентного металла + 2 моль на 1 моль двухвалентного металла + 20% избыток). Перетертую смесь кристаллогидратов с гидрокарбонатом натрия аккуратно перемешивали стеклянной палочкой в стеклянном стаканчике. Дожидались устойчивого кипения воды, после чего на магнитной мешалке в кипяток маленькими порциями вносили смесь мелкодисперсных порошков кристаллогидратов и гидрокарбоната. Смесь обильно пенилась, предположительно из-за выделения газов  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$  (наличие второго газа определили по характерному запаху). Затем смесь в течение минуты кипятили на газовой горелке и дожидались выпадения аморфного осадка. До выпадения осадка проверили pH раствора универсальным индикатором, был получен ожидаемый результат – слабощелочная среда. Осадок промывали до отрицательных проб на  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ . Для проб готовили чистые пробирки и пробирку с раствором растворимой соли бария (мы брали  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ). Промывали кипятком и с каждой промывных вод брали по 2 пробы в пробирки (около 1 мл). В каждую пробу добавляли раствор  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , а затем одну из каждой двух проб подкисляли соляной кислотой, таким образом мы оценивали количественное отношение ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  к  $\text{CO}_3^{2-}$ . В процессе эксперимента мы сделали вывод о том, что на последних этапах промывания кислая проба становится отрицательной, тогда как основная проба еще положительна. Предположительно, это связано с тем, что частички аморфного осадка дают карбонатную пробу, следовательно, на этом этапе промывание можно заканчивать, т.к. сульфатов в растворе точно не осталось. После этого осадок помещали на капельную воронку до полного высыхания. Полученное вещество растирали в ступке в мелкодисперсный порошок, прокаливали на газовой горелке для удаления остатков воды и проводили обжиг в высокотемпературной печи.



Расчеты (на 2 г продукта):

$$v(\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4) = \frac{2\text{г}}{180,6 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0.011 \text{ моль}$$

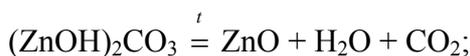
$$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 401 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 0.6 \cdot v(\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4) = 2.66 \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 395 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 0.4 \cdot v(\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4) = 1.75 \text{ г}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 453 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 2 \cdot v(\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4) = 10.03 \text{ г}$$

$$m(\text{NaHCO}_3) = 84 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot (2 \cdot 0.6 \cdot \nu(\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4) + 2 \cdot 0.4 \cdot \nu(\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4) + 3 \cdot 2 \cdot \nu(\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4)) \cdot 1.2 = 8.925 \text{ г (с 20\% избытком)}.$$

*Реакции:*



*Расчеты (на 1 г продукта):*

$$\nu(\text{ZnAl}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}\text{O}_4) = \frac{1\text{г}}{198 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0,00505 \text{ моль}$$

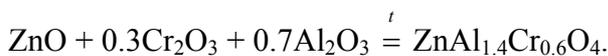
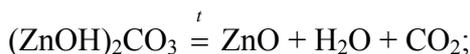
$$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 401 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot \nu(\text{ZnAl}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}\text{O}_4) = 2.025 \text{ г}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 453 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 1.4 \cdot \nu(\text{ZnAl}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}\text{O}_4) = 3.203 \text{ г}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 478 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 0.6 \cdot \nu(\text{ZnAl}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}\text{O}_4) = 1.448 \text{ г}$$

$$m(\text{NaHCO}_3) = 84 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot (2 \cdot \nu(\text{ZnAl}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}\text{O}_4) + 3 \cdot 1.4 \cdot \nu(\text{ZnAl}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}\text{O}_4) + 3 \cdot 0.6 \cdot \nu(\text{ZnAl}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}\text{O}_4)) \cdot 1.2 = 4.07 \text{ г (с 20\% избытком)}.$$

*Реакции:*



## Соосаждение оксалатов

Готовили горячий раствор смеси шенитов и горячий насыщенный раствор оксалата аммония (очень небольшой избыток для полного осаждения, но избегая возможности образования растворимых оксалатных комплексов). Раствор охлаждали и, после выпадения осадка, полученную смесь отфильтровывали на стеклянном фильтре с помощью вакуумного насоса, промывали этиловым спиртом, перетирали и помещали в тигель для дальнейшего разложения путем прокаливания в пламени газовой горелки. После этого смесь помещали в печь для отжига при 900°C.



Расчеты (на 1 г продукта):



$$v: \quad 0.01178 \text{ моль} \quad 0.01178 \text{ моль} \quad 0.01178 \text{ моль}$$

$$m: \quad 1.46 \text{ г} \quad 4.73 \text{ г} \quad 1.8 \text{ г}$$



$$v: \quad 0.00062 \text{ моль} \quad 0.00062 \text{ моль} \quad 0.00062 \text{ моль}$$

$$m: \quad 0.08 \text{ г} \quad 0.25 \text{ г} \quad 0.09 \text{ г}$$

При 90°C: 4.73 г  $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  содержится в 100 г воды (насыщенный раствор)

$$4.73 \text{ г} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad \text{в } x \text{ г воды}$$

$$x = 10.5 \text{ г}; V_{\text{воды}} = 10.5 \text{ мл};$$

При 90°C: 0.25 г  $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  содержится в 100 г воды (насыщенный раствор)

$$0.25 \text{ г} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad \text{в } x \text{ г воды}$$

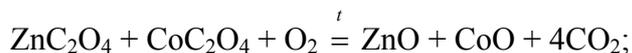
$$x = 0.68 \text{ г}; V_{\text{воды}} = 0.68 \text{ мл};$$

При 90°C: 1.62 г  $(NH_4)_2C_2O_4$  содержится в 100 г воды (насыщенный раствор)

$$1.62 \text{ г} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad \text{в } x \text{ г воды}$$

(с 5% избытком)

$$x = 5.81 \text{ г}; V_{\text{воды}} = 5.81 \text{ мл};$$



## Обсуждение результатов

Нами были получены следующие образцы со структурой шпинели:

$Zn_{0.8}Co_{0.2}Al_2O_4$	
$Zn_{0.7}Co_{0.3}Al_2O_4$	
$Zn_{0.6}Co_{0.4}Al_2O_4$	
$ZnAl_{1.9}Cr_{0.1}O_4$	
$ZnAl_{1.8}Cr_{0.2}O_4$	
$ZnAl_{1.6}Cr_{0.4}O_4$	
$ZnAl_{1.4}Cr_{0.6}O_4$	

Из них методом твердофазного синтеза  $Zn_{0.8}Co_{0.2}Al_2O_4$ ,  $Zn_{0.7}Co_{0.3}Al_2O_4$ ,  $ZnAl_{1.9}Cr_{0.1}O_4$ ,  $ZnAl_{1.8}Cr_{0.2}O_4$ ,  $ZnAl_{1.6}Cr_{0.4}O_4$ , а карбонатным соосаждением  $Zn_{0.6}Co_{0.4}Al_2O_4$ ,  $ZnAl_{1.4}Cr_{0.6}O_4$ .

Мы можем проследить зависимость цвета соединения от содержания хромофора. Для шпинелей  $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$  цвет меняется с увеличением содержания Co от голубого до темно-синего. Но можно заметить, что цвет образца, полученного карбонатным соосаждением намного ярче и интенсивнее, чем все остальные. Это предположительно говорит о том, что при синтезе образца этим методом была достигнута наилучшая гомогенизация.

Аналогично для  $ZnAl_{2-2x}Cr_{2x}O_4$  цвет меняется от очень светло-розового (почти белого) до интенсивного розового с увеличением содержания Cr.

$Zn_{0.6}Co_{0.4}Al_2O_4$ ,  $ZnAl_{1.4}Cr_{0.6}O_4$  были охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа (приложения 1, 3). РФА проводили на дифрактометре ДРОН-3М. Было использовано излучение  $K_{\alpha}Co$ . Рентгенограммы снимали в интервале  $2\Theta$  от  $20$  до  $60^\circ$  в пошаговом режиме с шагом  $0.1^\circ$ . Обработку результатов и расчет параметров элементарной ячейки проводили с использованием программ STOE WIN XPOW и UnitCell (приложение 4).

На рентгенограммах синтезированных соединений присутствуют только фазы, отвечающие двойным оксидам. Рассмотрим подробно, например, первую рентгенограмму (приложение 1). Пики чистых ZnO и CoO практически совпадают по величине угла  $2\Theta$ . Из

этого следует, что в этой системе  $Zn^{2+}$  может легко замещаться на  $Co^{2+}$ , образуя твёрдый раствор. Этого и следует ожидать, так как ионные радиусы  $Zn^{2+}$  и  $Co^{2+}$  близки между собой.

Для римановой зелени были получены два образца

$Zn_{0.96}Co_{0.04}O$	
$Zn_{0.95}Co_{0.05}O$	

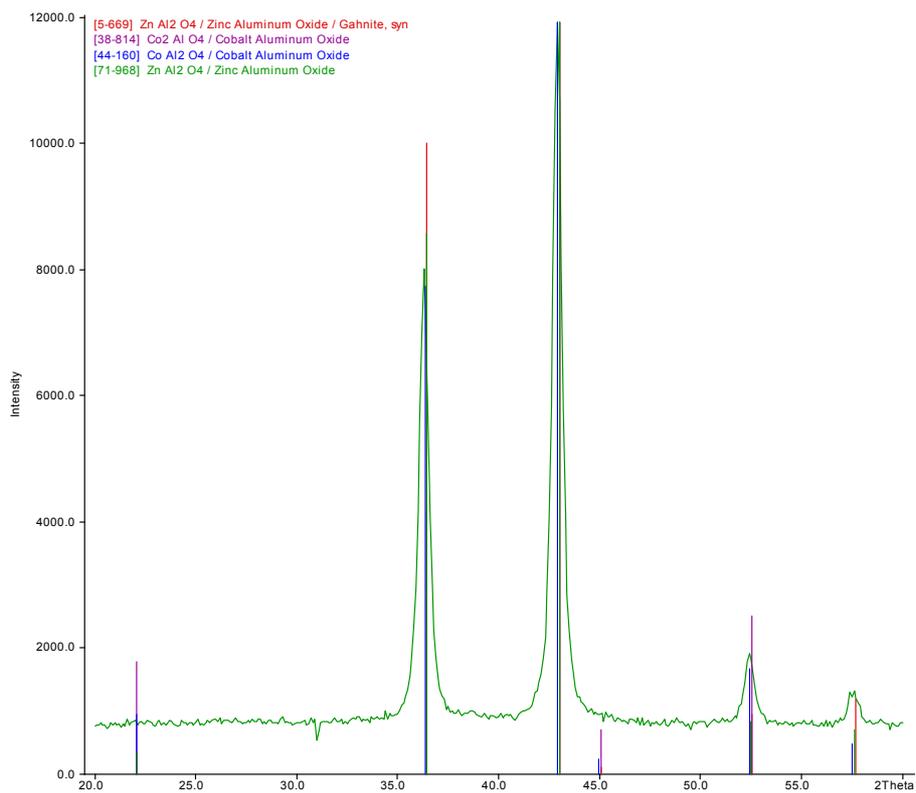
Большее содержание хромофора соответствует более тёмному, интенсивному зелёному цвету, как и для шпинели.

Один из образцов был исследован с помощью метода РФА, по рентгенограмме были рассчитаны параметры элементарной ячейки (приложения 2, 4).

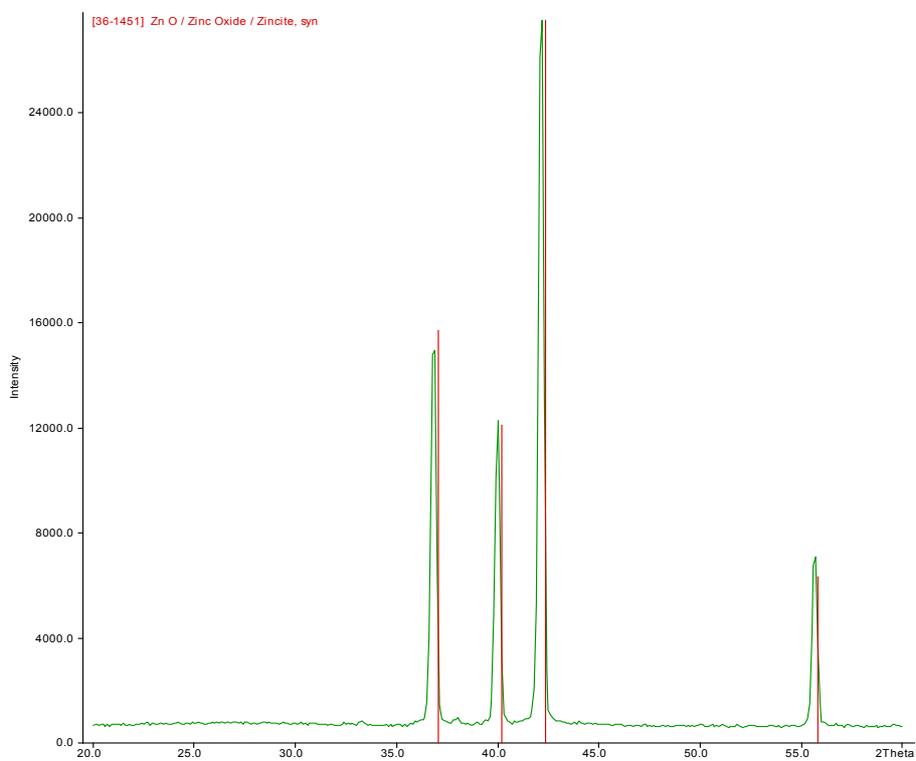
## Список использованной литературы

1. «Физико-химические основы неорганической химии» под ред. Ю.Д.Третьякова, т.1
2. Неорганическая химия . Ю.Д. Третьяков., “Химия”, М., 2001.
3. Методическая разработка к практикуму: «Начала химического эксперимента», издательство МГУ им. М.В. Ломоносова, 2005. А.И. Баранов, П.С. Бердоносков, Д.О. Чаркин
4. Справочник химика. (2-ое изд.) т.3, М.: «Химия», 1965.
5. Современная неорганическая химия, Ф.Коттон, Дж. Уилкинсон, Т.3 из-во “Мир”, М., 1969.
6. «Химия твердого тела», А.Вест, издательство «Мир», 1988

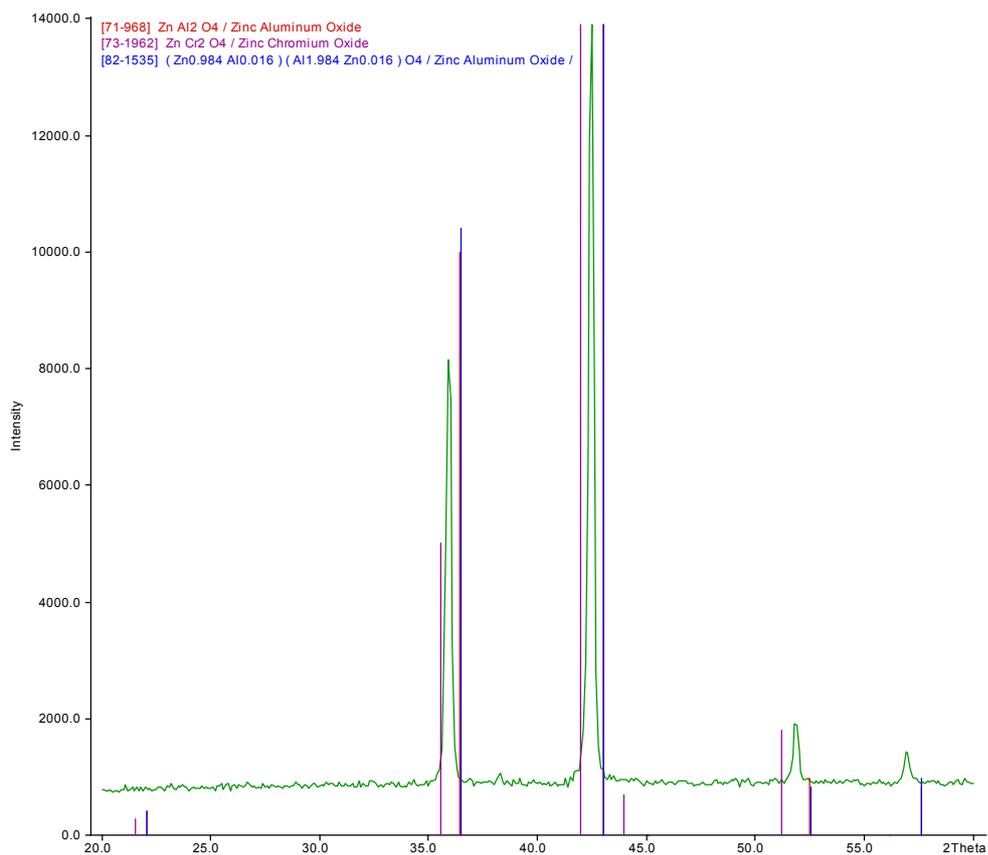
# Приложение



Приложение 1. Zn<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



Приложение 2. Zn<sub>0.95</sub>Co<sub>0.05</sub>O



Приложение 3. ZnAl<sub>1.4</sub>Cr<sub>0.6</sub>O<sub>4</sub>

	a	cell vol
<b>Zn<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	8.3±0.1113	560±22.7561
<b>ZnAl<sub>1.4</sub>Cr<sub>0.6</sub>O<sub>4</sub></b>	8.190±0.0047	549.3±0.9430

	a	c	cell vol
<b>Zn<sub>0.95</sub>Co<sub>0.05</sub>O</b>	3.262±0.0016	5.228±0.0028	48.16±0.044

Приложение 4. Расчет параметров элементарной ячейки