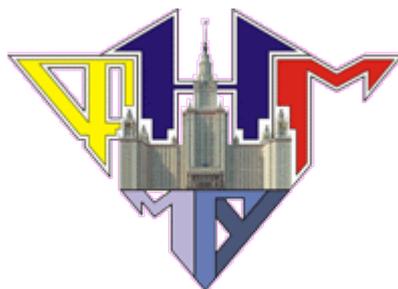


*Московский государственный университет имени М.В.
Ломоносова
Факультет наук о материалах*

Отчет по десятинедельному практикуму

*Синтез неорганических соединений на основе оксидной
системы
 $ZnO-CoO-Al_2O_3$*



2007

Выполнили:

Шуваев Сергей

Трошин Алексей

Руководители:

Коренев Ю.М.

Жиров А.И.

Зайцев Д.Д.

Гаршев А.В.

Оглавление

Цели и задачи работы	3
Введение	4
Литературный обзор	4-7
Синтез прекурсоров	8-9
Твердофазный синтез	9-11
Соосаждение карбонатов	12-13
Соосаждение оксалатов	14
Результаты	15-16
Пожелания	17
Литература	18
Приложение	19

Цели и задачи работы

1. Ознакомление с химическими приборами и посудой, методами очистки и взвешивания веществ.
2. Обретение навыков в нахождении необходимой научной литературы и обработки информации, полученной из нее.
3. Ознакомление с процессом образования твердых растворов различными методами и сравнение веществ, полученных различными методами.
4. Исследование зависимости цвета от содержания хромофора.
5. Знакомство с методами анализа полученных образцов.

Введение

Исследовательская работа в течение десятидневного практикума была посвящена синтезу и исследованию шпинелей $Zn_xCo_{1-x}Al_2O_4$ и ринмановой зелени $Zn_xCo_{1-x}O$. В отличие от аналогичных исследовательских работ прошлых лет особое внимание было решено уделить именно теоретическо-исследовательской работе, а не громоздкому описанию синтеза, который уже сам по себе не представляет особого интереса.

Литературный обзор

Риманова зелень используется как краситель и является твердым раствором оксида кобальта (CoO) в оксиде цинка (ZnO). Общая формула $Zn_{1-x}Co_x$. Вещество окрашенное в розовый цвет имеет содержание CoO не менее 70% и представляет собой раствор оксида цинка в оксиде кобальта (решетка типа NaCl)

Шпинель – это особая кристаллическая структура, характерная для оксидов с общей формулой $R^{2+}_8 R^{3+}_{16} O^{2-}_{32}$. В качестве R^{2+} могут выступать ионы Fe, Mg, Mn, Ni, Ti, Zn, Co, а в качестве R^{3+} могут выступать ионы Al, Cr, Fe, Mn. Кристаллическая структура шпинели (элементарная ячейка) представляет собой гранцентрированную ячейку Браве класса $Fd\bar{3}m$, т.е. являет собой кубическую сингонию (т.е. 3 оси 4 порядка, 4 оси 3 порядка и 6 осей 2 порядка). Символ d подчеркивает, что элементарная ячейка обладает симметричными клиноплоскостями d -типа, которая присуща в наибольшей степени алмазу (см. рисунок) и задается расположением тетраэдров $[ZnO_4]$. Этому же расположению подчиняются и ионы алюминия.

С точки зрения теории плотнейших упаковок шпинель можно рассматривать как трехслойную КПУ, составленную из ионов кислорода перпендикулярно оси третьего порядка. В этом случае каждый ион кислорода окружен шестью «соседями» в своем слое и 12 «соседями» во всех трех слоях. Подобная структура приводит к тому, что образуются так называемые «шпинеливые» и «антишпинелевые» слои, которые становятся заметными, если рассматривать элементарную ячейку в плоскости, перпендикулярной любой из осей третьего порядка. В одном ряду («шпинелевом») ионами Al^{3+} заполнено 75% октаэдрических пустот, в то время как в последующем слое заполнено лишь 25%, что объясняется в первую очередь электростатическим отталкиванием между одноименными ионами. На рисунке же это выражено тем, что тетраэдр можно «посадить» лишь в тетраэдрическую яму, образованную тетраэдрами нижнего слоя, так как в любом другом положении тетраэдр будет неустойчивым. Такой, казалось бы, примитивный способ оказывается очень полезными для описания сил межйонного взаимодействия (межатомного) взаимодействия и исключает невозможные положения ионов (атомов). Так как в шпинелевом слое ионов Al^{3+} меньше ионов кислорода на $\frac{3}{4}$, а в антишпинелевом меньше в 4 раза, то в среднем ионов кислорода в два раза больше, чем ионов Al^{3+} . Что касается ионов Zn^{2+} , то их тетраэдры «сажаются» в пустые октаэдрические ячейки в антишпинелевых слоях антипараллельно друг другу (см. рисунок 1). Так как в шпинелевых слоях вакантных октаэдрических пустот в 4 раза меньше, чем занятых и учитывая тот факт, что тетраэдры ионов Zn^{2+} располагаются только в антишпинелевых слоях, получается, что ионов цинка в 8 раз меньше ионов O^{2-} .

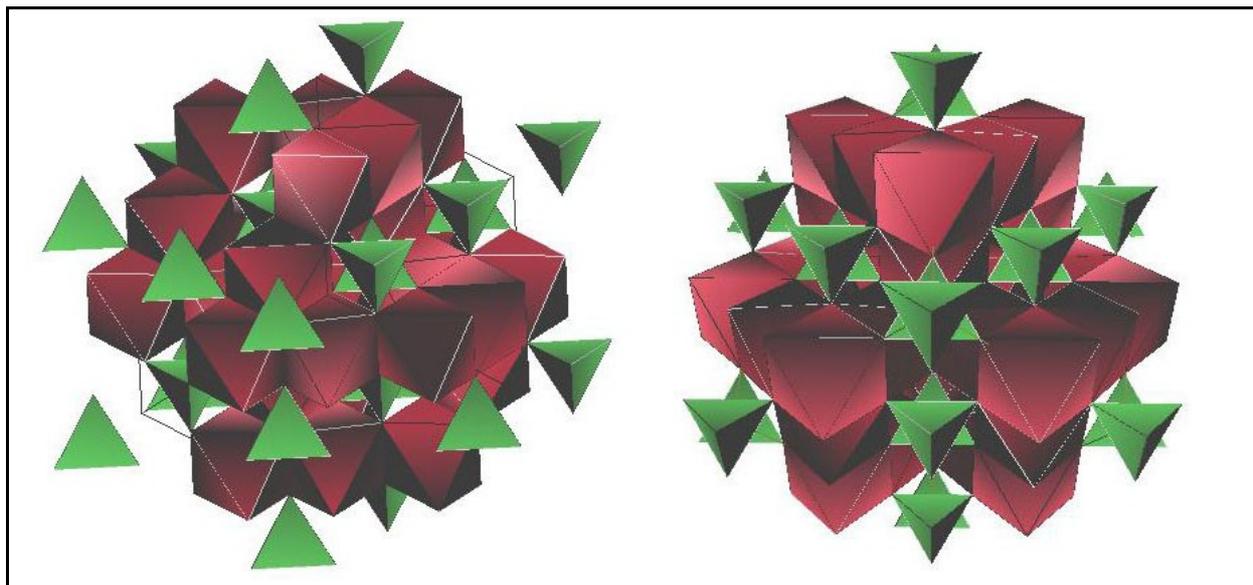


Рисунок 1

На рисунке хорошо виден антишпинелевый слой вместе с антипараллельными тетраэдрами цинка.

Элементарную ячейку можно представить как совокупность восьми меньших ячеек. В каждой из этих ячеек расположена либо тетраэдрическая, либо октаэдрическая ячейка. Каждая «мини ячейка» в принципе может содержать по восемь тетраэдрических пустот двух типов и 4 октаэдрических пустоты. В вершинах октаэдра в «мини ячейке» содержится по 4 иона Al^{3+} и O^{2-} соответственно. В каждой тетраэдрической ячейке содержится по 4 иона O^{2-} и один ион Zn^{2+} . Кроме того, еще 4 иона Zn^{2+} «опоясывают» нашу элементарную ячейку. Всего получается, что элементарная ячейка имеет 64 тетраэдрических пустот двух типов (по 8 пустот в каждой из 8 ячеек) и 32 октаэдрических пустоты (по 4 пустоты в каждой из 8 ячеек).

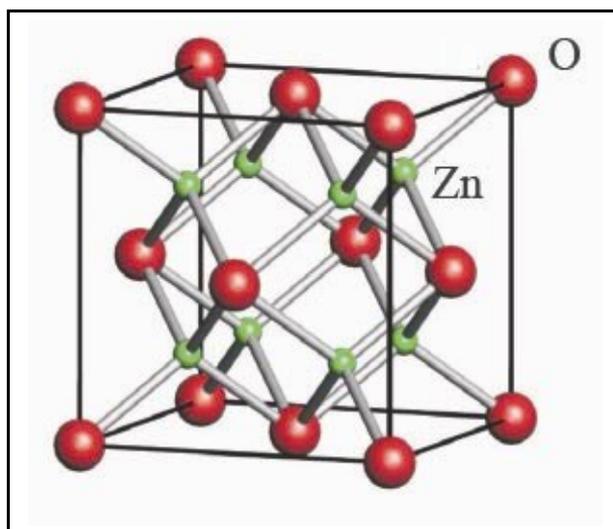


Рисунок 2

На рисунке 2 изображено теоретическое расположение ионов Zn^{2+} и O^{2-} в «мини ячейке» при условии, что все тетраэдрические пустоты заполнены атомами. Реально же заполнена только одна пустота из восьми. Аналогичным образом, на рисунке 3 (зеленым цветом обозначены ионы Al^{3+} , синим – ионы O^{2-}) изображена гипотетически возможная схема

расположения ионов Al^{3+} и O^{2-} при условии заполнения всех октаэдрических пустот. В реальности же, из 4 пустот оказываются заполненными только 1.

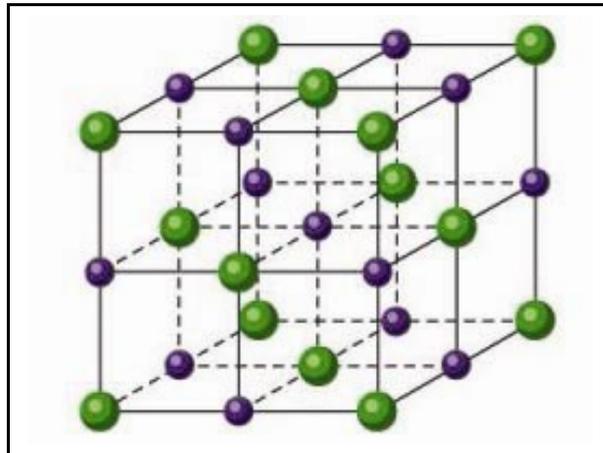


Рисунок 3

На рисунке 4 представлена итоговая модель элементарной ячейки шпинели, содержащей 8 «мини ячеек». Всего заполненными оказывается 1/2 октаэдрических пустот и 1/8 тетраэдрических. Стоит отметить тот факт, что каждая «мини ячейка» граничит с себе неподобной, т.е. если в рассматриваемой «мини ячейке» наблюдается заполнение ионами тетраэдрической пустоты, то в соседних с ней «мини ячейках» наблюдается заполнение октаэдрических пустот.

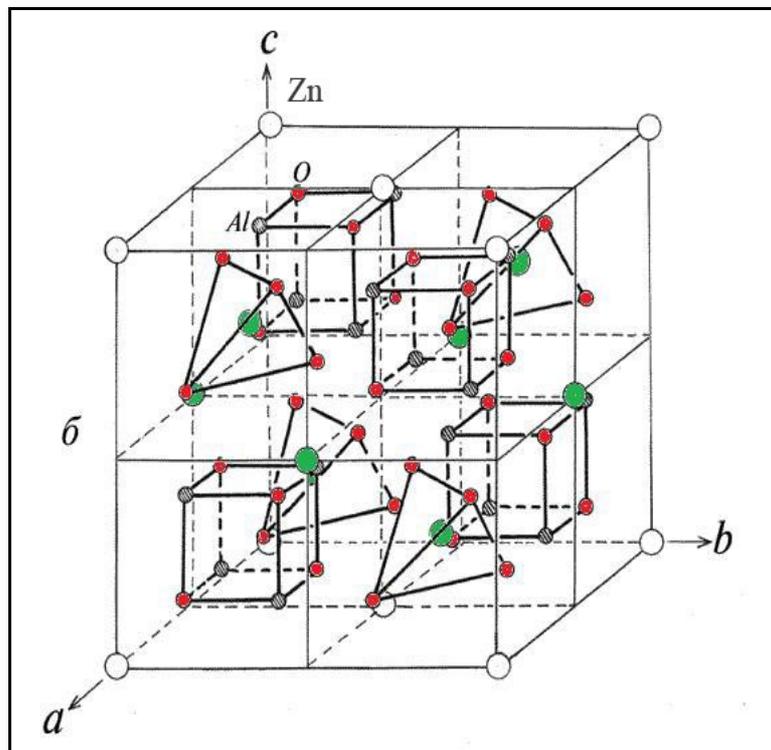


Рисунок 4

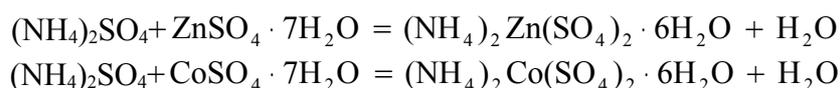
Можно выделить три необходимых условия для получения твердого раствора замещения:

- Схожесть размеров атомов замещаемого и замещающего веществ
- Близость поляризационных свойств замещающих друг друга частиц
- Необходимость сохранения электронейтральности решетки

Покажем, что всем трем критериям отвечают ионы Co^{2+} и Zn^{2+} . Для создания непрерывного ряда твердых растворов, необходимо, чтобы радиусы ионов отличались не более чем на 10...15%. $R(\text{Co}^{2+}) = 82 \text{ pm}$ и $R(\text{Zn}^{2+}) = 83 \text{ pm}$, т.е. радиусы ионов практически идентичны. Что касается второго условия, то его можно расширить и говорить непосредственно о схожести типов химических связей, которые образуют данные соединения, например их соли. Очевидно, что связи в солях кобальта и цинка имеют ковалентный характер, поэтому второй критерий также выполняется. И, наконец, заряды Co^{2+} и Zn^{2+} , что обеспечивает выполнение третьего критерия.

Синтез прекурсоров

В качестве прекурсоров для получения ZnO и CoO нами использовались $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $(NH_4)_2SO_4$ и $CoSO_4 \cdot 6H_2O$. (Для синтеза тернарной сини были также использованы готовые алюмо - аммонийные квасцы $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$). Для этого смеси солей отдельно были тщательно перетерты в ступке (гомогенизированы). Гомогенизация необходима для уменьшения пор, что в свою очередь приведет к уменьшению количества переносимого вещества и по формуле (1) приведет к уменьшения времени протекания реакции. После гомогенизации приготавливаются два насыщенных раствора*, при примерной температуре 80°C смешивают:



(*Приготовление насыщенных растворов производится по такому плану:

1. В справочнике находится таблица растворимости вещества в 100 г. воды при 80°C

$(NH_4)_2SO_4$		94г в 100г воды
$Zn(SO_4)_2$		67г в 100г воды
$Co(SO_4)_2$		49.3г в 100г воды

2. Вычисляем, какое количество воды содержится в семиводных кристаллогидратах:

$$M(ZnSO_4) = 161 \text{ г/моль}$$

$$M(CoSO_4) = 155 \text{ г/моль}$$

$$M(H_2O) = 18 \text{ г/моль}$$

$$A) \nu(ZnSO_4) = m/M = 67/161 = 0,42 \text{ моль}$$

$$B) 1 \text{ моль } ZnSO_4 \sim 7 \text{ моль } H_2O$$

$$0,42 \sim X$$

$$X = 0,42 \cdot 7 = 2,91 \text{ моль}$$

$$B) m(H_2O) = X \cdot M(H_2O) = 2,91 \cdot 18 = 52,43 \text{ г}$$

Чтобы получить насыщенный раствор семиводного сульфата цинка в расчете на 100 мл достаточно долить $100 - 52,4 = 47,6$ мл воды.

Аналогично для $CoSO_4 \cdot 7H_2O$)

Во время охлаждения раствора в кристаллизаторе получившаяся смесь регулярно помешивается стеклянной палочкой (с падением температуры смеси помешивание прекращать). Помешивание необходимо для того, чтобы

более активно выпадал осадок. Нетрудно заметить, что с понижением температуры уменьшается растворимость вещества. Поэтому при понижении температуры выпадает осадок (рисунок 5) и в каждый момент времени наш раствор будет пересыщенным. Как известно, пересыщенный раствор находится в метастабильном состоянии и чтобы вывести его из состояния равновесия необходимо либо создать центр кристаллизации, либо встряхнуть его. Помешивая палочкой, мы одновременно создаем центры кристаллизации (поскольку на дне сосуда образуются микроцарапины) и встряхиваем раствор. Интенсивность же процедуры с понижением температуры возможно потому, что производная функции зависимости растворимости от температуры растет с ростом температуры, и поэтому при понижении температуры мы можем получить все меньше и меньше дополнительных кристаллов.

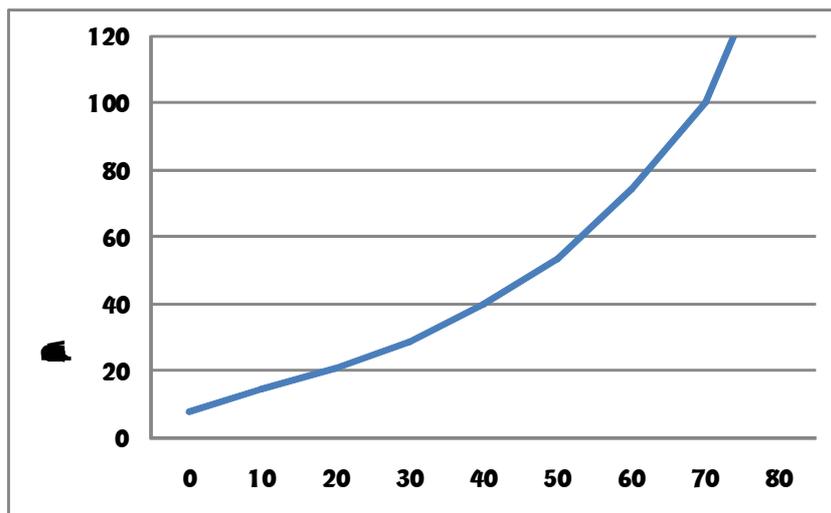


Рисунок 6. Растворимость $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

После охлаждения получившуюся смесь фильтруется на воронке Бюхнера. Отфильтрованное вещество представляет собой двойной сульфат кобальта или кобальто-амонийный шенит.

Твердофазный синтез

- + Хорошо развитая поверхность кристаллов с развитой деформационной структурой, ускоряющие реакцию и повышающие ее качество
- Необходимо высокотемпературное нагревание

В общем случае под твердофазным спеканием понимается процесс, в результате которого из слабосвязанного пористого зернистого материала получают плотное и прочное камневидное тело. Зачастую процесс твердофазного спекания сопровождается значительной усадкой спекающегося тела. В нашем случае спекание проводилась не до конца, а лишь до момента, когда становилось заметно изменение физико-химических свойств твердого раствора (изменение окраски). Но получение менее пористого материала не являлось самоцелью нашей работы, а было лишь следствием. Для того, чтобы получить твердый раствор замещения CoO , ZnO и Al_2O_3 , необходима определенная энергия активации, которая и сообщается нашей системе по средствам термической обработки. Основным движущим процессом при твердофазном спекании является диффузия. Наглядная схема этого процесса представлена на рисунке 5:

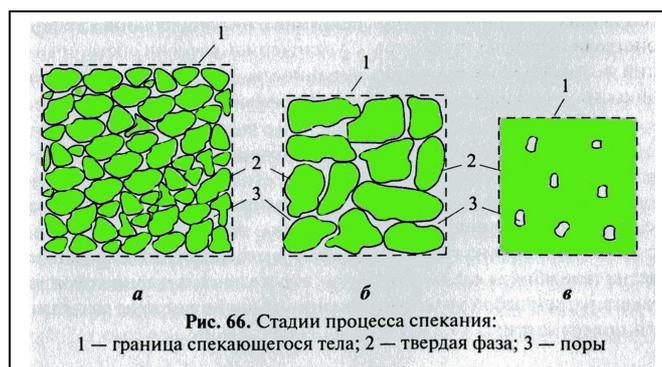


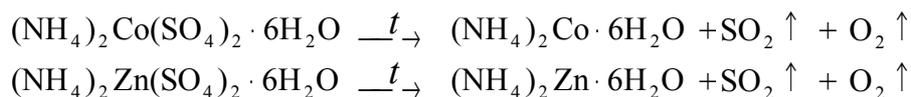
Рисунок 6

В общем случае диффузия определяется как

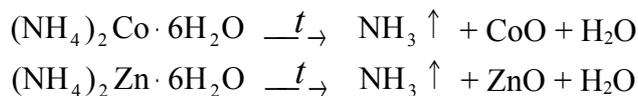
$$dG = -D \frac{dc}{dx} dS d\tau \quad (1),$$

где коэффициент пропорциональности D зависит от температуры. Как следствие, с увеличением температуры при нагревании, размеры пор в веществе постепенно уменьшаются, так как диффундирование становится более активным и поры заполняются веществом. С энергетической точки зрения данный факт можно объяснить следующим образом. В слабосвязанном веществе (коим и является наш порошок до нагревания) размеры пор велики (т.е. имеется хорошо развитая внутренняя поверхность), а следовательно, имеется избыточная поверхностная энергия. Часть этой энергии высвобождается в окружающую среду в виде теплоты, а часть ее (вместе с теплотой полученной от внешних источников) как раз и идет как раз на нужную нам активацию, с одновременным уменьшением размеров пор.

В молекуле $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ионы $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ и $[(\text{NH}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ соединены водородными связями с ионами SO_4^{2-} , которые как известно разрываются при относительно низкой температуре (аналогично $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Шениты прогреваются на обыкновенной горелке в результате чего рвутся непрочные водородные связи и выделяется оксид серы (IV) и кислород:



После того, как выделение газа прекратится смесь необходимо снова гомогенизировать (желательно произвести эту процедуру еще раз до прекращения выделения газа). После этого смесь необходимо прокалить на воздушной горелке, поскольку разрыв связей в ионах $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ и $[(\text{NH}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ требует больших энергетических затрат.



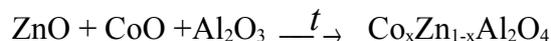
Приведенные выше реакции в большой степени условны, поскольку вместе с разрывом водородных связей с сульфат-ионом, начинается разрыв связей внутри ионов $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ и $[(\text{NH}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, поэтому помимо оксида серы (IV) и кислорода начинается выделение воды. Однако сделанное нами допущение позволяет лучше проиллюстрировать стадии разложения шенитов до оксидов.

Вместе с тем, в качестве прекурсоров нами были использованы двойные сульфаты алюминия или алюмо-аммонийные квасцы $(\text{NH}_4)_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Термическое разложение квасцов аналогично разложению шенитов:



На заключительном этапе происходит спекание CoO , ZnO и Al_2O_3 в печи при $T=900^\circ\text{C}$. Это спекание можно разбить на три этапа. На первом этапе (рисунок 6) зерна имеют

небольшие размеры и хорошо развитую межфазовую поверхность. С увеличением температуры, согласно уравнению (1), количество переносимого вещества увеличивается, что приводит к укрупнению зерен и уменьшению пор. На заключительном, третьем, этапе спекающемся теле остаются лишь замкнутые поры. Однако в нашем случае третий этап практически не реализуется (что согласуется с целями нашей работы), и все заканчивается вторым этапом.



Расчеты приводятся на 0,5 г продукта

x	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
$M(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4)$, г/моль	182.4	181.8	181.2	180.6	180.0	179.4
$v(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4)$, моль	0.00274	0.00275	0.00276	0.00277	0.00278	0.00279
$m[(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, г	0.99	0.88	0.77	0.67	0.56	0.45
$m[(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, г	0.11	0.22	0.33	0.44	0.55	0.66
$m[\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$, г	2.48	2.49	2.50	2.51	2.52	2.53

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

$$M[(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 401$$

$$M[(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 395$$

$$M[\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}] = 453$$

$$v(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4) = 0,5 / (183 - 6x)$$

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

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

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

Соосаждение карбонатов

- † Нет необходимости делать промежуточное прокаливания перед нагреванием в печи
- Невозможно использовать вакуумный насос, трудоемок процесс соосаждения

Соосаждение карбонатов проводилось по следующему плану, который может послужить практическим руководством для студентов 1-го курса:

1. Кипятим воду в литровом стакане, заполненном больше, чем на половину;

2. Взвешиваем и перетираем в ступке необходимое количество кристаллогидратов и соды;
3. Ставим кипяток на магнитную мешалку и маленькими порциями всыпаю смесь кристаллогидратов и гидрокарбоната. Кипятим около минуты. Проверяем кислотность среды (слабощелочная среда)
4. Дожидаемся выпадения аморфного осадка;
5. Сливаем маточный раствор в пустой стакан;
6. Берём пробу на $\text{SO}_4^{2-} \text{CO}_3^{2-}$
 - а) готовим пробирку с раствором $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
 - б) в две пробирки налить по 1мл маточного раствора и 1мл раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. (В одну из пробирок добавляем 10% HCl для оценки количественного соотношения ионов $\text{SO}_4^{2-} \text{CO}_3^{2-}$. На последних этапах кислая проба отрицательная, в то время как основная еще положительная.);

При помутнении (белый осадок $\text{BaSO}_4 \downarrow$) смеси надо продолжить промывание. Для этого греем воду в литровом стакане до температуры не ниже 80°C и горячую воду вливаем в осадок. Повторяем процедуры 4.-6. до тех пор, пока не будет мутнеть смесь маточного раствора и раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, т.е. до тех пор, пока не будут отрицательными пробы на $\text{SO}_4^{2-} \text{CO}_3^{2-}$.
7. Осадок выливаем в капельную воронку и ожидаем высыхания. Для ускорения этого процесса поместим воронку с осадком в сушильный шкаф;
8. Полученное вещество перетираем в ступке;
9. Ставим в высокотемпературную печь на 2 часа на 900°C ;
10. Получаем шенит состава $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$.

Для расчетов очень удобно, учитывая растворимости, составить «формулы» и использовать таблицы для систематизации.

Расчеты приводятся на 0,5 г продукта.

x	0.1	0.3	0.5	0.7
$M(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4)$, г/моль	182.4	181.2	180.0	178.8
$v(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4)$, моль	0.00274	0.00276	0.00278	0.00279
$m[(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, г	0.99	0.77	0.56	0.34
$m[(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, г	0.11	0.33	0.55	0.77
$m[\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$, г	2.48	2.50	2.52	2.53
$m(\text{NaHCO}_3)$, г	2.21	2.23	2.24	2.26

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

$$M(\text{NaHCO}_3) = 84$$

$$M[(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 401$$

$$M[(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 395$$

$$M[\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}] = 453$$

$$v(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4) = 0,5/(183-6x)$$

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

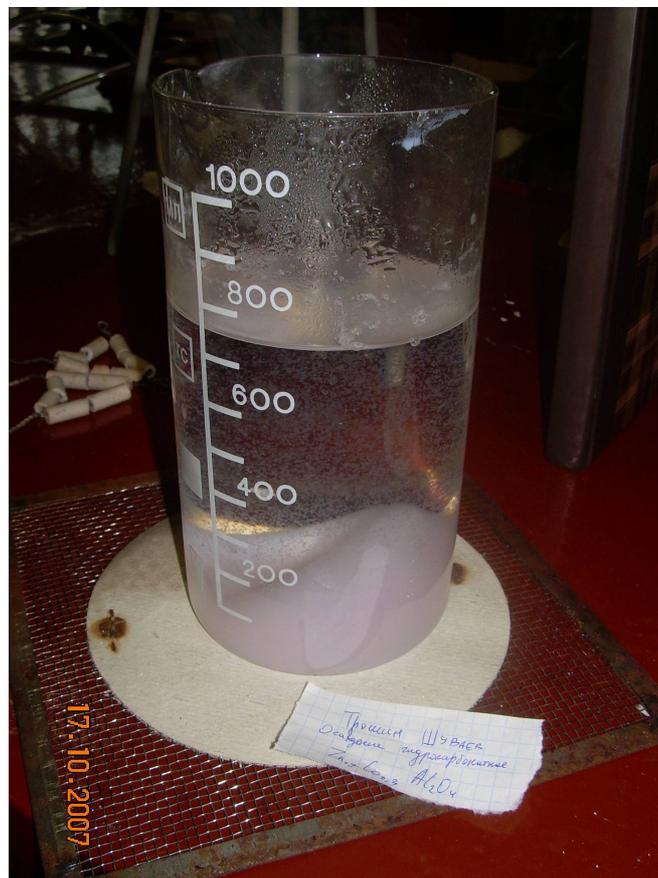
$$m[(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 395 \cdot x \cdot v(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4)$$

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

$$m(\text{NaHCO}_3) = 84 \cdot [2 \cdot (1-x) \cdot v(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4) + 2 \cdot x \cdot v(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4) + 3 \cdot 2 \cdot v(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4)] \cdot 1.2 =$$

$$84 v(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4) \cdot (2-2x+2x+6) \cdot 1.2 = 84 v(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4) \cdot 8 \cdot 1.2 = 806.4 \cdot v(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4)$$

(20% избыток NaHCO_3)



Соосаждение оксалатов

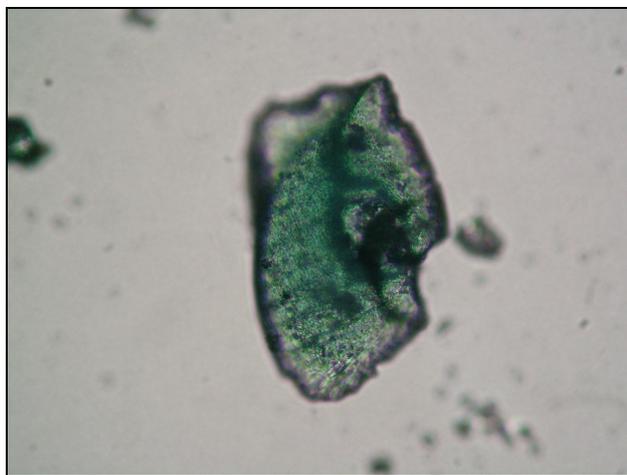
+ Достаточно прокалывание на обычной горелке, не выделяется токсичных химических веществ.

- Менее развитая поверхность с менее дефектной кристаллической структурой.

Третий, использовавшийся нами способ (он использовался для приготовления Ринмановой зелени), представлял собой соосаждение оксалатов. Как известно, оксалаты плохо растворимы в воде, что ускоряет выпадение осадка. Вначале, смешивая оксалаты аммония с кобальто-аммонийными и цинко-аммонийными шенитами, получаем цинковый и кобальтовый оксалат:



Затем получившиеся оксалаты отфильтровываются на вакуумном насосе и прокалываются на горелке, в результате чего они сначала преобразуются в оксиды, а уже затем в твердый раствор ZnO-CoO:



$\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$

Результаты

- Получено 14 образцов всеми тремя способами и исследовано влияние хромофоров
- С помощью РФА исследовано изменение кристаллической решетки с ростом процентной доли замещающих веществ

Были получены такие вещества со структурой шпинели:

$Zn_{0,9}Co_{0,1}Al_2O_4$	
$Zn_{0,8}Co_{0,2}Al_2O_4$	
$Zn_{0,7}Co_{0,3}Al_2O_4$	
$Zn_{0,6}Co_{0,4}Al_2O_4$	
$Zn_{0,5}Co_{0,5}Al_2O_4$	
$Zn_{0,4}Co_{0,6}Al_2O_4$	
$Zn_{0,3}Co_{0,7}Al_2O_4$	
$Co_{0,08}Zn_{0,92}O$	
$Co_{0,05}Zn_{0,95}O$ (спекание)	
$Co_{0,05}Zn_{0,95}O$ (оксалатное осаждение)	



Можно проследить зависимость цвет от содержания хромофора. С увеличением содержания Co для шпинелей $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ цвет меняется от голубого до темно-синего, для римановой зелени $Zn_{1-x}Co_xO$ – от салатного до темно-зеленого. Для шпинелей выражается отчетливая зависимость в том, что цвет образца, полученного карбонатным соосаждением намного ярче и интенсивнее, чем все остальные. Это может свидетельствовать о том, что при синтезе этим методом была достигнута наилучшая гомогенизация.

$Co_{0,08}Zn_{0,92}O$ были охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа (см. приложения). РФА проводили на дифрактометре ДРОН-3М. Было использовано излучение $K_\alpha Co$. Рентгенограммы снимали в интервале 2θ от 20° до 60° в пошаговом режиме с шагом 0.1° .

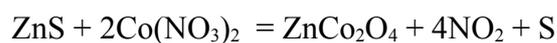
Происшествия

- Разбито две малых и одна большая фарфоровая чашка
- Разбит стакан на 100 и на 1000 мл
- Сломаны две стеклянные палочки



Пожелания

Нашим пожеланием к последующим поколениям студентов, принимающих участие в исследовательской работе в ходе десятидневного практикума будет получение кобальтовой шпинели $ZnCo_2O_4$, которая в западноевропейской литературе и получила названием Ринмановой зелени (Rinmanns Grün). В этих же источниках приведен весьма незамысловатый способ ее получения:

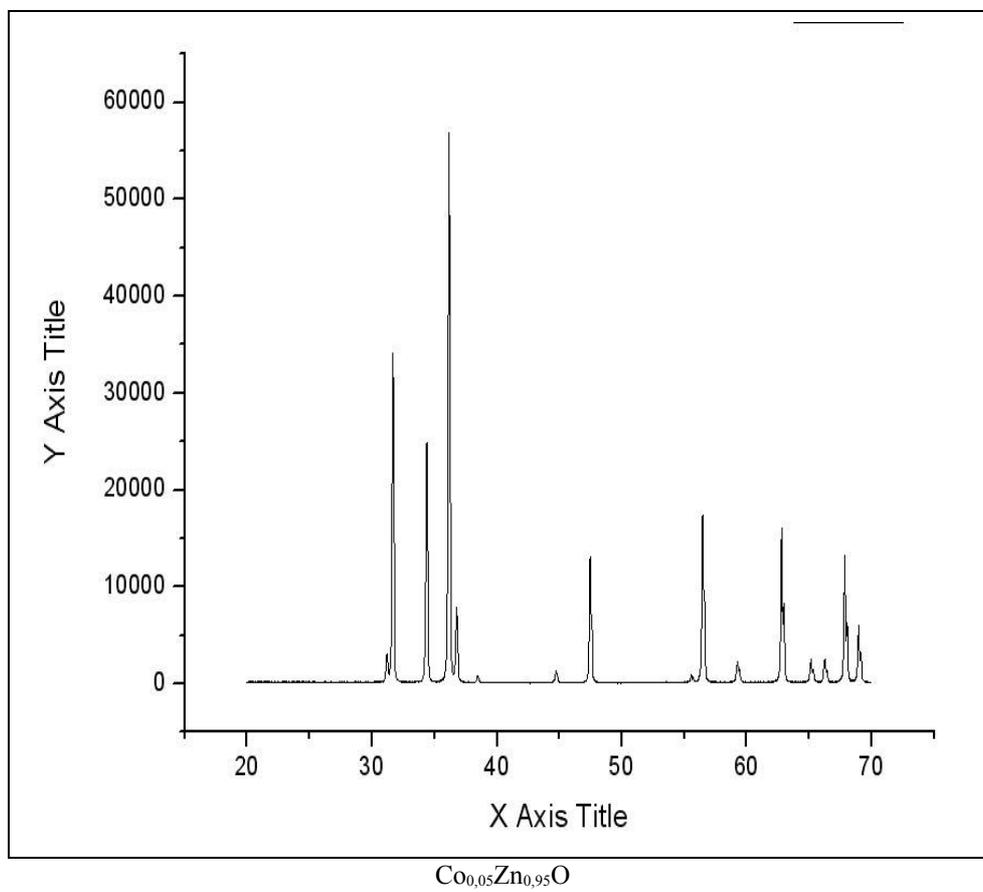


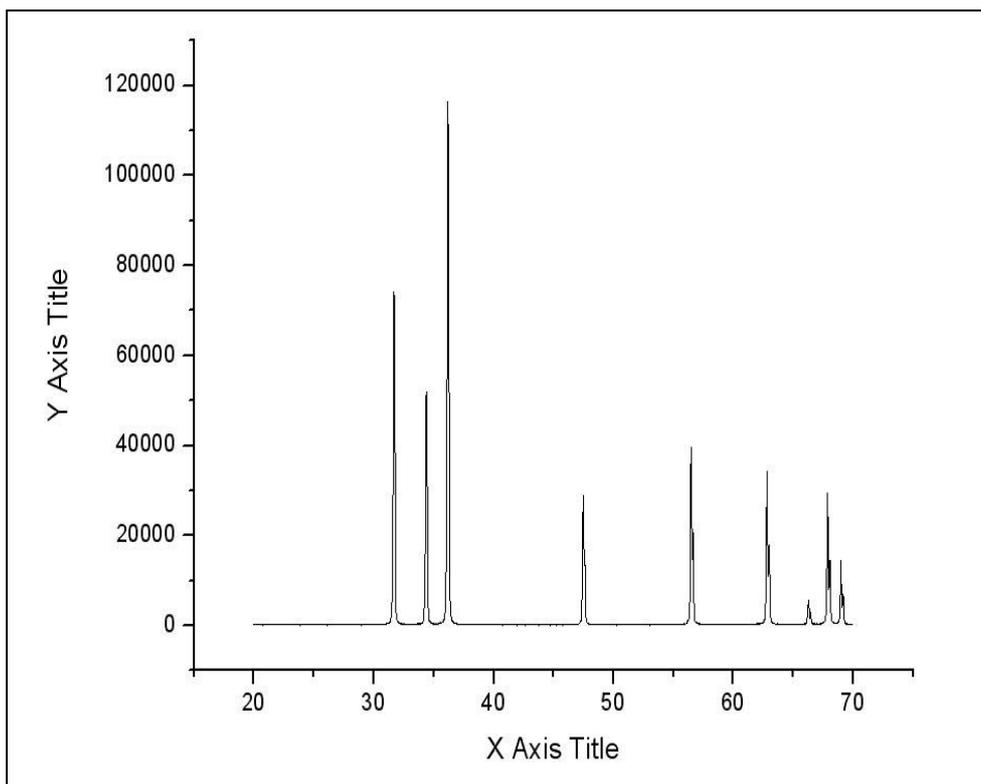
Мы же, со своей стороны, предложили бы синтезировать эту шпинель иным способом, непосредственно подбирая степени замещения CoO в ZnO (попадание в строгую стехиометрию), что, в свою очередь, не гарантирует успех, однако представляет собой интерес в свете того, что ранее кобальтовая шпинель студентами в ходе десятидневного практикума исследована не была.

Литература

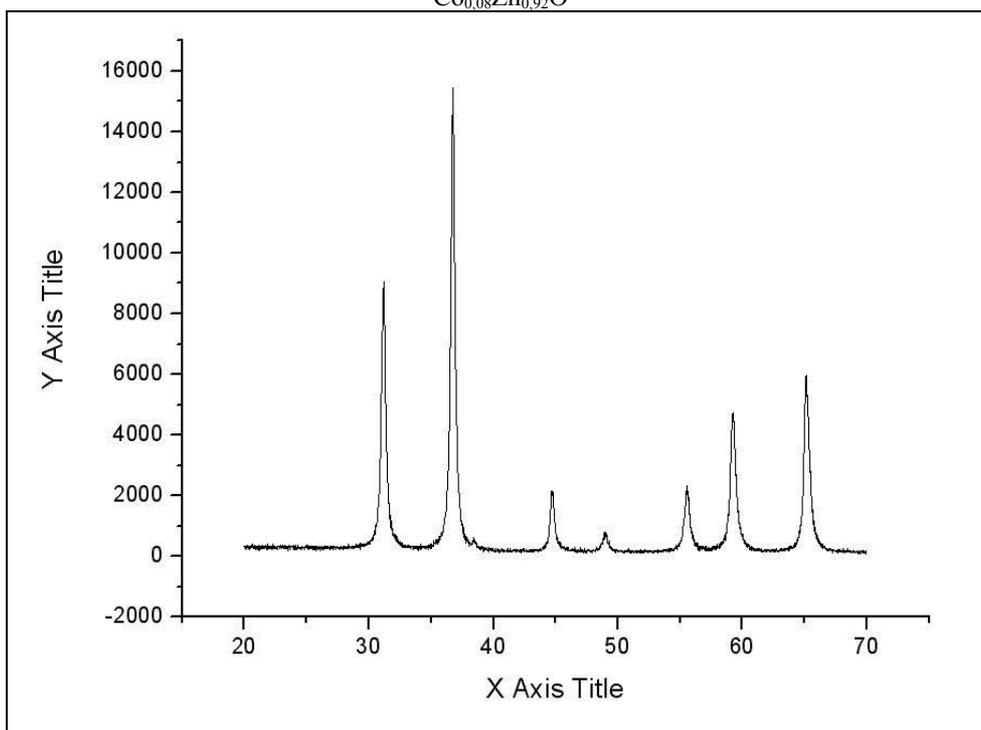
1. Неорганическая химия, изд-во «Академия», 2004 г.
2. Начала химического эксперимента, изд-во Московского университета, 2005 г.
3. Химия твердого тела, изд-во «Мир», 1988 г.
4. Справочник химика (второе издание), 1965 г.

Приложения

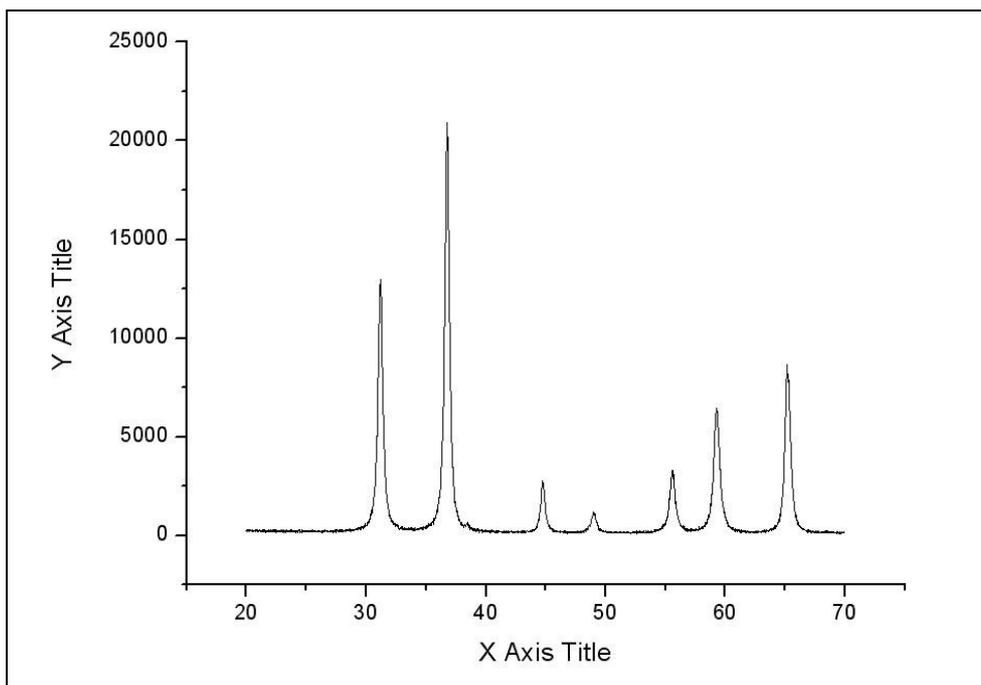




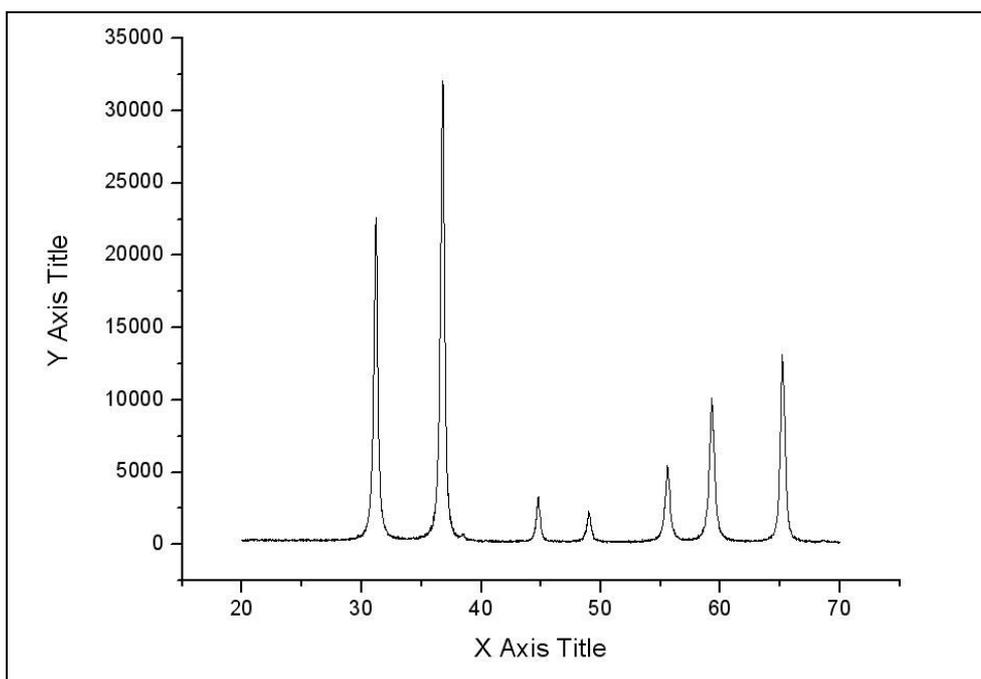
$\text{Co}_{0.08}\text{Zn}_{0.92}\text{O}$



$\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4$



$\text{Co}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Al}_2\text{O}_4$



$\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{Al}_2\text{O}_4$