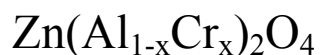


## **Отчет по десятидневному практикуму**

Синтез и исследование шпинелей



Синтез ринмановой зелени



**Авторы:**

*Корнеева Анастасия*

*Назарова Антонина*

*Чумакова Валентина*

**Руководители:**

*Брылев О.А.*

*Жиров А.И.*

*Гаршев А.В.*

*Колесник И.В.*

*Москва*

*2010*

## Содержание

Введение.....	3
Литературный обзор.....	4
1. Получение прекурсоров	
1.1. Синтез хромоаммонийных квасцов.....	6
1.2. Синтез цинкаммонийного шенита.....	7
1.3. Синтез кобальтаммонийного шенита.....	8
2. Синтез шпинелей $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$ и $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$	
2.1. Метод гидрокарбонатного соосаждения.....	10
2.2. Спекание.....	11
3. Синтез ринмановой зелени. Соосаждение оксалатов.....	17
4. Рентгенофазовый анализ (РФА).....	20
Благодарности.....	22
Несколько слов первокурсникам.....	22
Список использованной литературы.....	23

## Введение



Шпинель – один из драгоценных камней, известных с глубокой древности.

Размеры кристаллов шпинели обычно невелики. Но иногда встречаются и крупные кристаллы. К примеру, в Алмазном фонде экспонируется императорская корона, украшенная огромной (398,72 кар.) темно-красной шпинелью. Чаще всего кристаллы бывают окрашены в различные сочные цвета – розовый, красный, синий, черный. Шпинель имеет яркий стеклянный блеск.

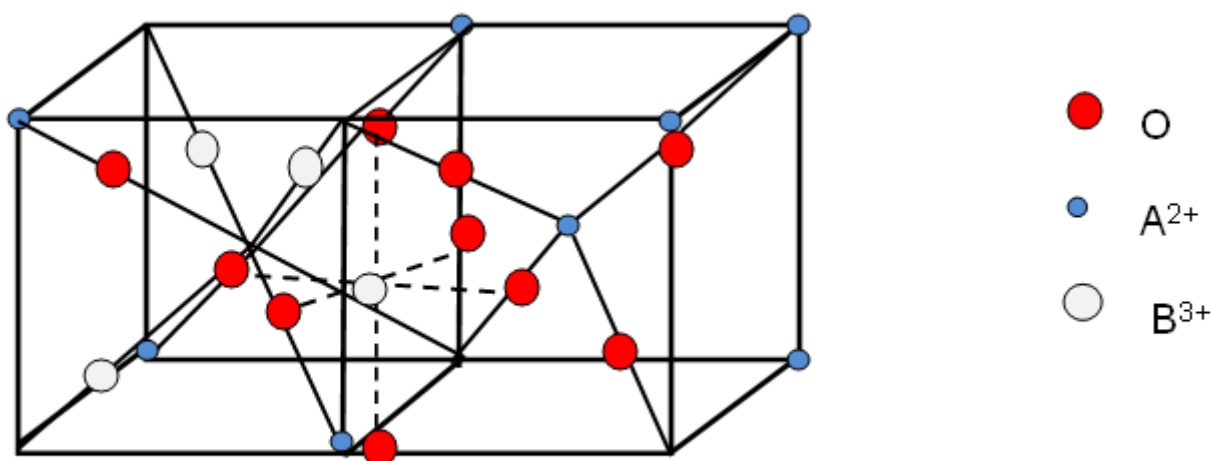
Мы изучили литературу и узнали много новой информации о шпинели (зависимость цвета кристаллов от состава, проверка состава продукта с помощью РФА и многое другое, о чем ниже расскажем). И нам стало интересно проверить всю информацию на практике. Мы решили синтезировать шпинели  $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$  и  $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$  и ринманову зелень.

## Литературный обзор

В древности шпинель относили к рубинам (тогда их называли карбункулами). Агрикола писал: «Если карбункул обнаруживает великолепный красный цвет и превосходный блеск, его называют шпинелью». Как самостоятельный минерал шпинель стали выделять только около 150 лет назад.



Главные месторождения шпинели расположены в Бирме, на острове Шри-Ланка, в Кампучии и в Таиланде. На острове Шри-Ланка добывают красивые фиолетовые и синие камни, а также шпинель черного цвета – плеонаст, или цейлонит, в Бирме, Кампучии и Таиланде – красную шпинель.



Твердый раствор, получением которого мы занимались, имеет структуру шпинельного типа. Поэтому целесообразно рассмотреть решетку минерала, называемого шпинелью. Шпинели – группа минералов класса сложных оксидов с общей формулой  $AB_2O_4$  (или  $A(A,B)O_4$ ), где А – Mg, Zn, Mn,  $Fe^{2+}$ , Co, Ni; В – Al,  $Fe^{3+}$ , Cr, Mn,  $V^{3+}$ . В зависимости от преобладания катиона В различают: алюмошпинели (шпинель  $MgAl_2O_4$ , герцинит  $FeAl_2O_4$ , галаксит  $(Mn, Fe) Al_2O_4$ , ганит  $ZnFe_2O_4$ ), хромшпинелиды, титаношпинели (ульвешпинель, магниальный аналог ульвешпинели  $MgTiO_4$  и др.) и другие.

В нашей работе в шпинели  $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$   $A^{2+}$  – это  $Zn^{2+}$ ,  $B^{3+} - Al^{3+}$  или  $Cr^{3+}$ , в шпинели  $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$   $A^{2+}$  – это  $Zn^{2+}$  или  $Co^{2+}$ , а  $B^{3+} - Al^{3+}$ .

Шпинели кристаллизуются в 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). 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.

# Экспериментальная часть

## 1. Получение прекурсоров

Для получения образцов нам потребовалось несколько видов шенитов и квасцов.

### 1.1. Синтез хромоаммонийных квасцов



Для получения использовались дихромат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , этиловый спирт  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В рассчитанном количестве воды (см. расчеты далее) растворяли дихромат аммония. К полученному раствору добавляли 96% раствор серной кислоты. Лили маленькими порциями по стеклянной палочке. Перед добавлением к раствору этилового спирта стакан раствором ставили в кристаллизатор с холодной водой, которую периодически меняли.

Спирт также добавляли маленькими порциями, происходило существенное увеличение температуры раствора (поэтому мы и ставили стакан в кристаллизатор, ведь реакция должна проходить при  $40^\circ\text{C}$ ). Постепенно раствор становился зеленым из-за большого количества в нем ионов хрома  $\text{Cr}^{3+}$ .

В ходе реакции ощущался запах уксусной кислоты, получившейся из-за окисления уксусного альдегида. Через некоторое время начали образовываться кристаллики на дне и стенках сосуда.

С помощью водоструйного насоса отфильтровали кристаллы, промыли их маточным раствором, небольшим количеством дистиллированной воды. После того, как мы промыли кристаллы, они оказались фиолетового цвета. Сушили их при комнатной температуре.

### ***Расчеты:***

$$\mu(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 478 \text{ г/моль};$$

$$\mu((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 252 \text{ г/моль};$$

$$\mu(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль};$$

$$\mu(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=46 \text{ г/моль};$$

$$\rho(\text{CH}_3\text{COH})=0,8 \text{ г/см}^3;$$

$$\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1,84\text{г/см}^3;$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}}((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=35,6 \text{ г при } t=20^\circ\text{C (на 120 мл H}_2\text{O)}$$

Конечного продукта требуется 30 г, рассчитаем необходимое количество исходных веществ:

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=7,9\text{г};$$

$$n(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})=0,062\text{моль};$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0,031\text{моль};$$

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=0,09\text{моль};$$

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=0,09\text{моль} \cdot 46 \text{ г/моль}=4,14\text{г};$$

$$V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=\frac{4,14\text{г}}{0,8\text{г/см}^3}=5,18\text{см}^3.$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4)=0,124\text{моль};$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4)=0,124\text{моль} \cdot 98\text{г/моль}=12,152\text{г};$$

$$\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1,84\text{г/см}^3;$$

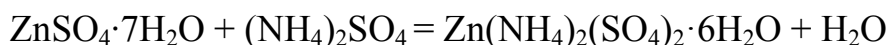
$$V(\text{H}_2\text{SO}_4)=6,6\text{см}^3;$$

$$n(\text{H}_2\text{O})=0,527\text{моль};$$

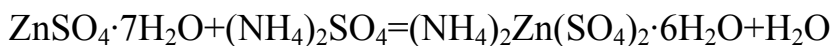
$$m(\text{H}_2\text{O})=0,527\text{моль} \cdot 18\text{г/моль}=9,486\text{г};$$

$$V(\text{H}_2\text{O})=9,486\text{г}.$$

## 1.2. Синтез цинкаммонийного шенита



Для получения использовались кристаллогидрат  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Приготовили горячий концентрированный раствор сульфата аммония, к нему прилили концентрированный раствор сульфата цинка при комнатной температуре. После сливания выпал большой слой кристаллогидрата белого цвета. (Приливали раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  к раствору  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). После этого продукт также отфильтровали на водоструйном насосе и оставили сушиться. После высыхания порошок стал очень красиво блестеть на свету.

**Расчеты:**

$$m(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 21,8\text{г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 10\text{г}$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 10 / (18 \cdot 2 + 32 + 64) = 0,076\text{моль}$$

Растворимость при 80°C (на 100 г H<sub>2</sub>O)

$$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \quad 94,1\text{г}$$

$$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \quad 66,7\text{г}$$

Рассчитаем объём воды, необходимой для приготовления горячих (при 80°C) растворов

А) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

$$10/94,1 = m/100 \quad (m - \text{масса воды})$$

$$m = 100 \cdot 10/94,1 = 10,627\text{г}$$

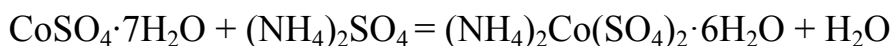
$$V = 10,627\text{г} / 1\text{г/мл} = 10,627\text{мл}$$

Б) ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O

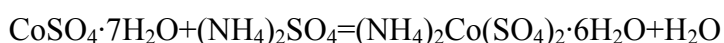
$$21,8/66,7 = m/100 \quad (m - \text{масса воды})$$

$$m = 100 \cdot 21,8/66,7 = 32,6\text{г}$$

$$V = 32,6\text{г} / 1\text{г/мл} = 32,6\text{мл}$$

**1.3. Синтез кобальтаммонийного шенита**

Для получения использовались кристаллогидрат CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Приготовили горячие растворы CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Прилили раствор (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> к раствору CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O. После охлаждения выпали кристаллы. Далее продукт был отфильтрован и оставлен сушиться. В результате получен порошок розоватого цвета с крупными красными кристаллами.

**Расчеты:**

$$m(\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 42,15\text{г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 20\text{г}$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 20 / (18 \cdot 2 + 32 + 64) = 0,15\text{моль}$$

Растворимость при 80°C (на 100 г H<sub>2</sub>O)

$$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \quad 94,1\text{г}$$



$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  61г

Рассчитаем объём воды, необходимой для приготовления горячих (при 80°C)

растворов

А)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

$$20/94,1 = m/100 \quad (\text{m- масса воды})$$

$$m = 100 \cdot 20/94,1 = 21,2\text{г}$$

$$V = 21,2\text{г}/1\text{г/мл} = 21,2\text{мл}$$

Б)  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

$$42,15/61 = m/100 \quad (\text{m- масса воды})$$

$$m = 100 \cdot 42,15/61 = 69,09\text{г}$$

$$V = 69,09\text{г}/1\text{г/мл} = 69,09\text{мл}$$

## 2. Синтез шпинелей $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$ и $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$

При синтезе шпинелей применялись два метода – химический и механический. В шпинели  $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$  образцы с  $x = 0,4 - 0,8$  были синтезированы с помощью спекания, остальные – с помощью метода гидрокарбонатного соосаждения, во второй шпинели образцы с  $x = 0,4 - 0,6$  были синтезированы с помощью спекания, с  $x = 0,7 - 0,8$  – с помощью гидрокарбонатного метода.

### 2.1. Метод гидрокарбонатного соосаждения



Количество прекурсоров бралось в рассчитанном количестве (см. расчеты ниже). Их смесь засыпалась в большой объем горячей воды (80–100°C). Для этого использовались литровые стаканы. Засыпать было необходимо при постоянном помешивании на магнитной мешалке. Растворение сопровождалось бурной реакцией с выделением газов и паров. Происходило помутнение раствора, так как выпадали различные нерастворимые соединения (гидрокарбонаты, гидроксиды, карбонаты)

металлов в осадок. После раствор отстаивался и охлаждался. После того, как раствор полностью отстаивался, верхний слой сливался.

Для удаления нитрат- и сульфат-анионов в раствор доливалась горячая дистиллированная вода в большом количестве. Раствор опять отстаивался до полного осаждения, верхний слой сливался. Процедура проводилась несколько раз. Перед каждым сливанием верхней части раствора бралась проба на наличие нитрат- и сульфат-анионов: часть раствора наливалась в пробирку, туда же добавлялся раствор нитрата бария. Соответственно, если получался белый осадок, раствор снова заливался горячей дистиллированной водой, процедура повторялась.

После этого раствор сливался через бумажный фильтр, вставленный в стеклянную воронку. Осадок, оставшийся на бумаге, высушивали, перетирали и прокаливали в печи.



## 2.2. Спекание

Рассчитанное количество прекурсоров (см. расчеты ниже) смешали и перетерли в фарфоровой ступке. Далее обжигали смесь на газовой горелке в фарфоровом тигле под вытяжкой. Выделялся белый дым (смесь газов  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_2$ ). Прокаливание происходит в собственной кристаллизационной воде, это приводит к образованию пузыря на поверхности расплава. Обжиг проводился до тех пор, пока не прекращал выделяться дым. Далее смесь перетиралась, пересыпалась в алундовый тигель и прокаливалась на

воздуходувной горелке (смесь раскалялась докрасна). После прокаливания смесь опять перетиралась и отжигалась в печи при  $t = 900^{\circ}\text{C}$  и  $t=1200^{\circ}\text{C}$ .



**Расчеты для синтеза шпинели  $\text{Zn}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ :**

$$n(\text{Zn}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4)=0,002 \text{ моль}$$

$$x=0,1$$

$$n(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})=0,002 \cdot 0,1 \cdot 2=0,0004 \text{ моль}$$

$$n(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})=0,002 \cdot 0,9 \cdot 2=0,0036 \text{ моль}$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=0,002 \text{ моль}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})=0,0004 \text{ моль} \cdot 478\text{г/моль}=0,1912\text{Г}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})=0,0036 \text{ моль} \cdot 453\text{г/моль}=1,6308\text{Г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=0,002 \text{ моль} \cdot 401\text{г/моль}=0,802\text{Г}$$

$$x=0,2$$

$$n(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})=0,002 \cdot 0,2 \cdot 2=0,0008 \text{ моль}$$

$$n(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})=0,002 \cdot 0,8 \cdot 2=0,0032 \text{ моль}$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=0,002 \text{ моль}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})=0,0008 \text{ моль} \cdot 478\text{г/моль}=0,3824\text{Г}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})=0,0032 \text{ моль} \cdot 453\text{г/моль}=1,4496\text{Г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=0,002 \text{ моль} \cdot 401\text{г/моль}=0,802\text{Г}$$

$$x=0,3$$

$$n(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})=0,002 \cdot 0,3 \cdot 2=0,0012 \text{ моль}$$

$$n(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})=0,002 \cdot 0,7 \cdot 2=0,0028 \text{ моль}$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=0,002 \text{ моль}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})=0,0012 \text{ моль} \cdot 478\text{г/моль}=0,5736\text{Г}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})=0,0028\text{моль} \cdot 453\text{г/моль}=1,2684\text{Г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=0,002 \text{ моль} \cdot 401\text{г/моль}=0,802\text{Г}$$

$$x=0,4$$

$$n(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})=0,002 \cdot 0,4 \cdot 2=0,0016 \text{ моль}$$



$$n(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 0,002 \cdot 0,2 \cdot 2 = 0,0008 \text{ моль}$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,002 \text{ моль}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 0,0032 \text{ моль} \cdot 478\text{г/моль} = 1,5296\text{г}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 0,0008 \text{ моль} \cdot 453\text{г/моль} = 0,3624\text{г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,002 \text{ моль} \cdot 401\text{г/моль} = 0,802\text{г}$$

**Для метода гидрокарбонатного соосаждения:**



$$n(\text{NaHCO}_3) = 3 \cdot n(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) + 3 \cdot n(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) + 2 \cdot n((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$$

Во всех случаях

$$m(\text{NaHCO}_3) = 0,016 \text{ моль} \cdot 84\text{г/моль} = 1,344\text{г}$$

**Расчеты для синтеза шпинели  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ :**

$$n(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4) = 0,002 \text{ моль}$$

$$x = 0,5$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,002 \cdot 0,5 = 0,001 \text{ моль}$$

$$n(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 0,002 \cdot 2 = 0,004 \text{ моль}$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,002 \cdot 0,5 = 0,001 \text{ моль}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,001 \text{ моль} \cdot 395\text{г/моль} = 0,395\text{г}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 0,004 \text{ моль} \cdot 453\text{г/моль} = 1,812\text{г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,001 \text{ моль} \cdot 401\text{г/моль} = 0,401\text{г}$$

$$x = 0,6$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,002 \cdot 0,6 = 0,0012 \text{ моль}$$

$$n(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 0,002 \cdot 2 = 0,004 \text{ моль}$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,002 \cdot 0,4 = 0,0008 \text{ моль}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,0012 \text{ моль} \cdot 395\text{г/моль} = 0,474\text{г}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 0,004 \text{ моль} \cdot 453\text{г/моль} = 1,812\text{г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,0008 \text{ моль} \cdot 401\text{г/моль} = 0,3208\text{г}$$

$$x = 0,7$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,002 \cdot 0,7 = 0,0014 \text{ моль}$$

$$n(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 0,002 \cdot 2 = 0,004 \text{ моль}$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,002 \cdot 0,3 = 0,0006 \text{ моль}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,0014 \text{ моль} \cdot 395\text{г/моль} = 0,553\text{г}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 0,004 \text{ моль} \cdot 453 \text{ г/моль} = 1,812 \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,0006 \text{ моль} \cdot 401 \text{ г/моль} = 0,2406 \text{ г}$$

$$x = 0,8$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,002 \cdot 0,8 = 0,0016 \text{ моль}$$

$$n(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 0,002 \cdot 2 = 0,004 \text{ моль}$$

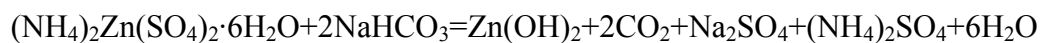
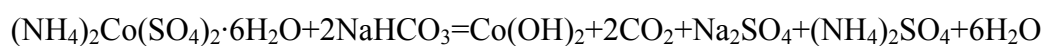
$$n((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,002 \cdot 0,2 = 0,0004 \text{ моль}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,0016 \text{ моль} \cdot 395 \text{ г/моль} = 0,632 \text{ г}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 0,004 \text{ моль} \cdot 453 \text{ г/моль} = 1,812 \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,0004 \text{ моль} \cdot 401 \text{ г/моль} = 0,1604 \text{ г}$$

***Осаждение гидрокарбонатным методом.***

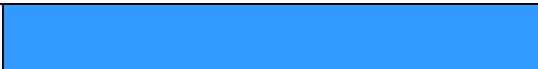




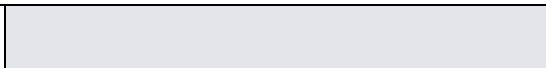








$$n(\text{NaHCO}_3) = 3 \cdot n(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) + 2 \cdot n((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) + 2 \cdot n((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$$

Во всех случаях

$$m(\text{NaHCO}_3) = 0,016 \text{ моль} \cdot 84 \text{ г/моль} = 1,344 \text{ г}$$

В результате мы получили образцы шпинелей следующих цветов:

$Zn_{0,5}Co_{0,5}Al_2O_4$	
$Zn_{0,4}Co_{0,6}Al_2O_4$	
$Zn_{0,3}Co_{0,7}Al_2O_4$	
$Zn_{0,2}Co_{0,8}Al_2O_4$	

$Zn(Al_{0,9}Cr_{0,1})_2O_4$	
$Zn(Al_{0,8}Cr_{0,2})_2O_4$	
$Zn(Al_{0,7}Cr_{0,3})_2O_4$	
$Zn(Al_{0,6}Cr_{0,4})_2O_4$	
$Zn(Al_{0,55}Cr_{0,45})_2O_4$	
$Zn(Al_{0,5}Cr_{0,5})_2O_4$	
$Zn(Al_{0,4}Cr_{0,6})_2O_4$	
$Zn(Al_{0,3}Cr_{0,7})_2O_4$	
$Zn(Al_{0,2}Cr_{0,8})_2O_4$	



### 3. Синтез ринмановой зелени. Соосаждение оксалатов.

Данный метод заключается в получении малорастворимых оксалатов кобальта и цинка с последующим прокаливанием (для того, чтобы удалить СО и СО<sub>2</sub>), при этом образуется оксид состава (Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Были приготовлены следующие растворы: смесь цинкаммонийных и кобальтаммонийных шенитов, растворенных в кипящей дистиллированной воде, раствор оксалата аммония. Растворы смешали и охладили. После выпадения осадка смесь отфильтровали с помощью водоструйного насоса и высушили. Потом смесь перетерли в фарфоровой ступке, прокалили на газовой горелке и отожгли в печи.

#### **Расчеты:**

$$m(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O})=0,2\text{г}$$

$$x=0,01 \quad \text{Zn}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}$$

$$M(\text{Zn}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O})=65 \cdot 0,99 + 59 \cdot 0,01 + 16 = 80,94\text{г/моль}$$

$$n(\text{Zn}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O})=0,2\text{г}/80,94\text{г/моль}=0,00247\text{моль}$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=0,00247 \cdot 0,01=0,0000247 \text{ моль}$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=0,00247 \cdot 0,99=0,0024453\text{моль}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=0,0000247 \text{ моль} \cdot 395\text{г/моль}=0,00976\text{г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=0,0024453\text{моль} \cdot 401\text{г/моль}=0,98\text{г}$$

$$x=0,02 \quad \text{Zn}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}$$

$$M(\text{Zn}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O})=65 \cdot 0,98 + 59 \cdot 0,02 + 16 = 80,88\text{г/моль}$$

$$n(\text{Zn}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O})=0,2\text{г}/80,88\text{г/моль}=0,002473\text{моль}$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=0,002473 \cdot 0,02=0,00004946 \text{ моль}$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=0,002473 \cdot 0,98=0,00242354\text{моль}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=0,00004946 \text{ моль} \cdot 395\text{г/моль}=0,0195\text{г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=0,00242354\text{моль} \cdot 401\text{г/моль}=0,976\text{г}$$

$$x=0,03 \quad \text{Zn}_{0,97}\text{Co}_{0,03}\text{O}$$

$$M(\text{Zn}_{0,97}\text{Co}_{0,03}\text{O})=65 \cdot 0,97 + 59 \cdot 0,03 + 16 = 80,82\text{г/моль}$$

$$n(\text{Zn}_{0,97}\text{Co}_{0,03}\text{O})=0,2\text{г}/80,82\text{г/моль}=0,002475\text{моль}$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=0,002475 \cdot 0,03=0,00007425 \text{ моль}$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=0,002475 \cdot 0,97=0,0024\text{моль}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=0,00007425 \text{ моль} \cdot 395\text{г/моль}=0,0286\text{г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,0024 \text{ моль} \cdot 401 \text{ г/моль} = 0,963 \text{ г}$$

$$x = 0,04 \quad \text{Zn}_{0,96}\text{Co}_{0,04}\text{O}$$

$$M(\text{Zn}_{0,96}\text{Co}_{0,04}\text{O}) = 65 \cdot 0,96 + 59 \cdot 0,04 + 16 = 80,76 \text{ г/моль}$$

$$n(\text{Zn}_{0,96}\text{Co}_{0,04}\text{O}) = 0,2 \text{ г} / 80,76 \text{ г/моль} = 0,002476 \text{ моль}$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,002476 \cdot 0,04 = 0,00009904 \text{ моль}$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,002476 \cdot 0,96 = 0,00237696 \text{ моль}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,00009904 \text{ моль} \cdot 395 \text{ г/моль} = 0,0391 \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,002437696 \text{ моль} \cdot 401 \text{ г/моль} = 0,953 \text{ г}$$

$$x = 0,5 \quad \text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}$$

$$M(\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}) = 65 \cdot 0,5 + 59 \cdot 0,5 + 16 = 62 \text{ г/моль}$$

$$n(\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}) = 0,2 \text{ г} / 62 \text{ г/моль} = 0,003225 \text{ моль}$$

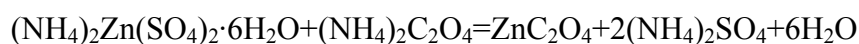
$$n((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,003225 \cdot 0,5 = 0,0016125 \text{ моль}$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,003225 \cdot 0,5 = 0,0016125 \text{ моль}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,0016125 \text{ моль} \cdot 395 \text{ г/моль} = 0,637 \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,0016125 \text{ моль} \cdot 401 \text{ г/моль} = 0,652 \text{ г}$$

**Метод оксалатного осаждения.**



$$n((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = n((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) + n((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$$

$$x = 0,01$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,00247 \text{ моль}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,00247 \text{ моль} \cdot 124 \text{ г/моль} = 0,30 \text{ г}$$

$$x = 0,02$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,002473 \text{ моль}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,002473 \text{ моль} \cdot 124 \text{ г/моль} = 0,3066 \text{ г}$$

$$x = 0,03$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,002475 \text{ моль}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,002475 \text{ моль} \cdot 124 \text{ г/моль} = 0,3069 \text{ г}$$

$$x = 0,04$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,002476 \text{ моль}$$






$$m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,002476 \text{ моль} \cdot 124 \text{ г/моль} = 0,3070 \text{ г}$$

$$x = 0,5$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,003225 \text{ моль}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,003225 \text{ моль} \cdot 124 \text{ г/моль} = 0,3999 \text{ г}$$

В результате мы получили образцы следующих цветов:

$Zn_{0,99}Co_{0,01}O$	
$Zn_{0,98}Co_{0,02}O$	
$Zn_{0,97}Co_{0,03}O$	
$Zn_{0,96}Co_{0,04}O$	
$Zn_{0,5}Co_{0,5}O$	

## Рентгенофазовый анализ (РФА)

Согласно рентгеновской дифракции все полученные образцы представляют собой шпинели состава  $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$  в которых некоторые катионы  $Al^{3+}$  замещают катионы  $Cr^{3+}$ . При увеличении содержания  $Cr^{3+}$  пики на графике зависимости интенсивности от двойного угла отражения смещаются влево (на рисунке 1 график приведён для  $x=0,1$  и  $x=0,8$ ).

Нами была проведена математическая обработка рентгенограмм с помощью программы WinXPOW и уточнены параметры кристаллических решёток (на рисунке 2 показана рентгенограмма образца  $x=0,45$  после математической обработки). Данные о параметрах кристаллических решёток разных образцов приведены на рисунке 3. Параметр ячейки линейно зависит от содержания  $Cr^{3+}$ . Это связано с тем, что радиус  $Cr^{3+}$  больше, чем радиус  $Al^{3+}$  и свидетельствует о том, что катионы  $Cr^{3+}$  действительно замещают катионы  $Al^{3+}$ .

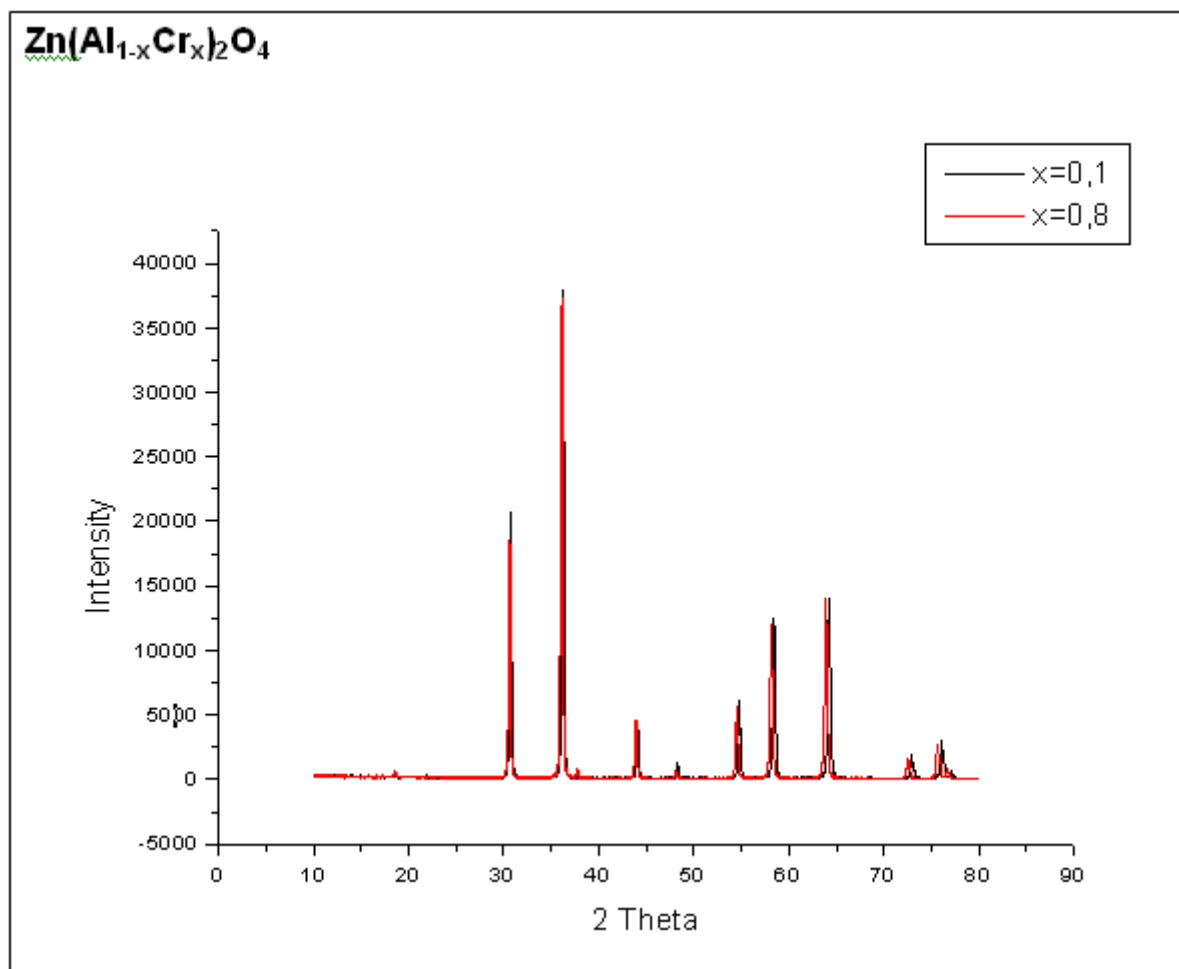


Рисунок 1

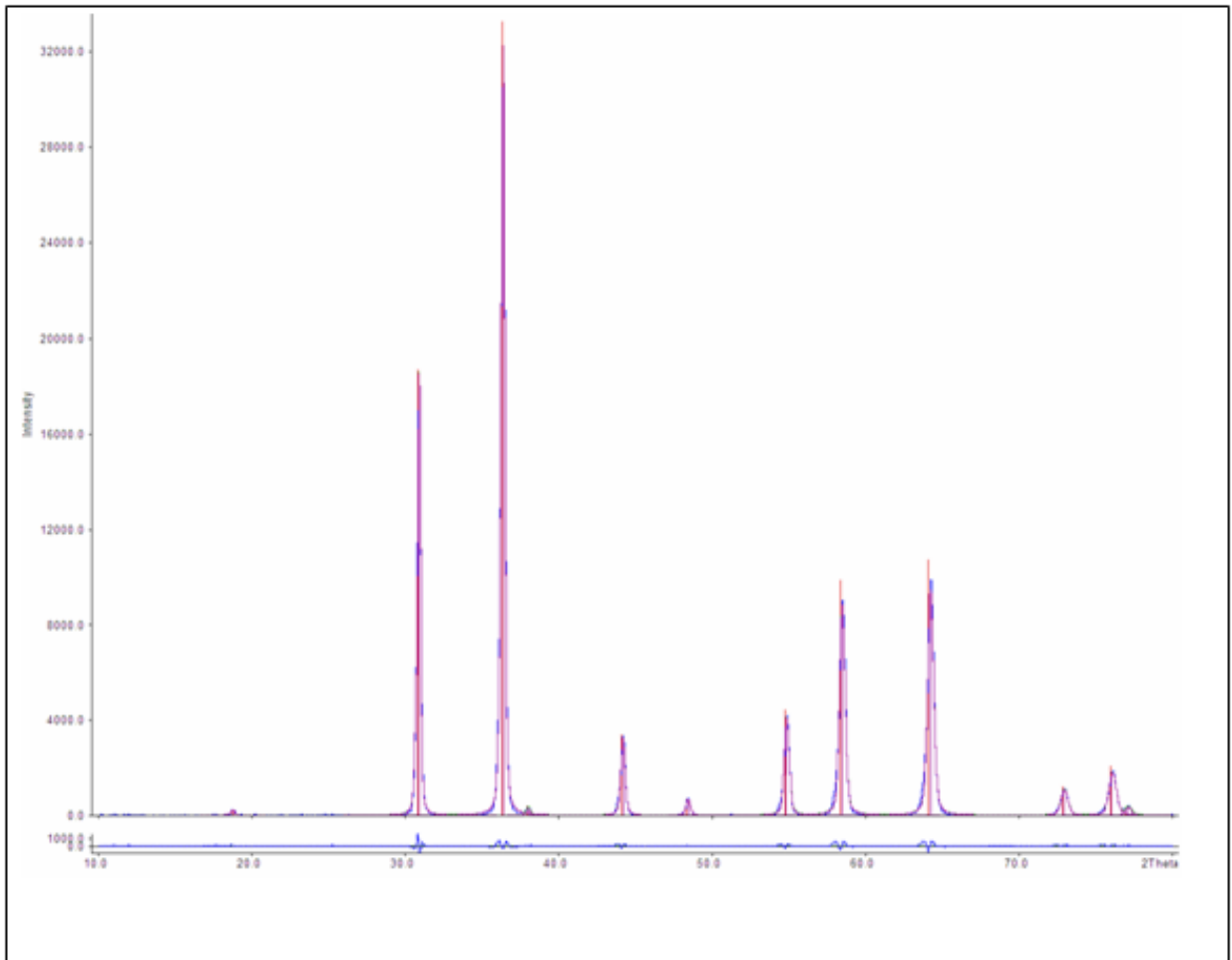


Рисунок 2

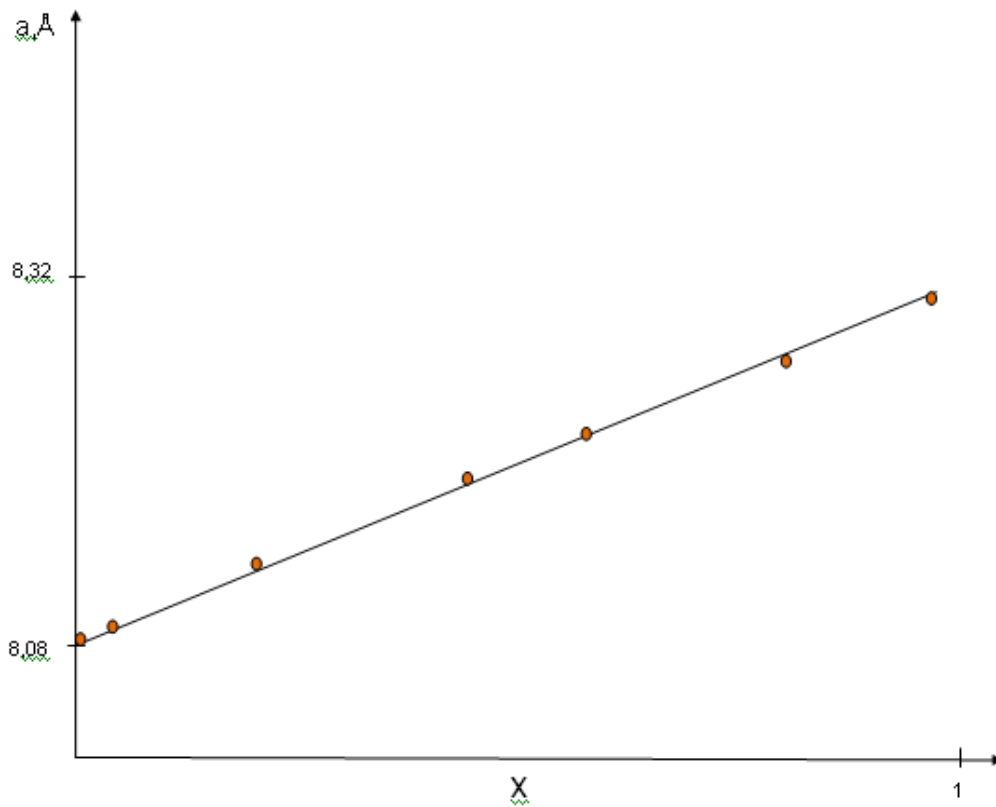


Рисунок 3

## ***Благодарности***

Выражаем благодарность нашим преподавателям Жирову Александру Ивановичу, Гаршеву Алексею Викторовичу, Брылеву Олегу Александровичу, Колесник Ирине Валерьевне, а также всем сотрудникам практикума, которые оказывали нам помощь и давали ценные советы. Отдельное спасибо Гаршеву Алексею Викторовичу. за съемку рентгенофазового анализа.

## ***Несколько слов первокурсникам...***

Когда мы первый раз вошли в практикум, мы плохо представляли себе, что мы будем делать, и чем это все закончится. Но очень скоро все разъяснилось, стало очень интересно. Вам все это еще предстоит... Постарайтесь успеть как можно больше, не бойтесь задавать преподавателям вопросы, аккуратно ведите лабораторный журнал, отмечайте в нем весь ход работы, не откладывайте на последний момент написание отчета. Желаем удачи!

## **Список использованной литературы**

- 1) Справочник химика. Т. 3. М.: Химия, 1965.
- 2) Практикум по неорганической химии: Учебное пособие для студентов высших учебных заведений/ В.А. Алешин, К.М. Дунаева, А.И. Жиров и др., Под ред. Ю.Д.Третьякова – М.: Издательский центр «Академия», 2004.
- 3) Вест А. Химия твердого тела. Ч. 1,2. — М.: Мир, 1988.
- 4) Общая и неорганическая химия/Н.С.Ахметов – М., Издательство «Высшая школа», 2003.
- 5) Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. Учебник для вузов. Перевод с англ. – М.: Химия, 1987.