



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

*Отчет по десятидневному практикуму*

**Синтез и исследование шпинелей состава  $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$   
 $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$  и ринмановой зелени.**

Выполнили:

Студентки 1 курса ФНМ МГУ

Синенко Ирина

Трибунская Полина

Руководители:

Жиров А. И.

Брылёв О. А.

Григорьева А. В.

Трусов Л. А.

Москва, 2013 год

## *Содержание.*

1. Введение
  1. Цели работы.
  2. Обзор литературы и историческая справка.
  3. План работы.
2. Экспериментальная часть работы.
  1. Синтез прекурсоров.
  2. Синтез шпинелей со структурой  $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ .
  3. Синтез шпинелей со структурой  $\text{ZnAl}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$ .
  4. Синтез ринмановой зелени.
3. Результаты и выводы.
4. Благодарности.
5. Потери и приобретения.
6. Использованная литература.

## ***Введение.***

### **Цели и задачи**

1. Научиться работать с оборудованием и реактивами
2. Научиться работать в команде
3. Освоить методы синтеза твердых растворов
4. Исследовать полученные вещества с помощью РФА, научиться обрабатывать данные.
5. Ознакомиться с методикой синтеза, найти необходимые справочные данные.

### **План работы**

1. Синтезировать необходимые прекурсоры.
2. Синтезировать шпинели и ринманову зелень.
3. Исследовать полученные соединения методом РФА.
4. Обработать данные, подвести итоги работы.

## Литературный обзор.

*Шпинели* (шпинелиды) – минералы общей формулой  $XY_2O_4$  или  $X(X,Y)O_4$ , где X — Mg, Zn, Mn, Fe, Ni, Co; Y — Al, Mn, Fe, Ti, V, Cr. В пределах каждого изоморфного ряда смешимость полная, а между членами различных рядов — ограниченная.

*Квасцы* – двойные сульфаты трехвалентных металлов с общей формулой  $RMe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , где R —  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Tl^+$ , или  $NH_4^+$ ; Me —  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$  и др. Форма кристалла — октаэдр.

*Шениты* – двойные сульфаты двухвалентных металлов вида  $RMe_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , где R —  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Tl^+$ , или  $NH_4^+$ ; Me —  $Mg^{2+}$ ,  $V^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ . Кристаллическая система — моноклинная призма.

*Твёрдые растворы* – фазы переменного состава, в которых атомы различных элементов расположены в общей кристаллической решётке. Способность образовывать твёрдые растворы свойственна всем кристаллическим твёрдым телам. В большинстве случаев она ограничена достаточно узкими пределами концентраций.



Шпинель получила свое название предположительно от латинского слова *spinelle* или *spina*, что означает маленький шип. По другим предположениям название шпинель происходит от греческого слова «спинос» — искра. На Руси шпинель часто называли «лалом». Предположительно в середине IX века на территории России на Памире была гора Лал, где добывался камень, отсюда и появилось такое название шпинели. Название «лал» также связывали с красивой красной разновидностью камня.

Шпинель — минерал подкласса сложных окислов — один из самых удивительных и великолепных минералов на Земле. Так корону императрицы Екатерины II венчает шпинель весом в 400 карат, а королеве Виктории был подарен камень весом в 352 карата. В очень большом количестве самых престижных музеев мира (музей истории Нью-Йорка, Лувр, Британский музей естественной истории, коллекция Смитсоновского института) хранятся минералы — представители этого класса, что говорит о большой ценности этого минерала. В Европе шпинель известна с начала 13 века. Знаменитый итальянский путешественник Марко Поло, посетив высокогорные копи Балас на Памире, собирал там розовую бадахшанскую шпинель, которая по своим размерам, как правило, превосходит рубины.



Что интересно, по некоторым данным шпинель была найдена и на Луне, где в одном из бассейнов было обнаружено это пятно, спектр которого недвусмысленно говорит о присутствии больших количеств шпинели, богатой магнием.

Шпинели образуют большой класс соединений, чьи кристаллические структуры родственны минералу  $MgAl_2O_4$ , который также называют классической или благородной шпинелью. Общая формула -  $XY_2O_4$ . Элементарная ячейка кристалла состоит из восьми октантов, в которых чередуются тетраэдры  $XO_4$  и  $Y_4O_4$ . Атомы кислорода образуют кубическую гранецентрированную решётку. Атомы X занимают тетраэдрические позиции, Y – октаэдрические.

В качестве примера рассмотрим кристаллическую решётку  $MgAl_2O_4$ . 32 атома кислорода при плотнейшей шаровой упаковке образуют 32 тетраэдрические и 64 октаэдрические пустоты. Восемь первых в свободном порядке заполняются атомами магния, 16 октаэдров свободно заполняются атомами алюминия. Не все соединения подобного типа обладают нормальной структурой, в которой атомы X занимают тетраэдрические позиции, а Y – октаэдрические. Вместо этого они образуют структуру обращённой шпинели, в которой половина атомов Y занимает тетраэдры, а вторая половина вместе с атомами X распределены по октаэдрам. Причём заселённость октаэдрических позиций может быть случайной или упорядоченной. Подобные шпинели называются обращёнными. Рассматриваемые в нашей работе шпинели представляют собой бесцветную матрицу, в которую вводятся добавки окрашенных ионов, так называемые *хромофоры* (источники окраски). Окраска твёрдых растворов зависит от содержания и типа элемента-хромофора (обуславливающего окраску – Ni, Cr), т.е. от состава вещества. Изменяя состав, можно регулировать окраску материала. Следует отметить, что не всегда шпинели образуют друг с другом твердые растворы в любых соотношениях, и при некоторых составах вместо них могут получаться смеси совсем других оксидов.

В зависимости от преобладания катиона Y различают:

- алюмошпинели (шпинель  $MgAl_2O_4$ , герцинит  $FeAl_2O_4$ , галаксит  $(Mn, Fe) Al_2O_4$ , ганит  $ZnFe_2O_4$ );
- феррошпинели (магнезиоферрит  $MgAl_2O_4$ , магнетит, яковсит  $MnFe_2O_4$ , франклинит  $ZnFe_2O_4$ , треворит);
- хромшпинелиды;
- титаношпинели (ульвешпинель, магнезиальный аналог ульвешпинели  $MgTiO_4$  и др.);
- ванадиошпинели (кульсонит  $FeV_2O_4$ ).

В пределах каждого изоморфного ряда смесимость минералов полная, а между членами различных рядов — ограниченная. Кристаллизуются в кубической системе, образуя в основном октаэдрические кристаллы.

По характеру распределения катионов в занятых тетраэдрических и октаэдрических позициях структуры выделяют:

- нормальные (8 тетраэдров занято катионами  $X^{2+}$ , 16 октаэдров — катионами  $Y^{3+}$ );
- обращенные (8 тетраэдров занято  $Y^{3+}$ , 16 октаэдров — 8  $Y^{3+}$  и 8  $X^{2+}$ , причём катионы  $Y^{3+}$  и  $X^{2+}$  в октаэдрических пустотах могут распределяться как статистически, так и упорядоченно);

- промежуточные шпинели.

### **Общие свойства**

Для всех минералов характерны высокая твердость (5-8 по минералогической шкале твёрдости Мооса), отсутствие спайности, химическая и термическая устойчивость.

Шпинели — основные носители магнитных свойств горных пород. Плотность, отражательная способность, твёрдость, параметр элементарной ячейки, магнитные и электрические свойства существенно зависят от состава и характера распределения катионов и заметно колеблются в пределах каждой группы. Для всех шпинелей характерны высокотемпературные условия образования, а в поверхностных условиях они устойчивы к выветриванию и сохраняются в россыпях.

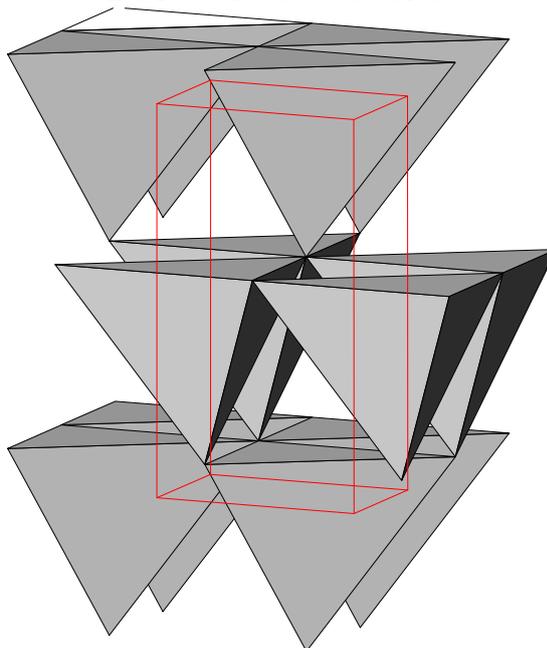
Многие шпинели — важные руды хрома, железа, марганца, титана, цинка; применяются при производстве керамики, огнеупоров, термоустойчивых красок.

### **Разновидности**

Среди очень разнообразных разновидностей шпинели различают:

- *Плеонаст, или обыкновенная шпинель* — шпинель с большим содержанием железа, тёмно-бурого, чёрного или тёмно-зелёного цвета. Встречается часто, иногда в очень больших кристаллах.
- *Благородная шпинель* — прозрачные кристаллы шпинели, окрашенные в красивые цвета (если густой красный — то называют рубиновая шпинель, если розовый — рубин-балэ) так же благородной шпинелью можно назвать синюю шпинель, шпинель с александритовым эффектом (при дневном свете она синяя, при свете лампы накаливания пурпурно-фиолетовая), а также голубую и зеленую шпинель.
- *Пикотит* — хромовая шпинель чёрного цвета. Часть алюминия замещена хромом.
- *Ганит* — цинковая шпинель, магний замещён железом и (или) цинком.

## Ринманова зелень



Ринманова зелень представляет собой твердый раствор оксида кобальта  $\text{CoO}$  в оксиде цинка.

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

Кристаллическая решетка ринмановой зелени имеет структуру типа гексагональной решетки вюрцита (модификация сульфида цинка  $\text{ZnS}$  с тетрагональным окружением атомов цинка), в которой часть атомов цинка замещена атомами кобальта.



## Экспериментальная часть.

### Синтез прекурсоров:

#### 1) Синтез цинк-аммонийного шенита $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Для получения искомого шенита были приготовлены насыщенные растворы  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при  $90^\circ\text{C}$ . Потом раствор сульфата цинка приливался к раствору сульфата аммония. Затем получившийся раствор солей был поставили в кристаллизатор с холодной водой, постоянно перемешивая его стеклянной палочкой. Через некоторое время выпала белый осадок, который был отфильтрован в воронке со стеклянным фильтрующим дном, при помощи водоструйного насоса и промыт небольшим количеством воды. Затем осадок сушился в течение нескольких дней.

*Уравнение реакции:*



Расчётные данные:

$$m(\text{ZnSO}_4) = 5,3 \text{ г}$$

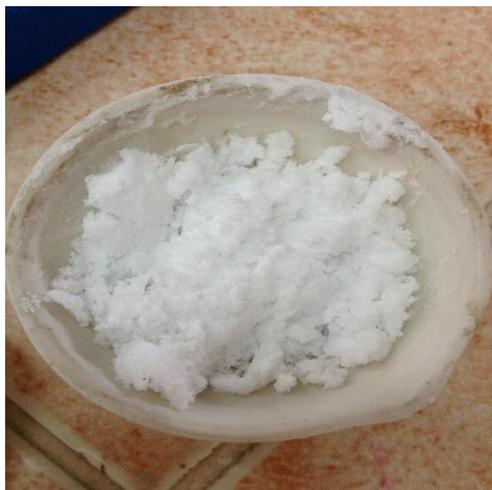
$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 4,3 \text{ г}$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 36,9 \text{ мл}$$

Теоретическая масса шенита равна:  $m = 13,06 \text{ г}$

Масса продукта составила  $12,04 \text{ г}$

Следовательно, выход продукта составил  $92\%$ .



2) Синтез кобальт-аммонийного шенита  $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Кобальт-аммонийный шенит был получен по аналогичной методике. В конце получился порошок розового цвета.

Уравнение реакции:



Расчётные данные:

$$m(\text{CoSO}_4) = 2,32 \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 2,02 \text{ г}$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 6,2 \text{ мл}$$

Теоретическая масса шенита равна:  $m = 6,01 \text{ г}$

Масса продукта составила 5,35 г

Следовательно, выход продукта составил 89%.



### 3) Синтез хромаммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Данный синтез очень экзотермичен и в его процессе выделяется ацетальдегид, поэтому реакция проводилась под тягой и в кристаллизаторе с холодной водой. В начале при комнатной температуре был приготовлен раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Получился оранжевый раствор (соль до конца не растворилась). Затем в раствор добавлялась серная кислота, при этом раствор стал оранжево-красным, а стакан сильно нагрелся. Далее раствор охлаждался в кристаллизаторе при постоянном перемешивании. Когда раствор полностью остыл, мы поменяли воду в кристаллизаторе. Далее по каплям прикапывали этиловый спирт, при этом постоянно помешивая раствор в кристаллизаторе. Чтобы увеличить выход реакции, кислота и спирт брались нами в избытке. В ходе реакции ощущался запах ацетальдегида (прелых яблок). Также раствор приобрёл тёмно-зелёную окраску. Затем раствор был оставлен на неделю, для того чтобы выпало больше осадка. После раствор профильтровали через воронку со стеклянным дном, с помощью водоструйного насоса, а также осадок промыли водой и спиртом. В итоге получились кристаллы искомого квасцов светло-фиолетового цвета.

*Уравнение реакции:*



Расчёты:

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 26,8 \text{ г}$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 30 \text{ мл}$$

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 46,6 \text{ мл (с учетом двойного избытка)}$$

$$V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 48 \text{ мл (с учетом двойного избытка)}$$

$$\Rightarrow m(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 101,14 \text{ г (теоретический результат)}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 33,24 \text{ г}$$

Следовательно, выход реакции составил 32,8%. Такой низкий выход обусловлен неполной кристаллизацией из раствора и потерей при промывании.



Раствор после добавления серной кислоты

Квасцы

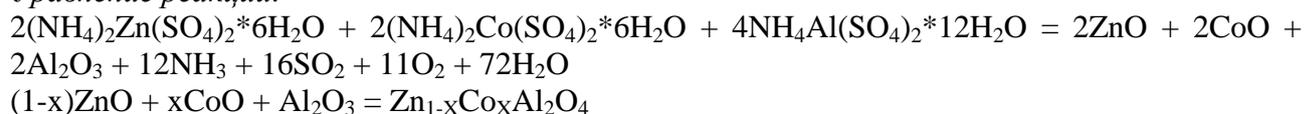
## Синтезы шпинелей

### 1) Синтез $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$

Данный синтез проводился при помощи сульфатного метода. Образцы  $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  и  $NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  насыпались в ступку и перетирались. Затем пересыпались в фарфоровый тигель и прокаливались на огне под вытяжкой. Во время прокаливания наблюдалось образование воздушного пузыря и обильное выделение газов. Также происходило изменение цвета со светло-розового на сиреневый.

Этот процесс продолжался до прекращения выделения газов. Потом, после остывания остатка, он снова перетирался в ступке, и снова прокаливался на огне. После третьего прокаливания образец перетирался, пересыпался в алундовый тигль и ставился в печь на  $900^0C$ . Для сравнения были приготовлены 5 образцов шпинели с разным содержанием Zn и Co.

*Уравнение реакции:*

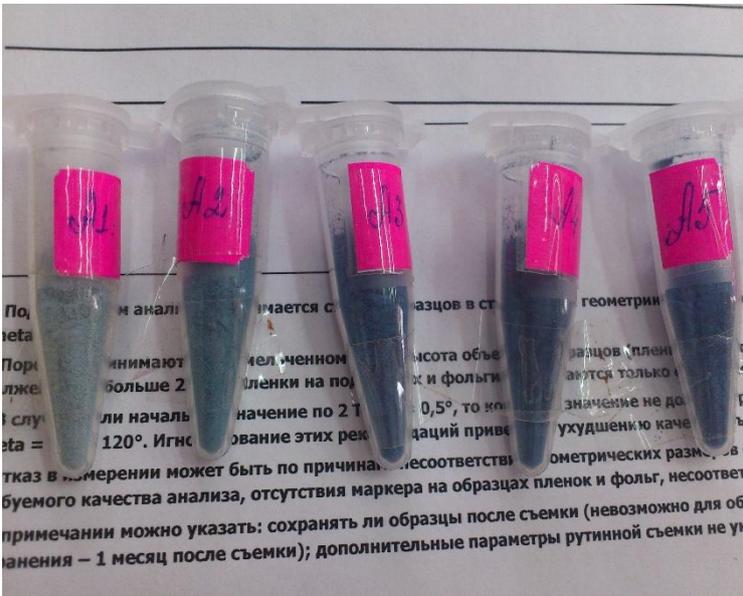


*Таблица исходных вещества (брались на 0,4 г конечного продукта)*

X	$(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
0,1	0,81	0,09	1,99
0,3	0,61	0,26	1,99
0,5	0,45	0,45	1,99
0,7	0,26	0,61	1,99
0,9	0,09	0,81	1,99

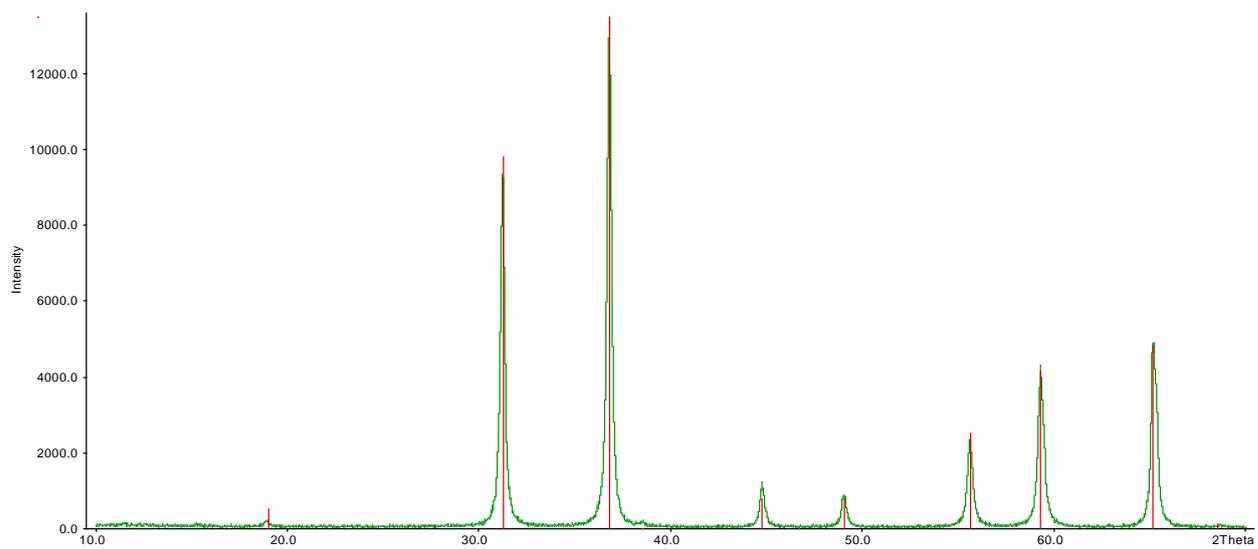
*Таблица результатов*

X	$Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$	Выход
0,1	0,35	87%
0,3	0,32	80%
0,5	0,3	75%
0,7	0,33	82,5%
0,9	0,31	77,5%

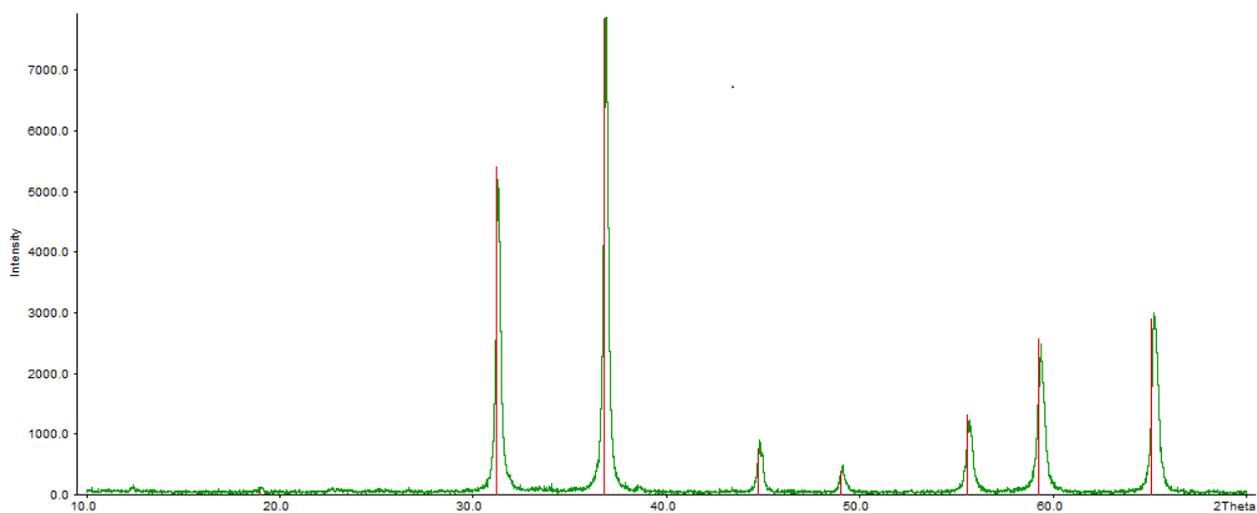


Готовые образцы для  $x$  от 0,1 до 0,9

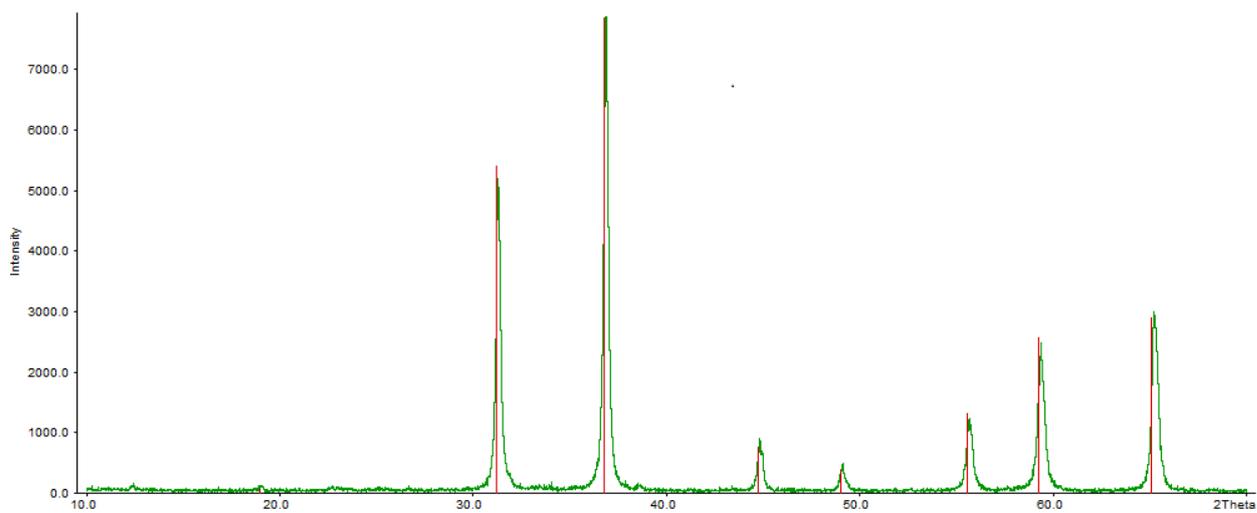
Результаты РФА



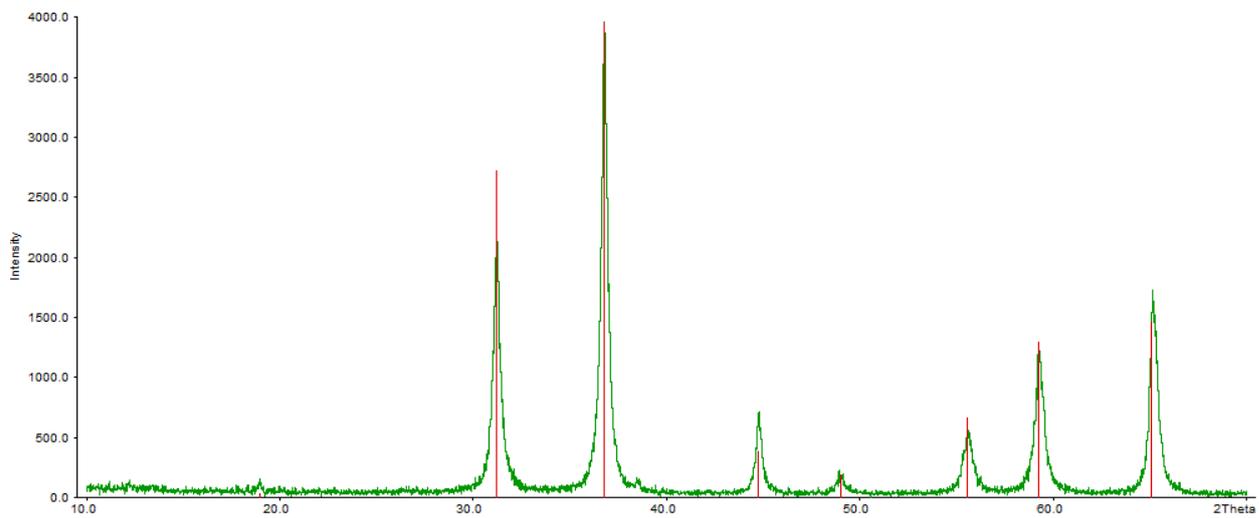
Zn<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (79-2205)



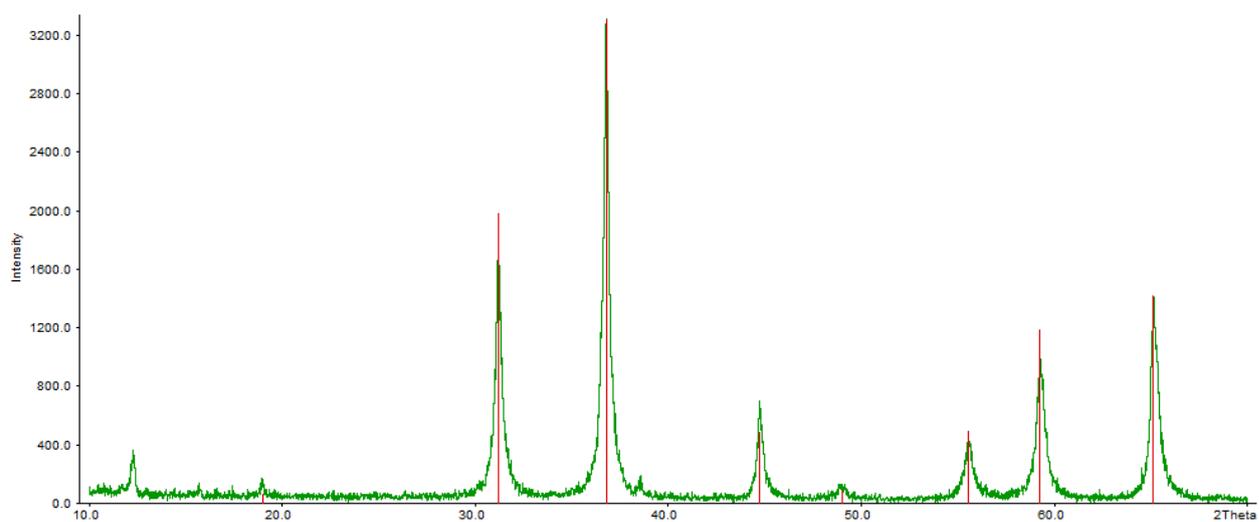
Zn<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (80-74)



Zn<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (80-75)



$Zn_{0.3}Co_{0.7}Al_2O_4$  (80-75)



$Zn_{0.1}Co_{0.9}Al_2O_4$  (70-735)

## 2) Синтез $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$

Такая шпинель была получена тем же методом что и предыдущая, но перед обжигом в печи каждый образец был разделён пополам. Первая половина была поставлена на  $900^{\circ}C$ , а вторая – на  $1200^{\circ}C$ .

Уравнения реакций:

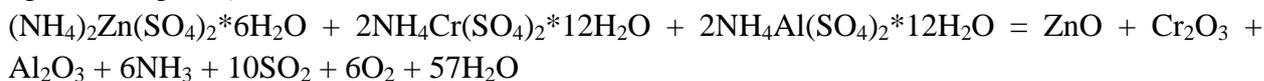


Таблица исходных вещества (брались на 0,4 г конечного продукта)

X	$(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
0,1	0,4	0,19	1,63
0,3	0,4	0,57	1,27
0,5	0,4	0,94	0,91
0,7	0,4	1,34	0,54
0,9	0,4	1,72	0,18

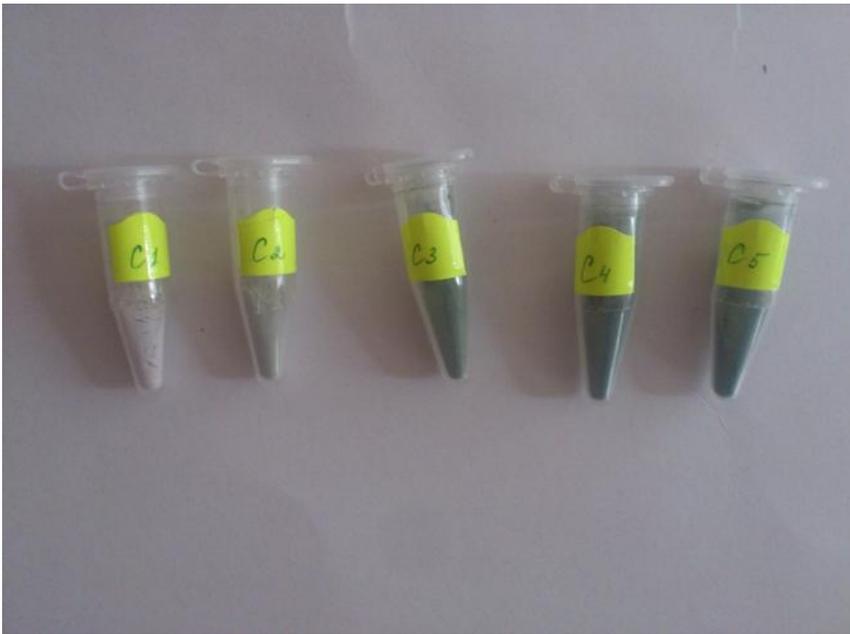
Таблица результатов ( $900^{\circ}C$ )

X	$Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$	Выход
0,1	0,13	65%
0,3	0,16	80%
0,5	0,16	80%
0,7	0,18	90%
0,9	0,18	90%

Таблица результатов ( $1200^{\circ}C$ )

X	$Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$	Выход
0,1	0,16	80%
0,3	0,17	85%
0,5	0,18	90%
0,7	0,19	95%
0,9	0,19	95%





Готовые образцы для  $x$  от 0,1 до 0,9, отжиг при  $900^{\circ}\text{C}$



Готовые образцы для  $x$  от 0,1 до 0,9, отжиг при  $1200^{\circ}\text{C}$

## Синтез ринмановой зелени

Ринманова зелень была получена методом оксалатного соосаждения. Сначала были приготовлены горячие растворы шенитов и оксалата аммония. Затем растворы шенитов приливались к оксалату аммония. В случае цинк-аммонийного шенита выпадал белый осадок, а в случае кобальт-аммонийного – розовый. Осадки профильтровывались в воронке со стеклянным дном и промывались водой и спиртом. Полученные оксалаты Zn и Co оставлялись на несколько дней для просыхания.

Затем смешивались в пропорции эти порошки, перетирались в ступке, прокаливались на газовой горелке под тягой. В конце каждый образец пересыпался в алундовый тигль и ставился в печь на 900<sup>0</sup>С.

*Уравнения реакций:*



Расчётные данные:

Масса  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – 1.86 г

Масса воды – 31 г

Масса  $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – 5.25 г

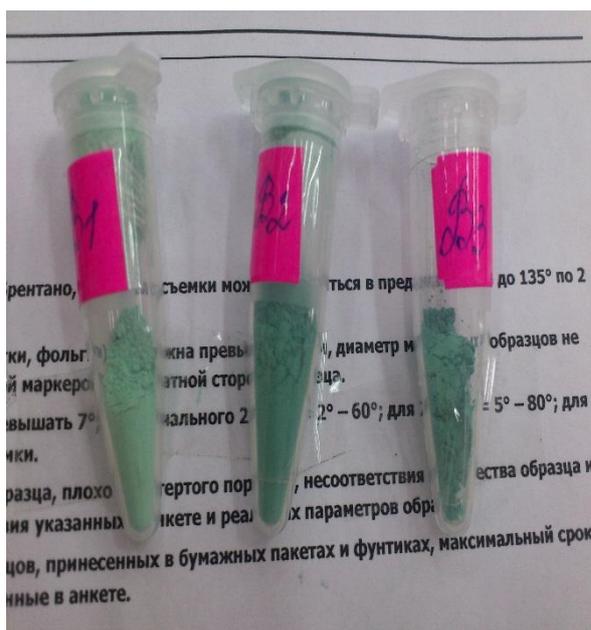
Масса  $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – 5.17 г

*Таблица исходных оксалатов*

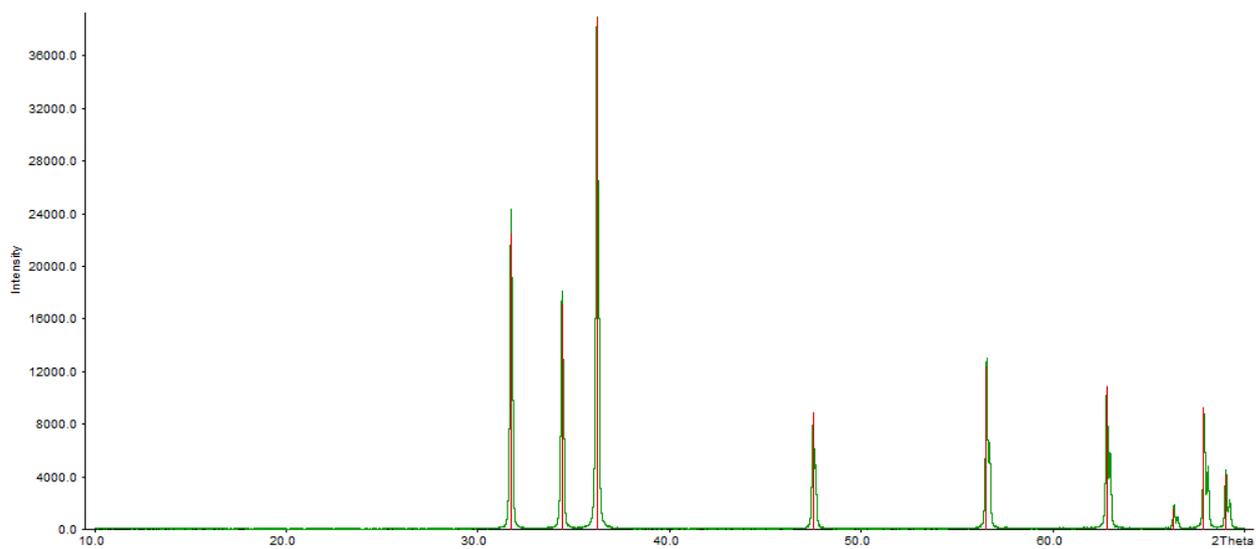
x	ZnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CoC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
0,01	0,94	0,01
0,03	0,92	0,03
0,07	0,88	0,06

Выход всех трех образцов составил примерно 87%.

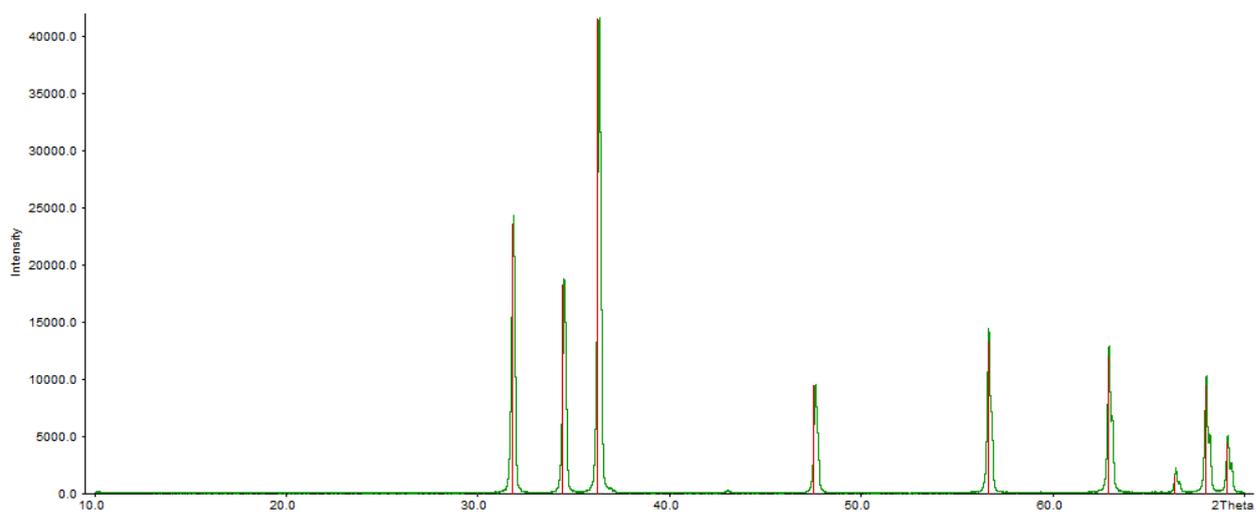
Каждого образца было получено примерно по 0,43 г.



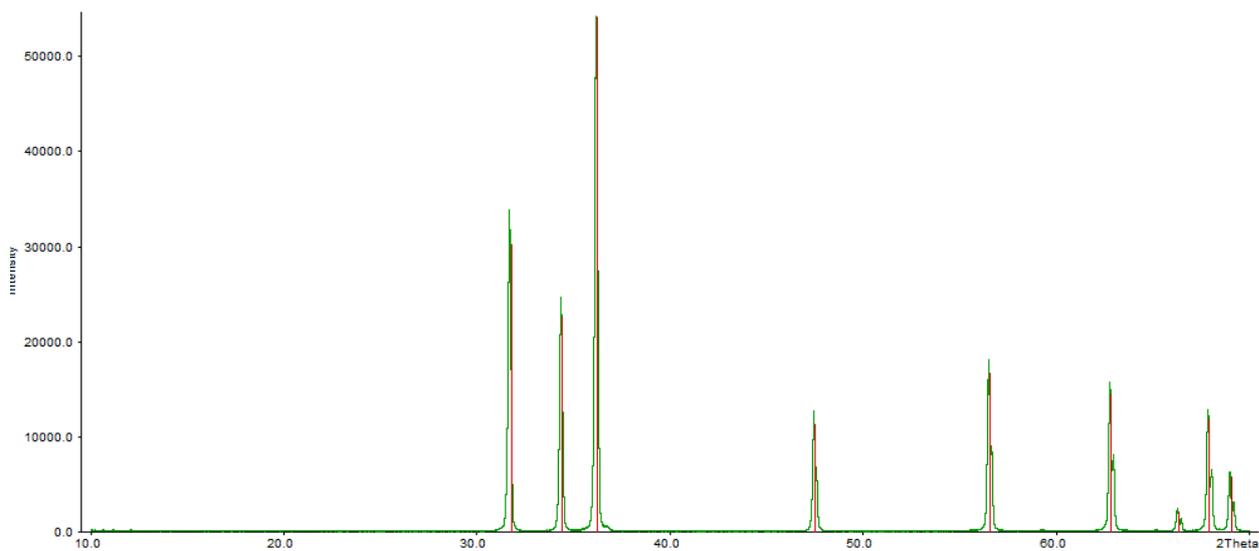
Готовые образцы для x от 0,01 до 0,07



Zn<sub>0.99</sub>Co<sub>0.01</sub>O (79-206)



Zn<sub>0.97</sub>Co<sub>0.03</sub>O (36-1451)



Zn<sub>0.93</sub>Co<sub>0.07</sub>O (79-207)

## ***Выводы***

1. Синтезированы шпинели вида  $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$  (5 образцов),  $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$  (10 образцов) и ринманова зелень  $Zn_{1-x}Co_xO$  (3 образца). Прослежена зависимость цвета от концентрации заместителя.
2. Получены основные навыки работы в лаборатории.
3. Для каждого образца было проведен РФА, обработаны данные и прослежена их зависимость от концентрации заместителя, приобретены навыки работы в WinXPow.

## ***Благодарности***

Хотим выразить благодарность преподавателям – Жирову Александру Ивановичу и Брылёву Олегу Александровичу за полезные советы, Григорьевой Анастасии Вадимовне, Трусову Льву Артемовичу за эппендорфы, работникам лаборатории – Евгению Васильевичу и Галине Давыдовне, а также аспирантам – Мише и Маше за помощь в обработке данных РФА.

## ***Потери и приобретения***

В ходе наших экспериментов были безвозвратно потеряны 2 фарфоровых тигля, мерный цилиндр на 50 мл и стакан на 150 мл.

Однако мы приобрели бесценный опыт работы в практикуме, научились работать в команде, натренировали себе ястребиное зрение, научились приходить на практикум на 10 минут раньше, чтобы успеть занять себе место под тягой, слушать и с первого раза воспринимать советы руководителей.

### ***Список использованной литературы***

1. Справочник химика. Т. 3. М.: Химия, 1965.
2. Практикум по неорганической химии: Учеб. Пособие для студ. высш. учеб. заведений/В.А.Алешин, К.М. Дунаева, А.И.Жиров др.; Под ред. Ю.Д.Третьякова – М.: Издательский центр «Академия», 2004
3. Википедия – свободная энциклопедия
4. А.И.Баранов, П.С.Бердоносков, Д.О.Чаркин. Начала химического эксперимента:
5. методическая разработка к практикуму.
6. Вест А. Химия твердого тела. Ч. 1,2. — М.: Мир, 1988.
7. Общая и неорганическая химия/Н.С.Ахметов – М., Издательство «Высшая школа», 2003.
8. Работы прошлых лет