

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Факультет наук о материалах

## Отчёт по десятинедельному практикуму

Синтез и исследование ринмановой зелени  $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ , шпинелей  
состава  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  и  $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4$

Выполнили:  
Осипова Ю.  
Родина А.  
Рыбникова Ю.

Руководители:  
Брылёв О.А.  
Жиров А.И.  
Трусов Л.А.  
Григорьева А.В.

Москва 2016

## Оглавление

---

Цели и задачи.....	3
Введение.....	4
Литературный обзор .....	5
Экспериментальная часть.....	8
Синтез ринмановой зелени $Zn_{1-x}Co_xO$ методом твердофазного спекания .....	8
Синтез шпинели $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ методом гидрокарбонатного соосаждения .....	10
Синтез шпинели $Co_xZn_{2-x}SnO_4$ методом оксалатного осаждения .....	12
Анализ полученных данных.....	14
Выводы .....	18
Список использованной литературы.....	19
Благодарности.....	19

В начале практикума мы поставили перед собой следующие цели:

- Получить знания и опыт, необходимые для работы в лаборатории.
- Изучить химический состав шпинелей и их кристаллическую структуру.
- Синтезировать ринманову зелень  $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ , шпинели состава  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  и  $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4$  различными методами.
- Проследить зависимость окраски синтезируемых веществ от мольного содержания их компонентов и установить, являются наши вещества твердыми растворами или механической смесью оксидов, и найти взаимосвязь между концентрацией хромофоров и интенсивностью окраски.
- Научиться обрабатывать результаты РФА и исследовать полученные соединения методом сравнения диаграмм РФА с карточками баз данных, исследовать зависимость параметров решетки от концентрации выбранного элемента.
- Проверить выполнение закона Вегарда.

## Введение

Шпинель известна людям с глубокой древности. Этот минерал высоко ценился из-за своей красоты и прочности, его зачастую путали с такими драгоценными камнями, как рубины. Слово «шпинель» заимствовано у греков и переводится как «искра» (скорее всего, по причине красного цвета природного минерала). Название, вероятно, происходит от лат. «спинелла» – маленький шип, что связано с октаэдрической формой кристаллов. Красный является ведущим оттенком шпинели, но чаще встречаются камни с неоднородным окрасом. Так, различают фиолетово-красные, оранжево-красные и розово-красные шпинели. Менее распространены шпинели других оттенков: желтого, голубого, зеленого и черного.

Цвет шпинелей определяется степенью окисления основных катионов и наличием примесей. По окраске и составу выделяют разновидности: благородная шпинель (балэ-рубин, или рубицелл) - рубиново- и огненно-красная до сиренево-розовой (хромофор  $\text{Cr}^{3+}$ ); сапфировая шпинель - голубая до синей (до 3,5%  $\text{FeO}$ ); хлорошпинель - травяно- и оливково-зеленая ( $\text{Fe}^{3+}$ ); плеонаст, или цейлонит, - непрозрачная черно-зеленая до черной (до 15%  $\text{FeO}$ ); цинксодержащая ганношпинель ( $\text{Zn}^{2+}$ ) - голубовато-зеленая, темно-синяя, фиолетовая; пикотит ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ) - высокохромистая шпинель, непрозрачная черно-зеленая до черной; примеси хромофоров обуславливают также оранжевую, красновато-бурую и коричневую окраски.



В основном, минералы группы шпинели присутствуют в качестве аксессуарных в основных изверженных породах, некоторых пегматитах, метаморфизованных глинозёмистых осадочных породах и глинозёмсодержащих ксенолитах в изверженных породах. Также они содержатся в контактово-метаморфических известняках. При их разрушении образуются пески, содержащие шпинель. Многие шпинели – важные руды хрома, железа, марганца, титана, цинка. Они применяются при производстве керамики, огнеупоров, термоустойчивых красок. Прозрачная разновидность минерала – благородная шпинель – является драгоценным камнем. Крупные (размер по ребру более 10 мм) непрозрачные трещиноватые кристаллы розовой шпинели используются как коллекционный материал. В настоящее время шпинели имеют и другие применения. Так, с конца 1990-х годов в качестве катодов для литий-ионных аккумуляторов используется  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , имеющий структуру прямой шпинели, где  $\text{Mn}^{3+}$  занимает октаэдрические позиции, а  $\text{Li}^{1+}$  занимает тетраэдрические позиции, несмотря на степень окисления +1. При высоком содержании лития в материале достигается достаточно высокие значения Э.Д.С. элемента, а также низкие значения потери емкости элемента при многократном циклировании. Кроме того, шпинель  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  рассматривается в качестве возможного анодного материала для высокомоощных элементов.

## Литературный обзор

Шпинели образуют большой класс соединений сложных окислов с общей формулой  $AB_2O_4$ , где А — Mg, Zn, Mn,  $Fe^{2+}$ , Co, Ni; В — Al,  $Fe^{3+}$ , Cr, Mn,  $Ti^{4+}$ ,  $V^{3+}$ . Они представляют собой системы твёрдых растворов с широко развитым изоморфизмом катионов А и В.

Формула главного представителя группы шпинели —  $MgAl_2O_4$ . Цвет — зеленовато-синий, от синего до черного, розовый, красный (обусловлен наличием примесей) Встречается преимущественно в форме октаэдрических кристаллов (другие простые формы редки), обычно небольших размеров.

### Структура

Кристаллические структуры шпинелей родственны собственно минералу шпинели. Кристалл шпинели имеет ГЦК-решетку, в узлах которой расположены анионы, образующие плотнейшую кубическую трехслойную упаковку. Элементарная ячейка - куб с удвоенным ребром: она состоит из 8 катионов X, 16 катионов Y и 32 анионов, т.е. на элементарную ячейку приходится восемь формульных единиц, т.е. формулу можно представить в виде  $A_8B_{16}O_{32}$ . В структуре нормальной шпинели 8 атомов металла А занимают тетраэдрические позиции, а 16 атомов металла В — октаэдрические позиции. Можно считать, что структура образована чередующимися кубиками со структурами типа ZnS и NaCl. В структуре шпинели имеются две различные катионные подрешетки: тетраэдрическая (А- подрешетка), и октаэдрическая, (В-подрешетка). Координационное число аниона в решетке шпинели равно 12, координационное число катиона в тетраэдрическом положении 4, в октаэдрическом положении 6. Катионное распределение по подрешеткам А и В определяется типом химических связей, которые возникают между атомами катионов и атомами кислорода. По характеру распределения катионов в тетраэдрических позициях выделяют шпинели: нормальные (8 тетраэдров занято катионами  $A^{2+}$ , 16 октаэдров - катионами  $M^{3+}$ ); обращенные (8 тетраэдров занято  $M^{3+}$ , 16 октаэдров -  $8A^{2+}$  и  $8M^{3+}$ ); промежуточные.

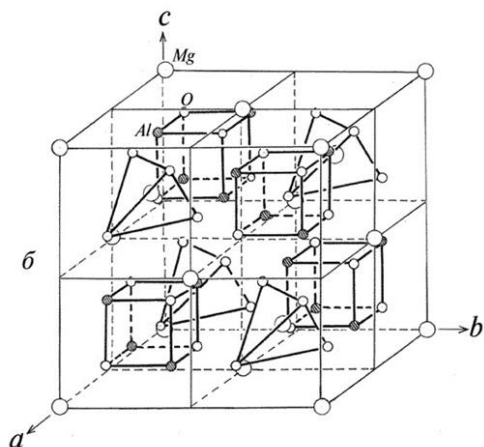
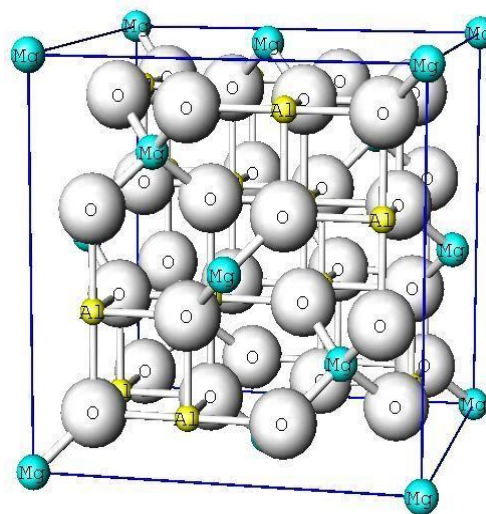


Рис. 1



Многие из перечисленных соединений типа шпинели не обладают нормальной структурой, в которой атомы А находятся в тетраэдрических позициях, а В — в октаэдрических позициях. Вместо этого они образуют структуру обращенной шпинели, в которой половина атомов В занимает тетраэдрические позиции, а вторая половина атомов В и все атомы А распределены по октаэдрическим позициям, т.е. формулу можно записать в виде  $(B)_t[AB]_oO_4$ . Заселенность октаэдрических позиций может быть случайной или упорядоченной.

Какую структуру (нормальную или обращенную) будет иметь данная шпинель, определяется следующими факторами: а) относительными размерами А и В, б) константами Маделунга для нормальной и обращенной шпинели, в) энергией стабилизации полем лигандов, г) эффектами поляризации или ковалентности.

## Разновидности

В зависимости от преобладания катиона различают:

- алюмошпинели (шпинель  $MgAl_2O_4$ , герцинит  $FeAl_2O_4$ , галаксит  $(Mn, Fe)Al_2O_4$ , ганит  $ZnFe_2O_4$ )



*Герцинит*



*Галаксит*



*Ганит*

- феррошпинели (магнезиоферрит  $MgAl_2O_4$ , магнетит, яkobсит  $MnFe_2O_4$ , франклинит  $ZnFe_2O_4$ , треворит);



*Магнезиоферрит*



*Магнетит*

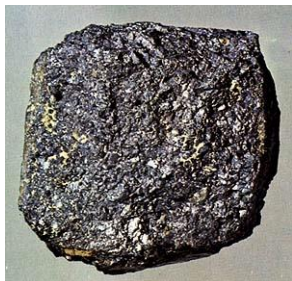


*Яkobсит*



*Франклинит*

- хромшпинелиды (хромит  $FeCr_2O_4$ , магнезиохромит  $MgCr_2O_4$ )



*Хромит*



*Магнезиохромит*

- титаношпинели (ульвешпинель, магнезиальный аналог ульвешпинели  $Mg_2TiO_4$  и др.)



*Титаномагнетит*

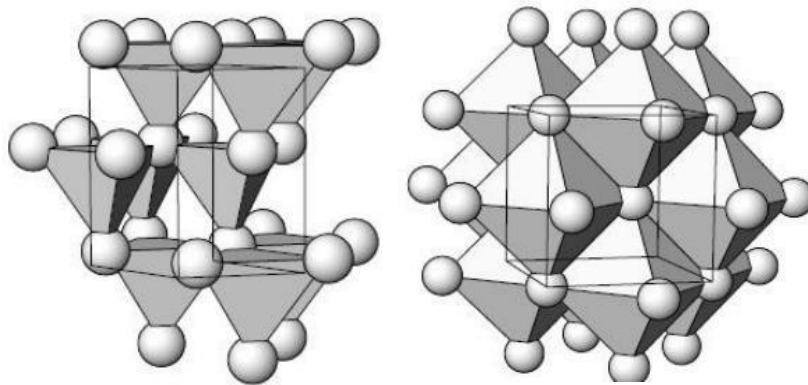
- ванадиошпинели (кульсонит  $FeV_2O_4$ ).

## Свойства

- Большинство шпинелей растворимы в концентрированных кислотах и все растворимы в растворах  $\text{KHSO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .
- Они главные носители магнитных свойств горных пород.
- 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, заметно колеблются в пределах каждой группы.
- Характерны высокотемпературные условия образования.
- Устойчивы к выветриванию, сохраняются в россыпях.

## Ринманова зелень

Название «ринманова зелень» (также встречаются названия «шведская зелень» и «кобальтовая зелень») связано, вероятно, с именем Свена Ринмана (1720-1792), шведского исследователя, который занимался горным делом и металлургией. Ринманова зелень является твердым раствором оксида кобальта в оксиде цинка с общей формулой  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  при малых значениях  $x$ . Оксиды цинка и кобальта обладают разной кристаллической структурой ( $\text{ZnO}$  имеет структуру сфалерита,  $\text{CoO}$  имеет структуру галита). При  $x < 0,3$  образуется твердый раствор  $\text{CoO}$  в  $\text{ZnO}$  зеленого цвета, а при  $x > 0,7$  (в восстановительной атмосфере) – твердый раствор  $\text{ZnO}$  в  $\text{CoO}$  розового цвета. 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.



Тетраэдрические пустоты    Октаэдрические пустоты

## Экспериментальная часть

Первым этапом работы было получение шенитов и оксалатов, требующихся для синтеза, но отсутствующих в лаборатории или имеющихся в маленьком количестве. После получения необходимых прекурсоров был начат синтез заявленных веществ различными методами, а именно:

- ринмановой зелени методом твердофазного спекания сульфатов;
- шпинели  $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$  методом гидрокарбонатного соосаждения;
- шпинели  $Co_xZn_{2-x}SnO_4$  оксалатным методом.

### Синтез ринмановой зелени ( $Zn_{1-x}Co_xO$ ) методом твердофазного спекания

**Прекурсоры:** кобальтаммонийный шенит  $((NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)$ , цинкаммонийный шенит  $((NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)$ .

#### Ход работы:

#### Синтез прекурсоров

1. Были приготовлены навески сульфата кобальта (II) и сульфата аммония. Затем были приготовлены насыщенные растворы этих соединений путём растворения навесок в минимальном количестве воды при температуре около  $60^\circ C$  (максимум растворимости сульфата кобальта (II) в воде).
2. Затем в раствор сульфата кобальта был добавлен раствор сульфата аммония. Цвет раствора стал красным. По охлаждению раствора до комнатной температуры осадок в виде ярко-красных кристаллов был отфильтрован на стеклянном фильтре.  
Уравнение реакции:



*Кобальтовый шенит*



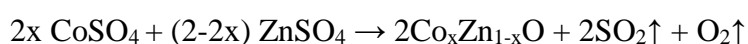
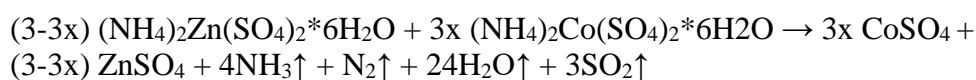
Продукт	Масса, рассчитанная по уравнению реакции, г	Реальная масса, г	Выход, %
$Co(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	5,00	4,11	82

Табл. 1 Масса прекурсора и выход реакции его синтеза

3. Цинкаммонийный шенит был взят готовым, так как в лаборатории во время подготовки к синтезу не было свежего раствора сульфата цинка.

#### I. Синтез ринмановой зелени

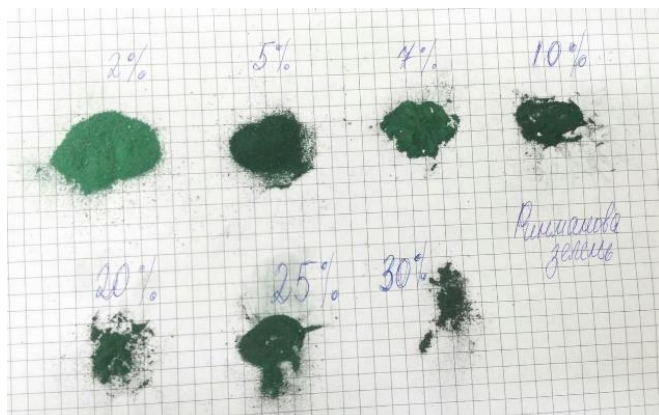
1. Навески прекурсоров, приготовленные в расчёте на получение *0,25 г. продукта*, были перетёрты в фарфоровой ступке и пересыпаны в фарфоровый тигель. Затем смесь была прокалена на горелке Теклю под тягой для разложения шенитов, удаления кристаллизационной воды и разложении сульфатов цинка и кобальта:





На протекание реакции указывали изменение цвета смеси и выделение газов. Цвет смеси сначала сменился с розового на синий, затем снова стал розовым. Наличие газов над тиглем проверялось с помощью индикаторной бумажки, которая окрашивалась в темно-зеленый цвет из-за избытка аммиака по отношению к сернистому газу (мол. 4:3) в газовой смеси.

**2. После прокаливания** смесь сульфатов была снова перетёрта в фарфоровой ступке. Затем полученный порошок был засыпан в алундовый тигель и отправлен на обжиг в печи при температуре 900 °С. После первого обжига в печи образцы также были отправлены и на обжиг при 1200 °С. Изменений в массе после повторного обжига замечено не было, но изменение цвета и в дальнейшем данные РФА показали, что при 900°С образование твёрдого раствора происходит не полностью. После обжига цвет смеси стал зелёным. Интенсивность цвета у образцов, обожжённых при 900°С, меняется неравномерно, а после обжига на 1200 °С увеличивается прямо пропорционально значению *x*.



В таблицах приведены данные по значениям масс использованных прекурсоров и масс обрабатываемых образцов на разных этапах синтеза.

Значение <i>X</i> , %	<i>m</i> (Zn-шениит), г	<i>m</i> (Со-шениит), г
1	1,23	0,01
2	1,21	0,02
5	1,18	0,06
7	1,16	0,09
10	1,12	0,12
15	1,06	0,18
20	1,01	0,25
25	0,95	0,31
30	0,89	0,37

Табл. 2 Массы прекурсоров

Значение <i>X</i> , %	<i>m</i> до термической обработки, г	<i>m</i> после прокаливания на горелке, г	<i>m</i> после обжига в печи, г	Выход, %
1	1,24	0,28	0,13	54
2	1,24	0,44	0,22	87
5	1,24	0,39	0,19	74
7	1,24	0,29	0,16	63
10	1,25	0,45	0,21	84
15	1,25	0,14	0,08	32
20	1,25	0,39	0,19	76
25	1,26	0,39	0,19	76
30	1,26	0,27	0,14	56

Табл. 3 Изменение массы образцов в ходе синтеза

## Синтез шпинели $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ методом гидрокарбонатного соосаждения

**Прекурсоры:** кобальтаммонийный шенит  $((NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)$ , цинкаммонийный шенит  $(NH_4Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)$ , алюмоаммонийные квасцы  $(NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O)$  и гидрокарбонат натрия.

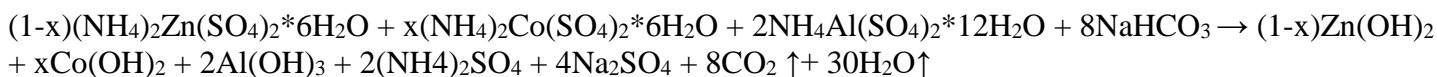
### Ход работы:

#### I. Синтез прекурсоров

1. Кобальтаммонийный шенит был получен при подготовке к синтезу ринмановой зелени.
2. Цинкаммонийный шенит и алюмоаммонийные квасцы были взяты готовыми.

#### II. Синтез шпинели

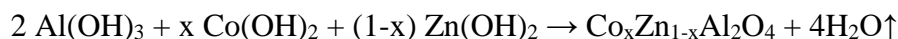
1. Подготовленные навески шенитов и квасцов (в расчёте на получение  $0,25$  г продукта) были перетёрты в фарфоровой ступке и смешаны. Затем к ним было добавлено рассчитанное количество гидрокарбоната натрия.
2. На горелке Теклю была нагрета вода в объёме около 250 мл. Затем смесь реагентов маленькими порциями засыпалась в размешиваемую с помощью магнитной мешалки воду, причём новая порция добавлялась только после прекращения выделения газа. В результате реакции образовался осадок из нерастворимых гидроксидов цинка, кобальта и алюминия:



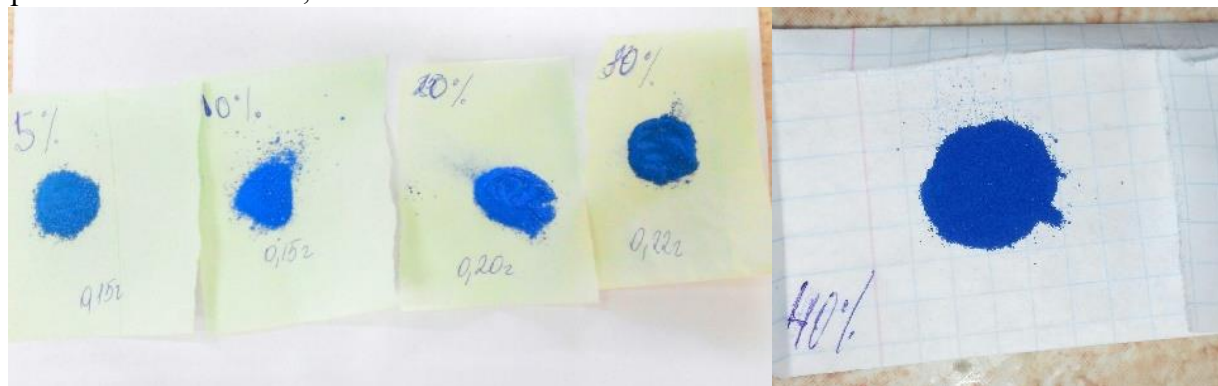
3. Раствор был снят с магнитной мешалки и оставлен на некоторое время, чтобы отстоялся осадок. Затем была проведена процедура декантации, а осадок был снова залит горячей водой. После того, как осадок отстоялся, для очищения раствора от примесей сульфат-ионов (и карбонат-ионов, если сода была добавлена в избытке) была проведена проба путём добавления нескольких миллилитров раствора в пробирку с раствором хлорида бария. Если выпадал осадок, то раствор снова удалялся, а осадок заливался водой для проведения повторной проверки на сульфат-ионы. Процедура повторялась до получения отрицательной пробы.



4. **Полученный осадок** был профильтрован через бумажный фильтр и высушен при комнатной температуре. Смесь гидроксидов была отделена от фильтра, перетёрта в ступке и взвешена. Затем она была прокалена в тигле на горелке Теклю. После прокаливания цвет смеси стал синим:



5. **После прокаливания** спёкшийся порошок был снова перетёрт в фарфоровой ступке, засыпан в алундовый тигель и отправлен на обжиг в печи при температуре 1200°C. Цвет порошка остался синим, но стал более интенсивным.



В таблицах приведены данные по значениям масс использованных прекурсоров и масс обрабатываемых образцов на разных этапах синтеза.

Значение x	m(Co), г	m(Zn), г	m(квасцы), г	m(сода), г
5	0,03	0,52	1,29	0,92
10	0,05	0,49	1,29	0,92
20	0,08	0,47	1,30	0,92
30	0,11	0,44	1,30	0,93
40	0,16	0,39	1,30	0,93

Табл. 4 Массы прекурсоров

Значение x	m после фильтрования, г	m после прокаливания, г	m после обжига в печи, г	Выход, %
5	0,38	0,18	0,15	60
10	0,36	0,17	0,15	60
20	0,38	0,24	0,20	80
30	0,38	0,27	0,22	88
40	0,48	0,29	0,23	92

Табл. 5 Изменение массы образцов в ходе синтеза

## Синтез шпинели $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4$ методом оксалатного осаждения

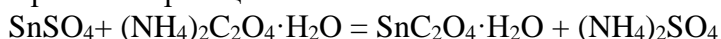
**Прекурсоры:** оксалат кобальта ( $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), оксалат цинка ( $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), оксалат олова ( $\text{SnC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), оксалат аммония ( $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

### Ход работы:

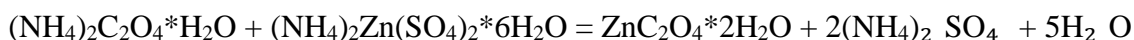
### III. Синтез прекурсоров

Для синтеза оксалата олова был подготовлен насыщенный раствор сульфата олова (II). Этот раствор был влит в подогретый раствор оксалата аммония. Сразу же выпал белый осадок  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ . Поэтому раствор был профильтрован, и затем фильтрат был охлажден до комнатной температуры, вследствие чего выпали в осадок белые с кремовым оттенком кристаллы  $\text{SnC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Осадок был отфильтрован на стеклянном фильтре и высушен.

Уравнение реакции:



Аналогичным методом, но добавлением цинкаммонийного шенита вместо сульфата олова был получен дигидрат оксалата цинка:



Оксалат кобальта был взят готовым.

Продукт	Масса, рассчитанная по уравнению реакции, г	Реальная масса, г	Выход, %
$\text{SnC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10	2,89	29
$\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5	3,81	76

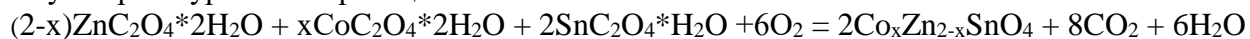
Таблица 6. Массы и выход оксалатов. Низкий выход оксалата олова связан с тем, что сульфат олова (2) сильно гидролизует, и даже при подкислении концентрированной серной кислотой выпадал осадок гидроксида олова, поэтому получить достаточное количество раствора сульфата олова не удалось.

### IV. Синтез шпинели

- Шпинель была получена** оксалатным методом. В стакане было нагрето большое количество воды до температуры, близкой к температуре кипения. Затем вода была снята с горелки и в неё небольшими порциями при постоянном помешивании была всыпана смесь оксалатов. После прекращения выделения  $\text{CO}_2$ , образовавшийся в результате реакции между оксалатами осадок был отфильтрован и высушен. Цвет осадка белый.
- Затем полученные кристаллы** были взвешены, перетёрты в ступке и прокалены в тигле на горелке Теклю. В результате цвет осадка стал светло-серым.
- После обжига на горелке** порошок был протёрт и взвешен. Затем он был отправлен на обжиг в печь при  $900^\circ\text{C}$  и  $1200^\circ\text{C}$  последовательно. После первого обжига порошок стал бледно-зелёным, а после второго интенсивность цвета стала пропорциональна содержанию кобальта в образце.



Суммарное уравнение реакции:



Значение X, %	m ZnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *2H <sub>2</sub> O, г	m CoC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *2H <sub>2</sub> O, г	m SnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *H <sub>2</sub> O, г
10	0,57	0,03	0,36
20	0,54	0,06	0,36
30	0,51	0,09	0,36
40	0,48	0,12	0,36
50	0,45	0,15	0,36

Таблица 7. Массы прекурсоров

Значение X, %	Масса, рассчитанная по уравнению реакции, г	Масса после прокаливания на горелке, г	Масса после обжига в печи, г	Выход, %
10	0,5	0,39	0,37	74
20	0,5	0,40	0,38	76
30	0,5	0,40	0,37	74
40	0,5	0,41	0,36	72
50	0,5	0,38	0,36	72

Таблица 8. Масса и выход продуктов синтеза

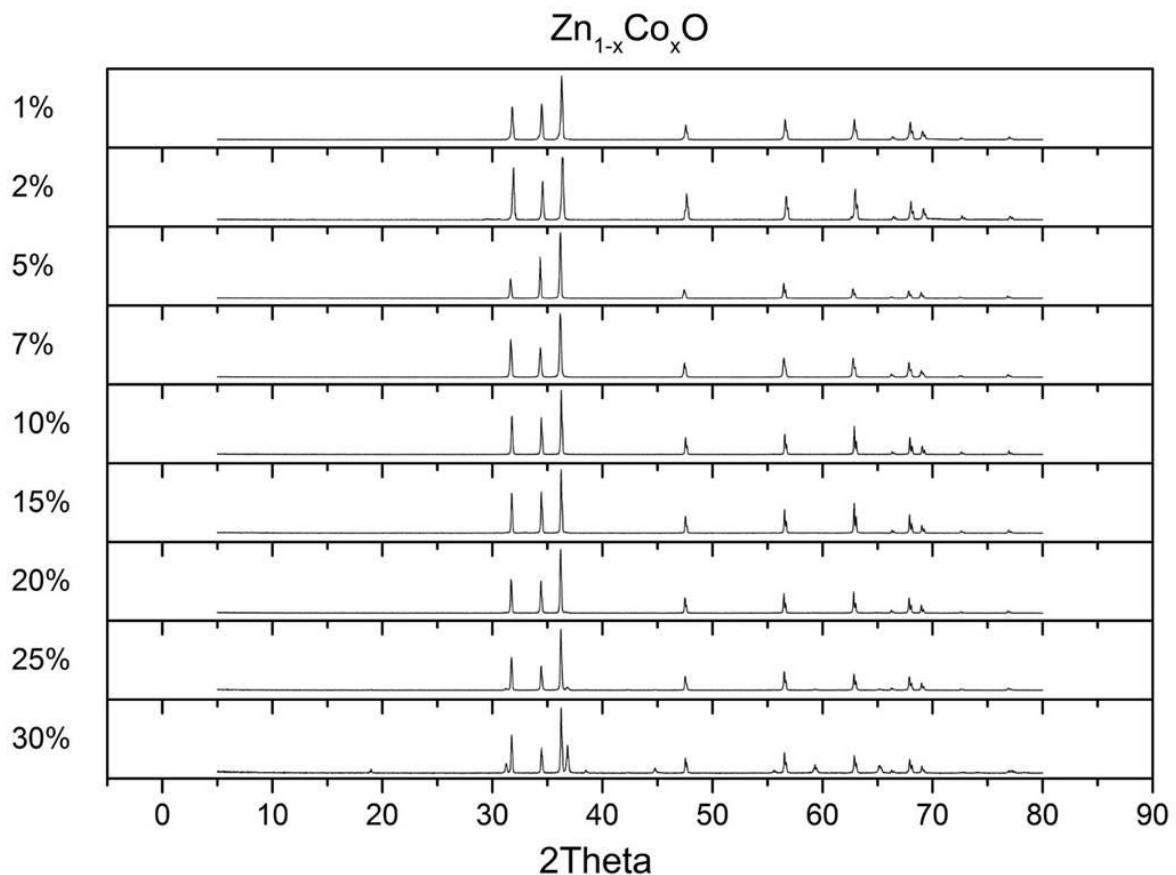
## Анализ полученных данных

После обжига в печи все образцы были отданы на рентгенофазовый анализ (РФА). Полученные результаты обрабатывались с помощью программ WinXpov и Origin. С помощью первой программы образцы были исследованы на однофазность, вторая использовалась для проверки закона Вегарда.

### Ринманова зелень

Были получены образцы с содержанием кобальта 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25 и 30 процентов. Вплоть до 20% образцы однородны. В диаграммах образцов с содержанием 25% и 30% наблюдаются пики  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , из чего можно сделать вывод о том, что предел растворения  $\text{CoO}$  в  $\text{ZnO}$  при температуре  $1200^\circ\text{C}$  лежит между 20 и 25% (мол.).

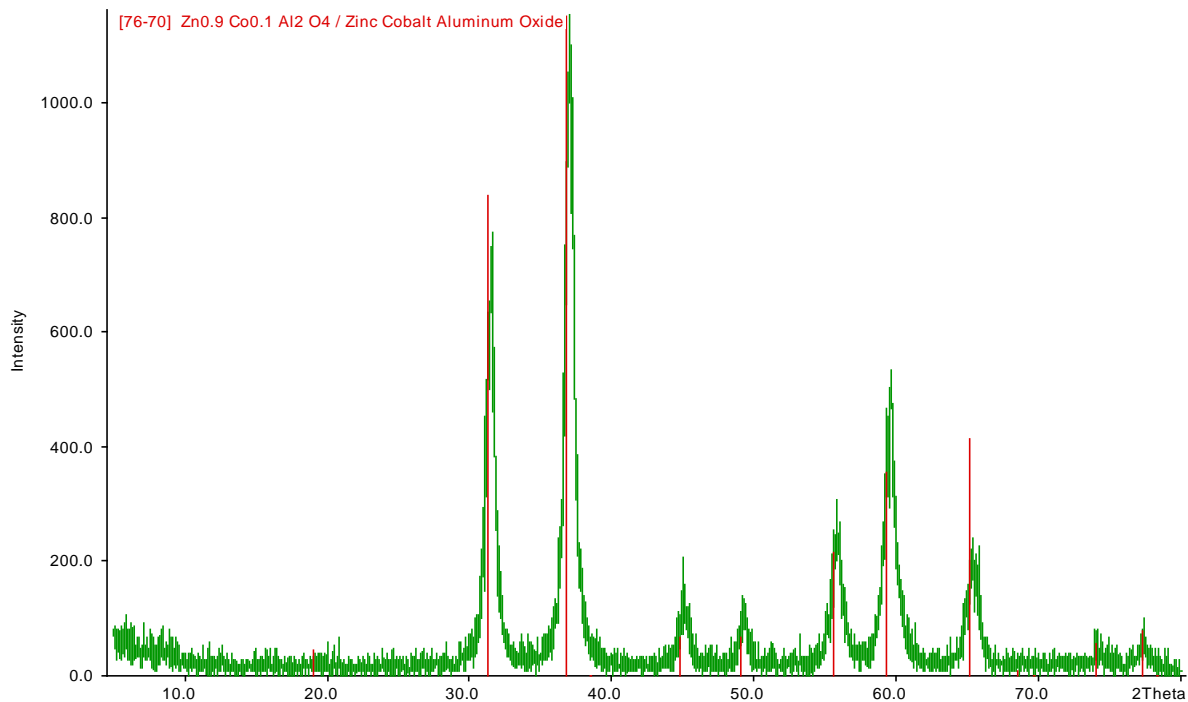
Также по мере увеличения  $x$  пики сдвигаются вправо, то есть увеличивается угол  $\theta$ . Следовательно, по закону Брэгга-Вульфа ( $2d\sin\theta = k\lambda$ ) получаем, что расстояние между слоями ионов в кристалле уменьшается с увеличением концентрации кобальта. Так как ионный радиус  $\text{Co}^{2+}$  меньше радиуса  $\text{Zn}^{2+}$ , то данный результат говорит об успешном замещении ионов цинка ионами кобальта. Об этом же говорит изменение цвета образцов от светлого и менее насыщенного зеленого к более насыщенному темно-зеленому.

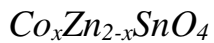




Были получены образцы с содержанием кобальта 5, 10, 20, 30 и 40 процентов. В таблице представлены образцы, обожженные при 900 °С (5, 20, 40%) и при 1200 °С (10, 30%). Пики у первых очень слабой интенсивности, именно поэтому интенсивность шумов на диаграммах данных образцов сопоставима с размером пиков шпинели, однако, несмотря на это, пики чётко видны.

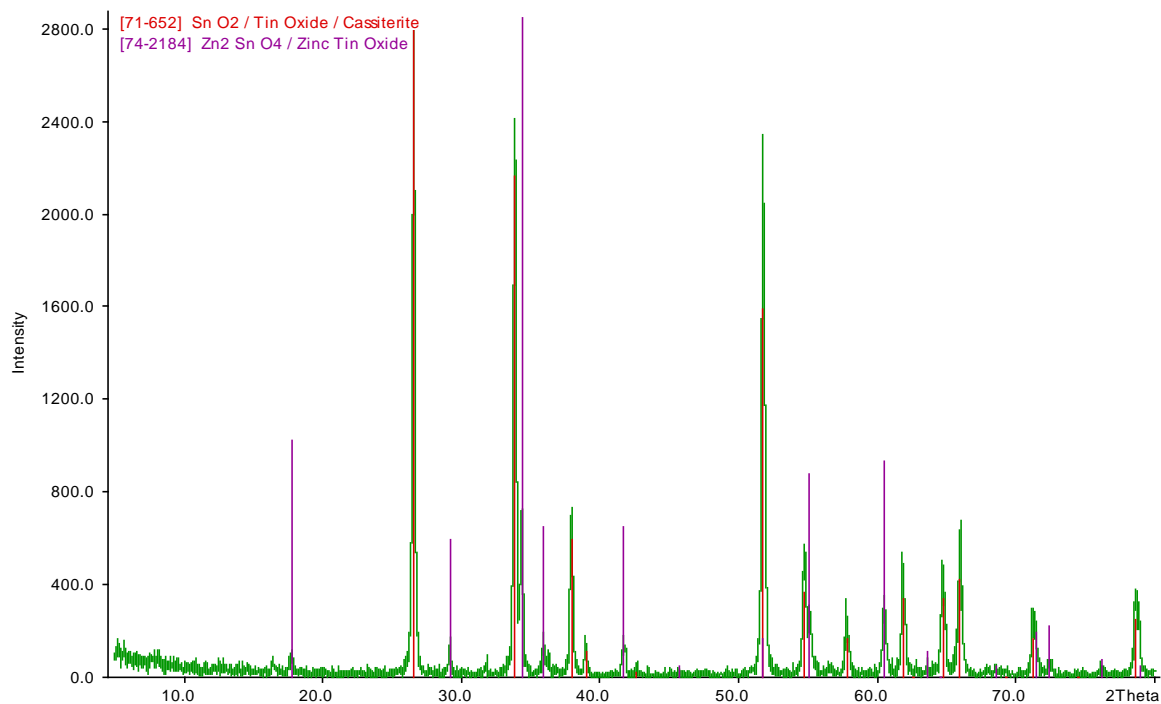
Так же, как и при сравнении образцов ринмановой зелени, было обнаружено, что по мере увеличения  $x$  пики сдвигаются вправо, то есть увеличивается угол  $\theta$ . Следовательно, по закону Брэгга-Вульфа ( $2d\sin\theta = k\lambda$ ) получаем, что расстояние между слоями в кристалле уменьшается с увеличением концентрации кобальта. А значит, ионы кобальта постепенно замещают всё больше и больше ионов цинка. Цвет образцов также меняется от менее интенсивного голубого к более интенсивному темно-синему.





Были синтезированы образцы с содержанием кобальта 10, 20, 30, 40 и 50 процентов. Все образцы, отожженные при 1200 градусах однофазны, не считая избытка диоксида олова из-за ошибки в расчетах (3 самых крупных пика на всех пяти диаграммах).

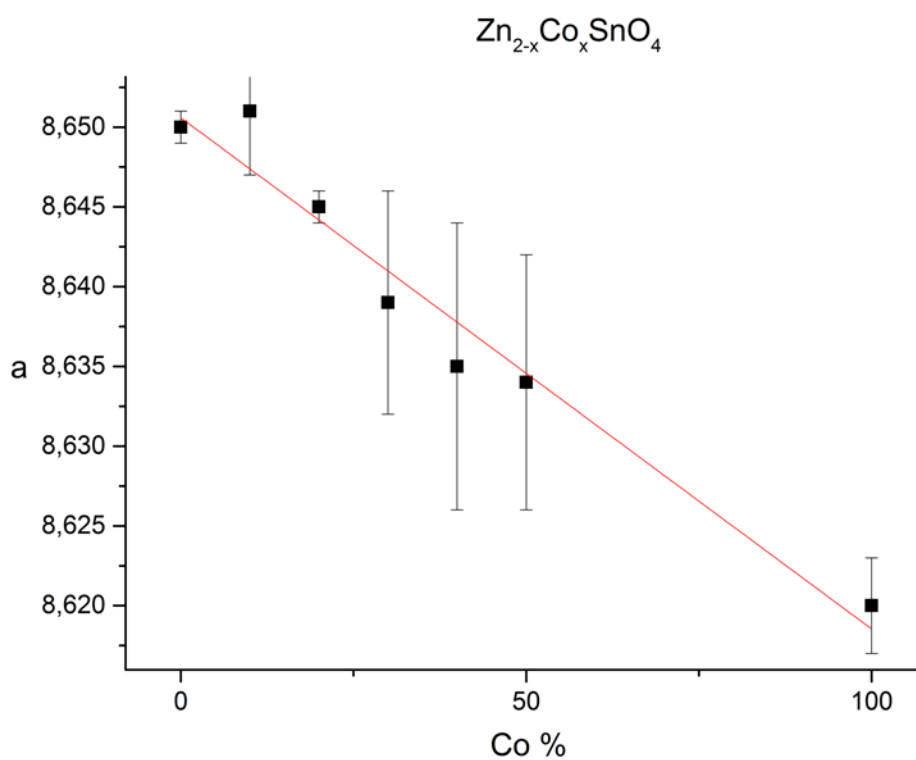
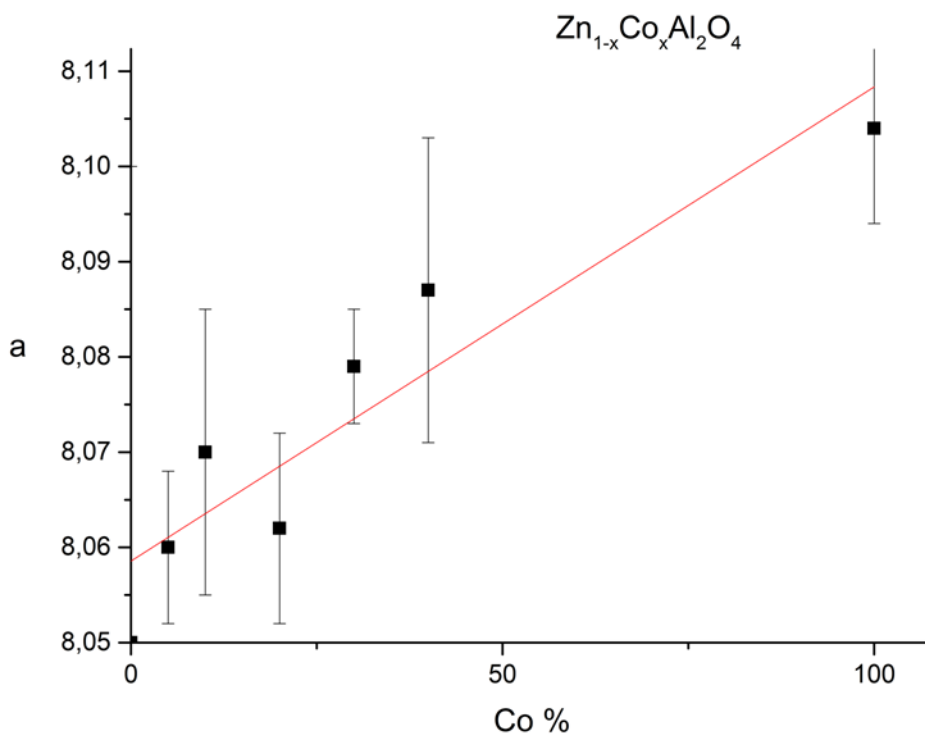
От образца к образцу по мере увеличения концентрации кобальта видим смещение пиков по оси абсцисс. Оно происходит неравномерно, но сравнивая образцы через один, а также сопоставив первый и последний образцы, можно сделать вывод о том, что  $\theta$  увеличивается с увеличением  $x$ . То есть, ионы цинка замещаются менее крупными ионами кобальта. Увеличение интенсивности окраски образцов также говорит о росте степени замещения.





## Закон Вегарда

На следующих графиках представлена зависимость параметра  $a$  кристаллической решётки от концентрации допирующего агента для синтезированных образцов шпинелей. Зависимость не является линейной из-за ошибки в расчетах при синтезе  $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4$  и погрешностей, неизбежных при работе с малыми по массе навесками прекурсоров.



## Выводы:

---

В ходе работы в лаборатории мы выполнили поставленные задачи, а именно:

- получили знания и опыт работы с лабораторным оборудованием и посудой;
- изучили химический состав шпинелей и их кристаллическую структуру;
- синтезировали ринманову зелень  $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ , шпинели состава  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  и  $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4$  различными методами;
- научились обрабатывать результаты РФА и исследовать полученные соединения методом сравнения диаграмм РФА с карточками баз данных, исследовать зависимость параметров решетки от концентрации выбранного элемента.

Также по результатам практикума мы сделали следующие выводы:

- Интенсивность окраски продукта синтеза находится в прямой зависимости от концентрации хромофора в исходной смеси реагентов.
- Предел растворимости оксида кобальта (II) в оксиде цинка лежит между 20 и 25 процентами содержания кобальта (столь мал из-за различия типов кристаллической решётки  $\text{ZnO}$  и  $\text{CoO}$ , у  $\text{ZnO}$  гексагональная, у  $\text{CoO}$  кубическая).
- Для полученных образцов закон Вегарда не выполняется.

## Список использованной литературы

---

- Д.О. Чаркин, А.И. Баранов, П.С. Бердоносов. Методическая разработка к практикуму "Начала химического эксперимента"
- Никольский Б.П. Справочник химика, т. 3. Л.: «Химия», 1965
- Вест А. Химия твердого тела. М.: «Мир», 1988.
- Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М.: «Наука», 1971.
- Отчеты по 10-недельным практикумам прошлых лет
- Энциклопедия «Кругосвет» [krugosvet.ru](http://krugosvet.ru)

## Благодарности

---

- Жирову Александру Ивановичу за ценные указания и помощь в проведении исследований
- Брылёву Олегу Александровичу, Трусову Льву Артёмовичу за полезные советы
- Дорофееву Сергею Геннадьевичу за отжиг образцов в печи
- Береговой Галине Давыдовне, Смирнову Евгению Алексеевичу за предоставление лаборатории, оборудования и реактивов
- Аспиранткам Беловой Алине и Гончаровой Анне за помощь в обработке рентгенограмм