

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

Отчет по десятидневному практикуму
Синтез и исследование ринмановой зелени $Zn_{1-x}Co_xO$

Работу выполнили:
Студенты 1 курса ФНМ МГУ
Закиров Артур
Лыжина Ангелина

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

Москва
2016

Содержание

Введение	- 3 -
Литературный обзор	- 4 -
Цели и задачи	- 6 -
Экспериментальная часть	- 7 -
Способ №1: “Спекание шенитов: $Zn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $Co(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ”	- 8 -
Способ №2: “Спекание оксалатов ZnC_2O_4 и CoC_2O_4 ”	- 11 -
Способ №3: “Соосаждение гидроксидов кобальта и цинка с последующим их прокаливанием”	- 13 -
Обсуждение результатов	- 15 -
Эффективности методик синтеза	- 15 -
Обработка данных РФА	- 16 -
Выводы	- 21 -
Будущим первокурсникам!.....	- 22 -
Благодарности	- 23 -
Список использованной литературы	- 24 -

Введение

Настоящая работа имела своей целью получение и исследование твердых растворов состава $Zn_{1-x}Co_xO$ с тривиальным названием “ринманова зелень”.

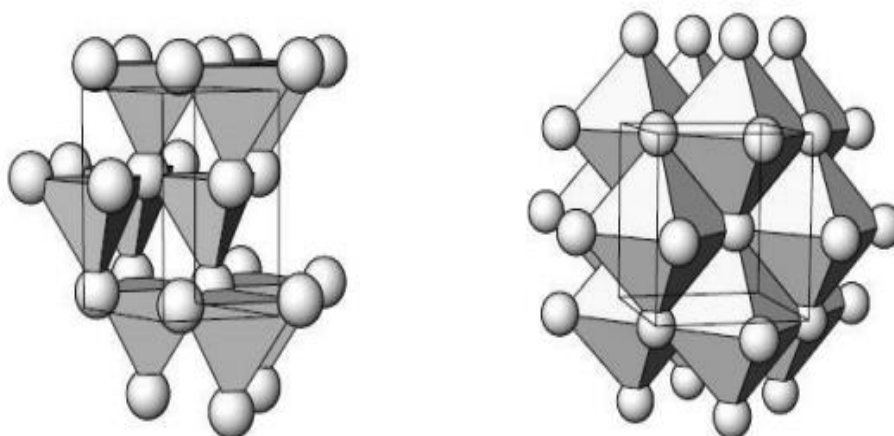
В ходе выполнения задания синтез был успешно проведён тремя различными способами; был проведен РФА для всех образцов, а именно полученных разными способами, при разных температурах и с разными степенями замещения.

Литературный обзор

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 представляет собой твердый раствор оксида кобальта CoO в оксиде цинка с общей формулой $Zn_{1-x}Co_xO$. Сами по себе эти оксиды ZnO – *белый с оттенком желтого*, CoO – *оливково-зеленый*. Твердые растворы с молярным содержанием кобальта 1- 15% имеют *зеленый* цвет, а при значениях, близким к 100%, окраска становится *розовой*, оттенок которой зависит от состава и способа получения, в этом случае структура соединения уже представляет собой твердый раствор оксида цинка в оксиде кобальта. Поскольку эти соединения обладают различной кристаллической структурой (см.рис), непрерывный ряд твердых растворов не образуется и при значениях x , близких к 0.5, существует смесь твердых растворов на основе оксидов цинка и кобальта.¹



**На рисунке представлены кристаллические структуры ZnO (слева) и CoO (справа). Ионы цинка находятся в центре тетраэдров кобальта в центре октаэдров образованных атомами кислорода.*

¹ Д. О. Чаркин, А. И. Баранов, П. С. Бердоносов
Методическая разработка к практикуму «Начала химического эксперимента»

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

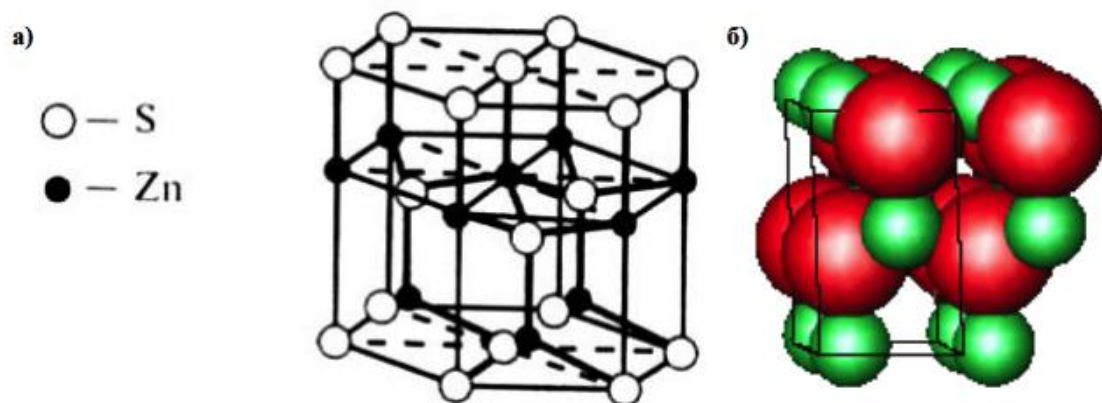


Рис 2. Структура ZnS (на рис 2-б атомы S красного цвета, атомы цинка - зеленого)

Цели и задачи

Целью проводимой нами работы был синтез ринмановой зелени различными методами и при разных температурах (1200°C и 900°C), наблюдение за изменением окраски соединений в зависимости от концентрации реагентов, а также исследование полученных образцов с помощью рентгенофазового анализа, определение параметров кристаллической решетки и выявление связи параметра ячейки от содержания замещающего элемента.

Общей целью, поставленной перед нами руководителями, было получение навыков работы в практикуме и приобретение первого опыта в практической части неорганической химии.

Прежде чем приступить к синтезу образцов, мы определили **главные вопросы и задачи**:

- ✓ Получить ринманову зелень с разными степенями замещения;
- ✓ Исследовать зависимость цвета образцов от степени замещения;
- ✓ Исследовать зависимость параметра решетки от степени замещения методом рентгенофазового анализа;
- ✓ Подвести итоги.

Экспериментальная часть

В нашей работе использовались **три** способа получения ринмановой зелени:

- Первый способ состоял в спекании шенитов – двойных солей – цинка и кобальта, $Zn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $Co(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$;
- Второй – в спекании оксалатов ZnC_2O_4 и CoC_2O_4 ;
- Третий – в соосаждении гидроксидов кобальта и цинка, $Co(OH)_2$ и $Zn(OH)_2$, с последующим их прокаливанием.

Эти соединения были выбраны по следующим причинам. Во-первых, они имеют постоянный состав. К примеру, гидрат $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – доступный реактив, постепенно теряет воду, в результате чего его состав отличается от гептагидратного, т.е. не будет заранее известна его относительная молекулярная масса, и, следовательно, невозможно будет правильно рассчитать его количество для получения продукта с нужным мольным соотношением Zn и Co . Во-вторых, способы получения шенитов, оксалатов и гидроксидов соединений достаточно просты.

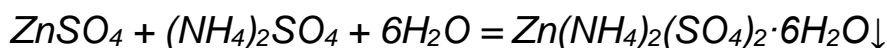
В нашей практике было запланировано получить 0,2 г каждого продукта состава $Zn_{1-x}Co_xO$, соответственно расчёты ведутся исходя из этого.

Итак, перейдем к описанию проделанной работы.

Способ №1: “Спекание шенитов: $Zn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $Co(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ”

Для начала нам необходимо было синтезировать цинковый шенит. Для этого были приготовлены насыщенные растворы предварительно растёртых в ступке сульфатов цинка $ZnSO_4$ и аммония $(NH_4)_2SO_4$ при температуре около $80^\circ C$ в минимальном количестве воды. Затем растворы были нагреты почти до кипения, и в стакан с сульфатом цинка заливался раствор сульфата аммония. В получившемся растворе, сразу после помещения в кристаллизатор, заполненного холодной водой, начали образовываться удлинённые белые кристаллы шенита. После того как раствор полностью охладился и весь осадок выпал, выпавшие кристаллы отфильтровывались на фильтре Шотта.

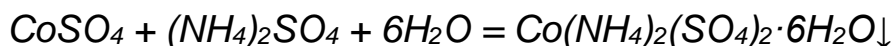
Получение цинкового шенита взаимодействием сульфатов цинка и аммония соответствует уравнению:



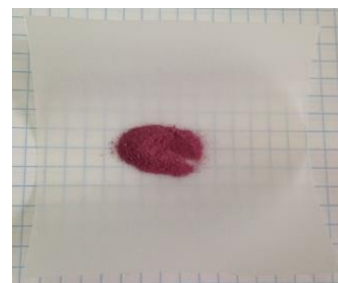
Всего было получено около 23 г шенита, что соответствует выходу $\approx 81\%$.

n(шенита), моль	m($ZnSO_4$), г	m($(NH_4)_2SO_4$), г	m _{теор.} , г	m _{факт.} , г	Выход, %
0,07	11,27	9,24	28,4	23	81

Затем, аналогичным образом, используя насыщенные растворы сульфата кобальта $CoSO_4$ и аммония $(NH_4)_2SO_4$, получили кобальтовый шенит по уравнению:



Кристаллы шенита кобальта насыщенно *розовые*, *рассыпчатые*. Было получено около 7 г шенита, что соответствует выходу $\approx 74\%$.



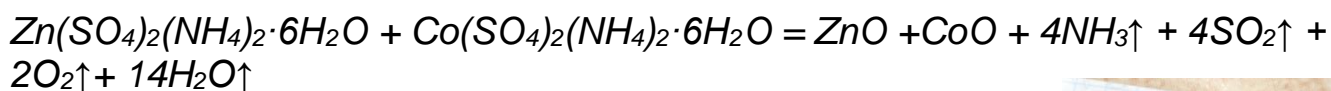
n(шенита), моль	m($CoSO_4$), г	m($(NH_4)_2SO_4$), г	m _{теор.} , г	m _{факт.} , г	Выход, %
0,024	3,72	3,168	9,48	7	74

После получения нужных нам реактивов (цинковый и кобальтовый шениты), мы перешли соответственно к самому их спеканию. Спеканием шенитов планировалось получить образцы с мольным содержанием кобальта 5%, 15%, 25%, 35%, 45%, 55%, 65%, 75%, 85%, 95%.

Соответствующие количества шенитов были сначала перемешаны и растерты в ступке, затем они были помещены в алундовый тигель. После этого данную смесь прокаливали на горелке Теклю до окончания бурного выделения газов. Сначала смесь плавилась, причем при плавлении она приобретала насыщенно *синий* оттенок.



После бурного протекания реакции в жидкой фазе произошло отвердевание, система приобрела *розовато-фиолетовый* оттенок. В данном процессе происходило разложение шенитов до оксидов кобальта CoO и цинка ZnO , при этом выделялись сначала пары воды H_2O , затем аммиак NH_3 , кислород O_2 и сернистый газ SO_2 :



Полученная субстанция была затем перетёрта в фарфоровой ступке, помещена в алундовый тигель. Некоторую её часть была прокалена на воздушной горелке до полного прекращения выделения газов. Все остальные образцы были прокалены в печи при температуре $900^\circ C$ и при температуре $1200^\circ C$.



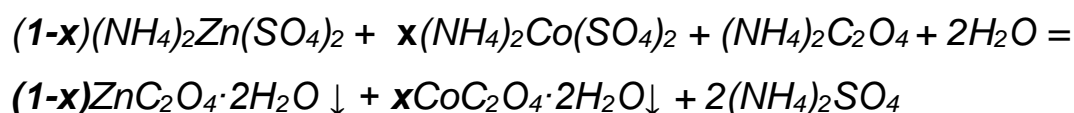
Полученные твердые растворы имели *зеленый* цвет, наиболее светлый у 5%-образца. Образцы, начиная с 15%, отчасти были *темно-зелеными*. Образцы с большим содержанием кобальта почти не имели зеленого оттенка, начиная с 45%, они приобретали *черный* оттенок. В результате прокаливания все образцы на вид стали гомогенными, образцы 45%, 55%, 65%, 75%, 85%, 95% приобрели *черный* цвет, остальные – разные оттенки *зеленого*.

В следующей таблице представлены массы и выходы для большинства полученных продуктов:

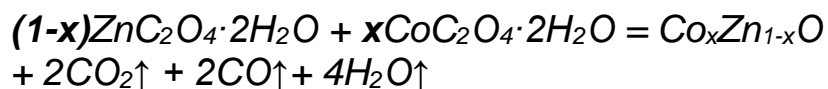
Образец	Цвет	Масса цинк. шенита, г	Масса кобальт. шенита, г	Масса образца, г	Выход, %
$Zn_{0,95}Co_{0,05}O$		0,9443	0,049	0,152	76
$Zn_{0,85}Co_{0,15}O$		0,9001	0,15	0,126	63
$Zn_{0,75}Co_{0,25}O$		0,7565	0,248	0,114	57
$Zn_{0,65}Co_{0,35}O$		0,6605	0,35	0,144	72
$Zn_{0,55}Co_{0,45}O$		0,5633	0,457	0,168	84
$Zn_{0,45}Co_{0,55}O$		0,4650	0,56	0,188	94
$Zn_{0,35}Co_{0,65}O$		0,3603	0,67	0,192	96
$Zn_{0,25}Co_{0,75}O$		0,2601	0,775	0,124	62
$Zn_{0,15}Co_{0,85}O$		0,1602	0,89	0,142	71
$Zn_{0,05}Co_{0,95}O$		0,0501	1	0,134	67

Способ №2: “Спекание оксалатов ZnC_2O_4 и CoC_2O_4 ”

Смесь оксалатов цинка ZnC_2O_4 и кобальта CoC_2O_4 была получена путём смешивания кобальтаммонийного $Co(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и цинкаммонийного $Zn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ шенитов с избытком оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$. Навески шенитов взяты из расчёта на синтез 0,2 г соединения $Co_xZn_{1-x}O$, где $x = 3\%, 7\%, 10\%, 12\%, 17\%, 20\%, 30\%$ (в переводе в 100%). Взятые навески были смешаны и растворены при нагревании в химическом стакане, затем добавлены к нагретому насыщенному раствору оксалата аммония. В результате выпали в осадок кристаллогидраты оксалата цинка $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ и оксалата кобальта $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$.



После отстаивания большую часть маточного раствора сливали, а оставшуюся часть вместе с осадком переносили на фильтр Шотта, подключенный к колбе Бунзена с водоструйным насосом, где отсасывали маточный раствор и промывали осадок небольшим количеством этанола. Далее эта смесь была прокалена на газовой горелке до полного её позеленения или почернения. В процессе происходило разложение оксалатов, выделялись сначала пары воды H_2O , а затем углекислый CO_2 и угарный CO газы, образовывалась оксидная система:



Цвет данных систем был более насыщенным, более ярким, нежели цвет систем, полученных спеканием шенитов. Затем для того чтобы кристаллизовать системы для возможности проведения РФА, они были помещены в печь при температуре 900°C.

Оксалатным соосаждением были получены следующие образцы:

Образец	Цвет	Масса цинк. шенита, г	Масса кобальт. шенита,г	Масса оксалата аммония, г	Масса образца ,г	Выход,%
$Zn_{0,97}Co_{0,03}O$		0,4537	0,0136	0,4	0,176	88
$Zn_{0,93}Co_{0,07}O$		0,4363	0,0318	0,4	0,176	88
$Zn_{0,90}Co_{0,10}O$		0,4203	0,045	0,4	0,190	95
$Zn_{0,88}Co_{0,12}O$		0,4145	0,05473	0,4	0,172	86
$Zn_{0,83}Co_{0,17}O$		0,3930	0,0778	0,4	0,162	81
$Zn_{0,80}Co_{0,20}O$		0,3802	0,092	0,4	0,212	106
$Zn_{0,70}Co_{0,30}O$		0,3401	0,14	0,4	0,202	101

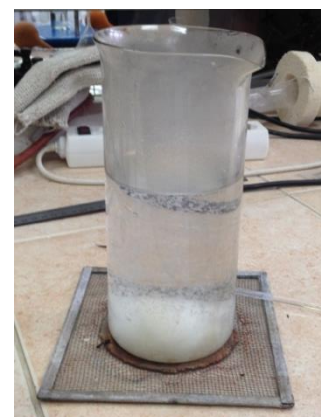
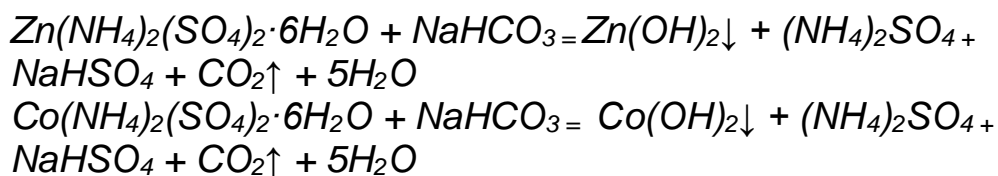
Выход образца с 20% и 30% содержанием кобальта выше 100%, так как CoO окислился до Co_3O_4 , который имеет большую массу (доказательством являются результаты, полученные с данных РФА).

Способ №3: “Соосаждение гидроксидов кобальта и цинка с последующим их прокаливанием”



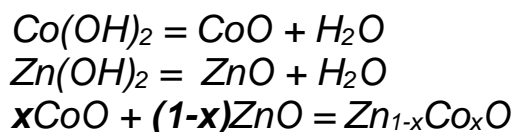
Для совершения этого опыта мы взяли готовые цинковый $Zn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и кобальтовый $Co(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ шениты, интенсивно смешали их в литровом химическом стакане в соответствующем соотношении на магнитной мешалке, и, так как шениты плохо растворимы, мы поставили стакан на газовую горелку, начали нагревать до кипения и полного растворения смеси. Навески брали из расчёта на синтез 0,2 грамма продукта состава $Co_xZn_{1-x}O$, где $x = 1\%, 2\%, 4\%, 6\%$.

Затем в раствор мы добавили $NaHCO_3$ с определенной массой, вследствие чего раствор помутнел: начали осаждаться осадки гидроксидов кобальта $Co(OH)_2$ и цинка $Zn(OH)_2$ по следующей реакции:



Для получения наиболее чистого осадка гидроксидов, мы сливали раствор и вновь наливали в стакан дистиллированную воду, заранее нагретую, и затем брали пробу на присутствие ионов SO_4^{2-} , добавляя к ней $Ba(NO_3)_2$, в процессе чего выпадал белый осадок $BaSO_4 \downarrow$. Промывали до тех пор, пока проба не стала бесцветной.

Затем полученный раствор отфильтровали на бумажном фильтре, который вскоре оставили на неделю сушиться, а затем в фарфоровой ступке перетёрли смесь гидроксидов кобальта и цинка, переложив в алундовый тигель, отправили в печь на прокаливании сначала при температуре $900^\circ C$, а после при $1200^\circ C$.



Гидроксидным соосаждением были получены следующие образцы:

Образец	Цвет	Масса цинк. шенита, г	Масса кобальт. шенита, г	Масса $NaHCO_3$, г	Масса образца, г	Выход, %
$Zn_{0,99}Co_{0,01}O$		0,981	0,0098	0,4565	0,082	41
$Zn_{0,98}Co_{0,02}O$		0,972	0,0200	0,4570	0,060	30
$Zn_{0,96}Co_{0,04}O$		0,954	0,0391	0,4575	0,062	31
$Zn_{0,94}Co_{0,06}O$		0,935	0,0587	0,4580	0,060	30

Обсуждение результатов

Эффективности методик синтеза

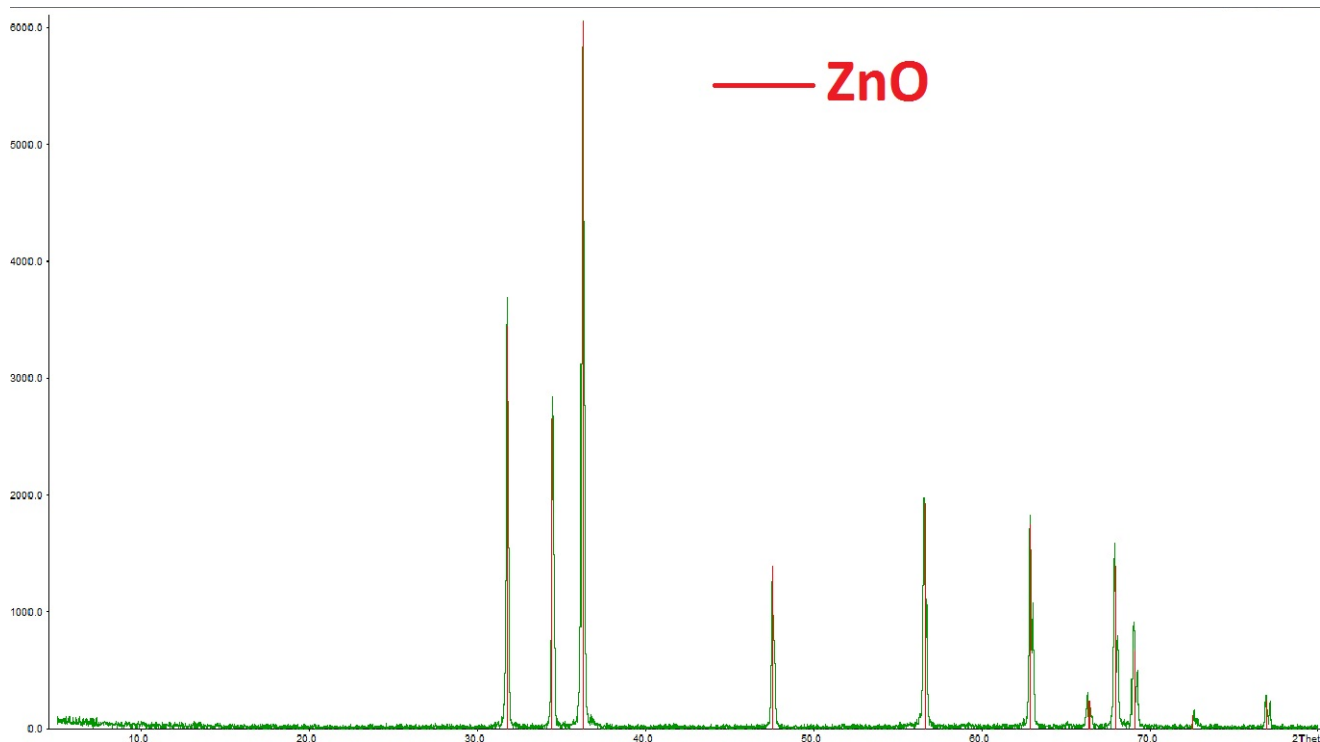
Метод	Плюсы	Минусы
Спекание шенитов	Хороший выход продукта.	Не такой быстрый метод получения; Нужное оборудование не всегда доступно, например как воздуходувная горелка.
Спекание оксалатов	Высокие выходы продукта; Самый простой и быстрый способ получения; Цвет образцов самый насыщенный, что повышает качество ринмановой зелени как красителя; Исключается обжиг на воздуходувной горелке.	Не разработана точная методика соосаждения оксалатов, не установлено как избавиться от комплекса, из-за которого не осаждается часть кобальта, и как предотвратить окисление CoO до Co_3O_4 , что даёт выход $\geq 100\%$; Вещество получается с большим количеством примесей.
Соосаждение гидроксидов кобальта и цинка	(По данным РФА): получались наиболее точные пики, что удобно для анализа данных.	Долгий способ получения; низкий выход продукта.

Таким образом, «спекание оксалатов» мы считаем наиболее эффективным, во-первых, он в отличии от первого происходит заметно быстрее, во-вторых, прокаливаются оксалаты легко и быстро на обычной газовой горелке, в-третьих, продуктами синтеза являются образцы, чьи цвета получаются наиболее яркими из всех трёх методов, что и повышает качество ринмановой зелени, как красителя.

Обработка данных РФА

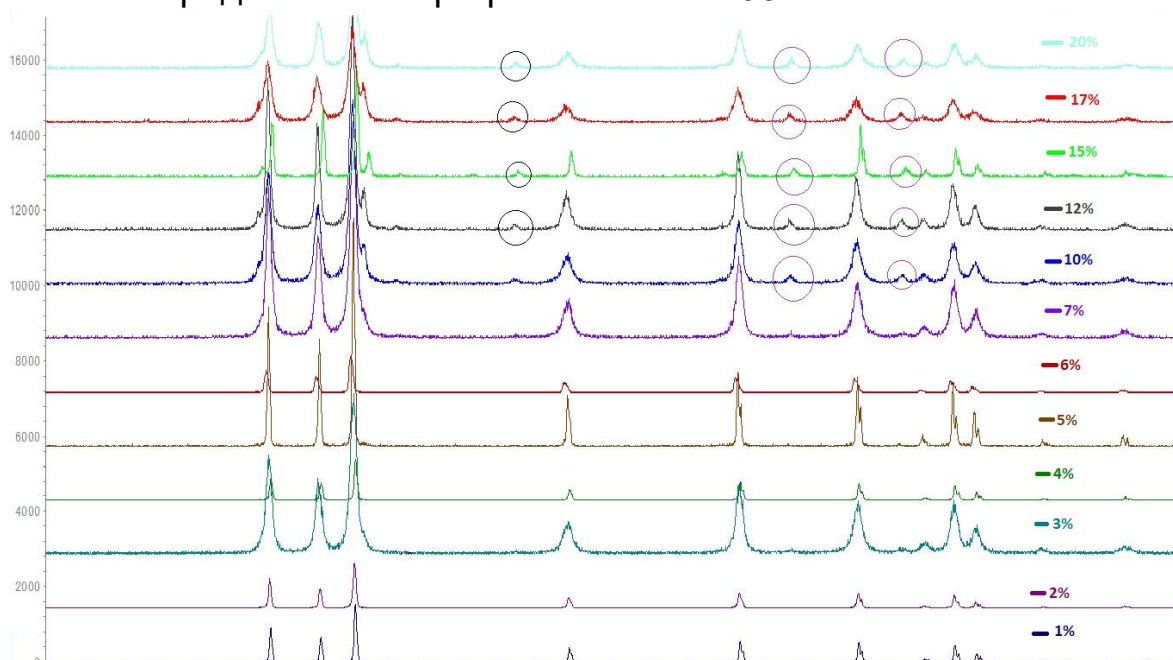
После обжига в печи все образцы были отправлены на рентгенофазовый анализ (РФА). Полученные результаты обрабатывались с помощью программы WinXrow. Сначала все образцы были исследованы на однофазность, потом у некоторых из них были рассчитаны параметры решётки.

Образцы, обожженные в печи при 1200 градусов, с содержанием кобальта меньше 15% и оказались однофазными, из чего следует, что в данной области температур существуют твёрдые растворы $Zn_{1-x}Co_xO$.



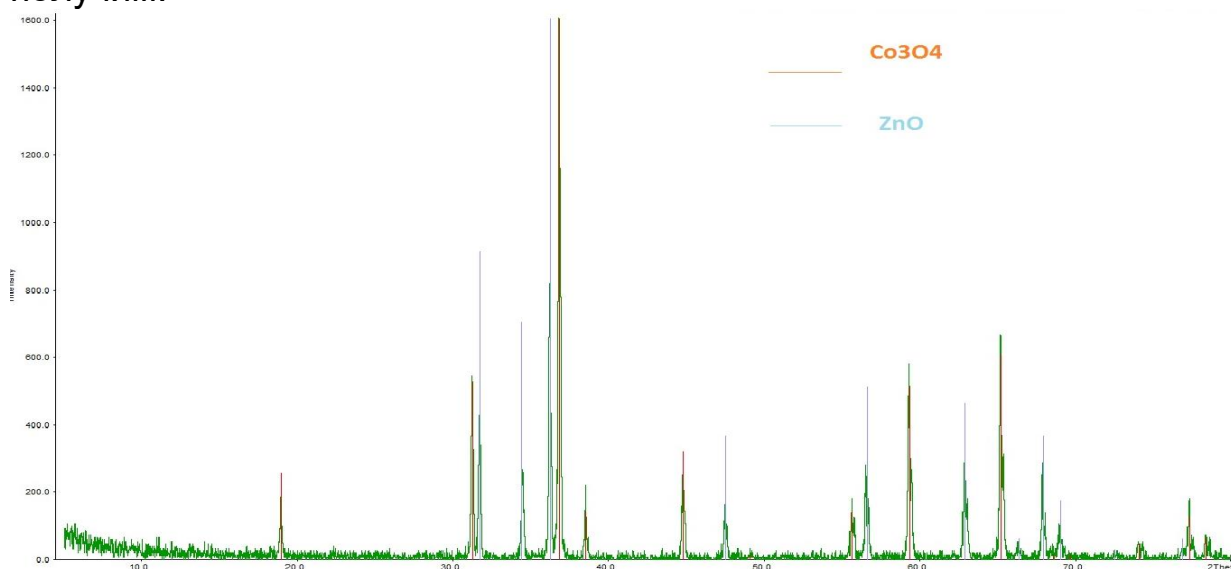
В остальных же образцах, обожженных в печи при 1200 градусов, с содержанием CoO равным или большим 15% на графике CoO-ZnO наблюдалось появление Co_3O_4 , соответственно появляется система становится двухфазной. Обратное замещение (замещать ZnO на CoO) невозможно, поскольку все синтезы проводятся на воздухе, а для данного замещения необходима инертная атмосфера.

Ниже представлены графики от 1% по 35%

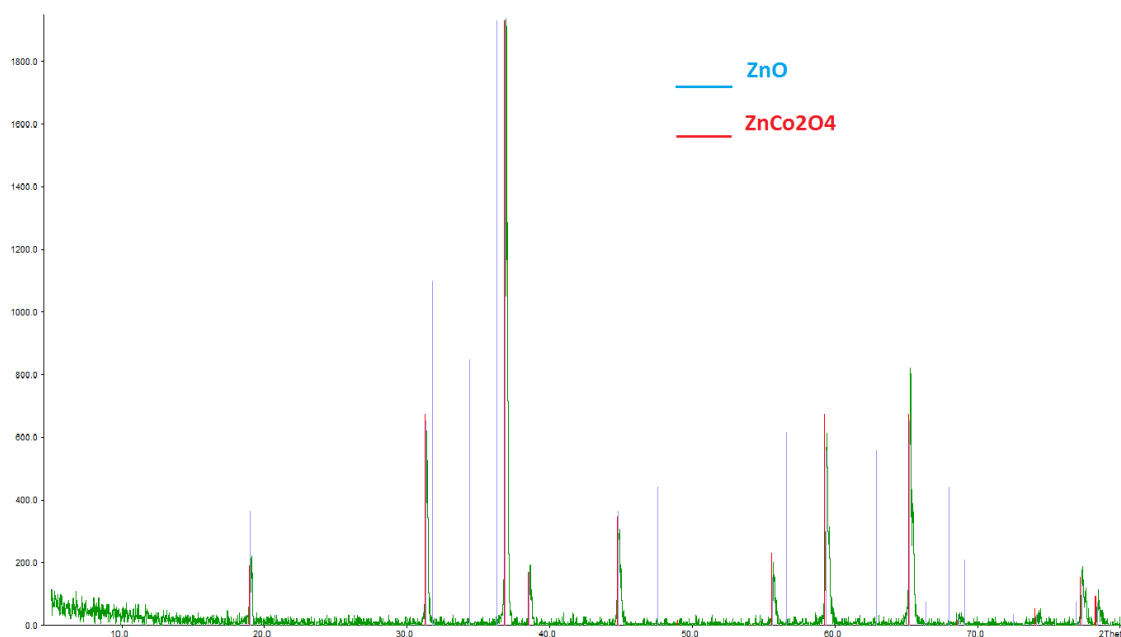


Отмеченные пики показывают на присутствие Co_3O_4 в данных соединениях. При этом пик с самой большой интенсивностью начинает раздваиваться. Соединения с содержанием 1,2,4,6%, синтезированные третьим способом, отличаются от соединений, синтезированных 1 и 2 способами, интенсивностью пиков.

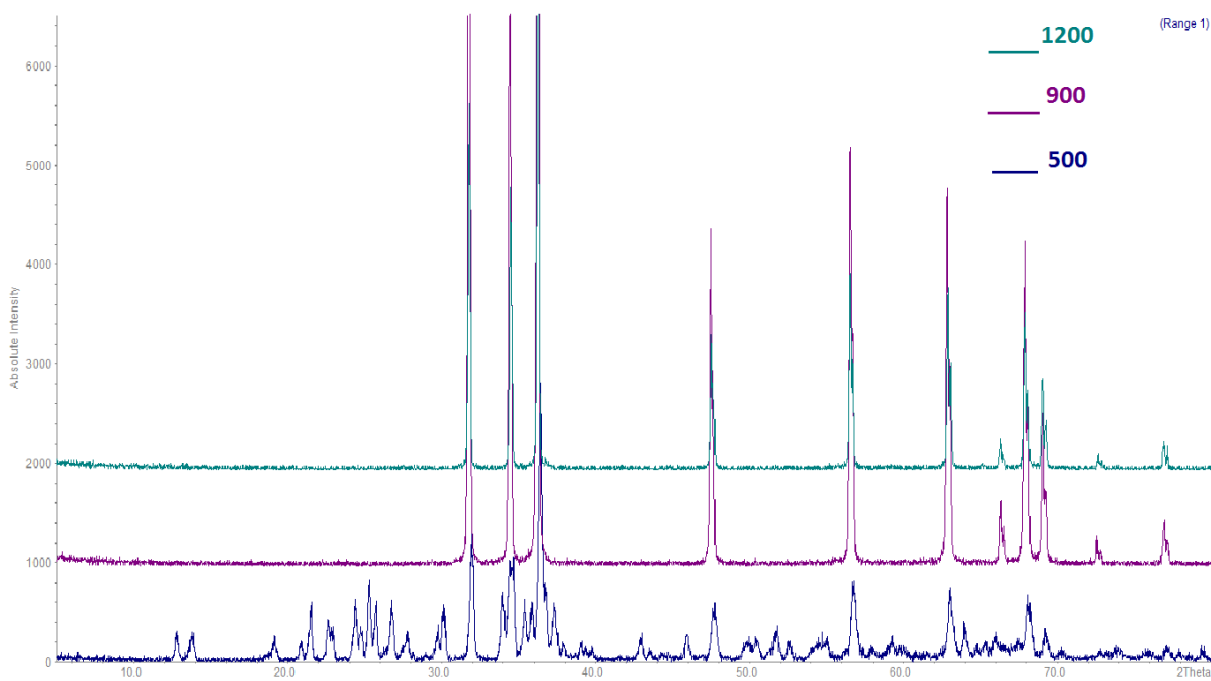
Если же взглянуть на график образца с содержанием CoO 65%, получим:



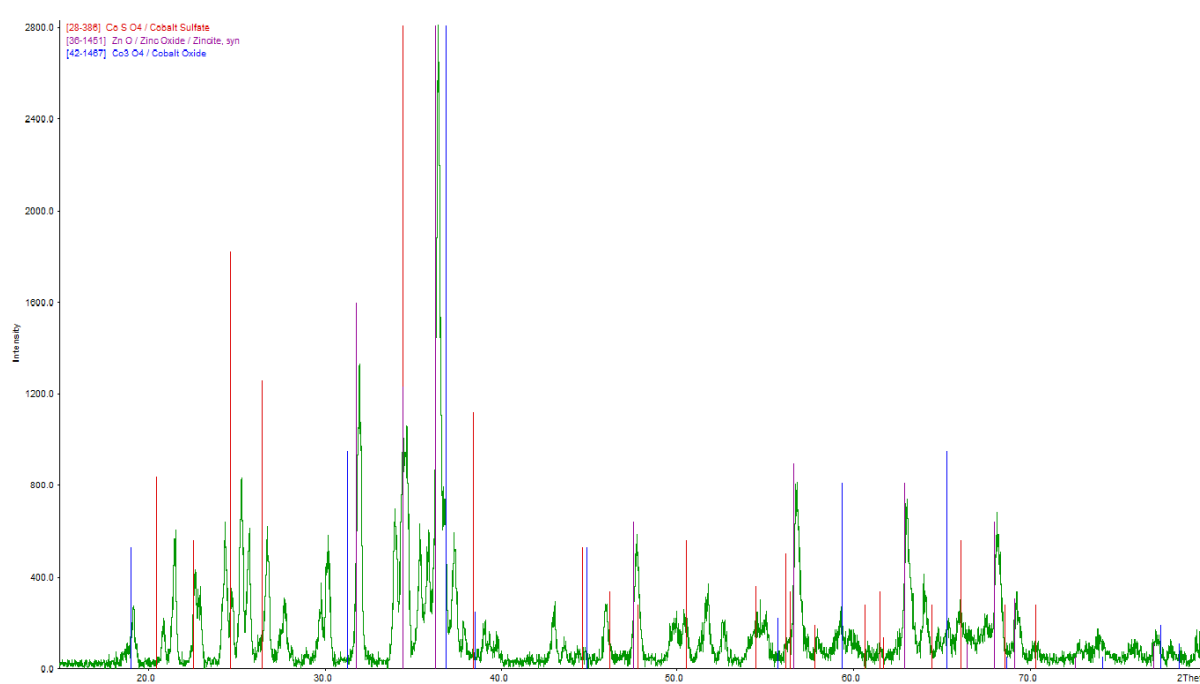
Чем проявляется окисление на воздухе Co_3O_4 .
Посмотрев график образца с содержанием CoO 65%, сделаем выводы,
что ZnO отчасти внедряется в структуру Co_3O_4 :



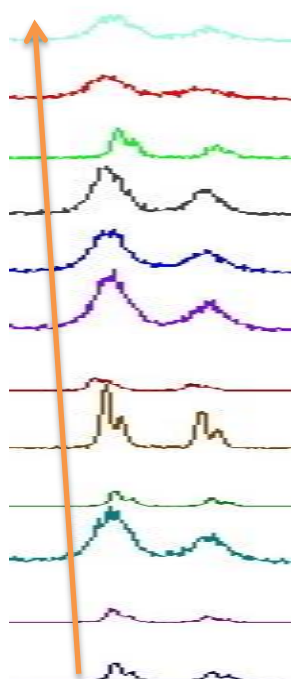
Образуется частично ZnCo_2O_4 , пики которых почти сходны с пиками Co_3O_4 . ZnO в данном графике не наблюдается.
Рассматривая получение ринмановой зелени с содержанием CoO 5% при температурах 500, 900 и 1200, получим:



Соответственно можно узнать примерные фазы в веществе при обжиге в 500 градусов Цельсия. В ней присутствуют CoSO_4 , ZnO и CoO , исходя из фазового анализа:

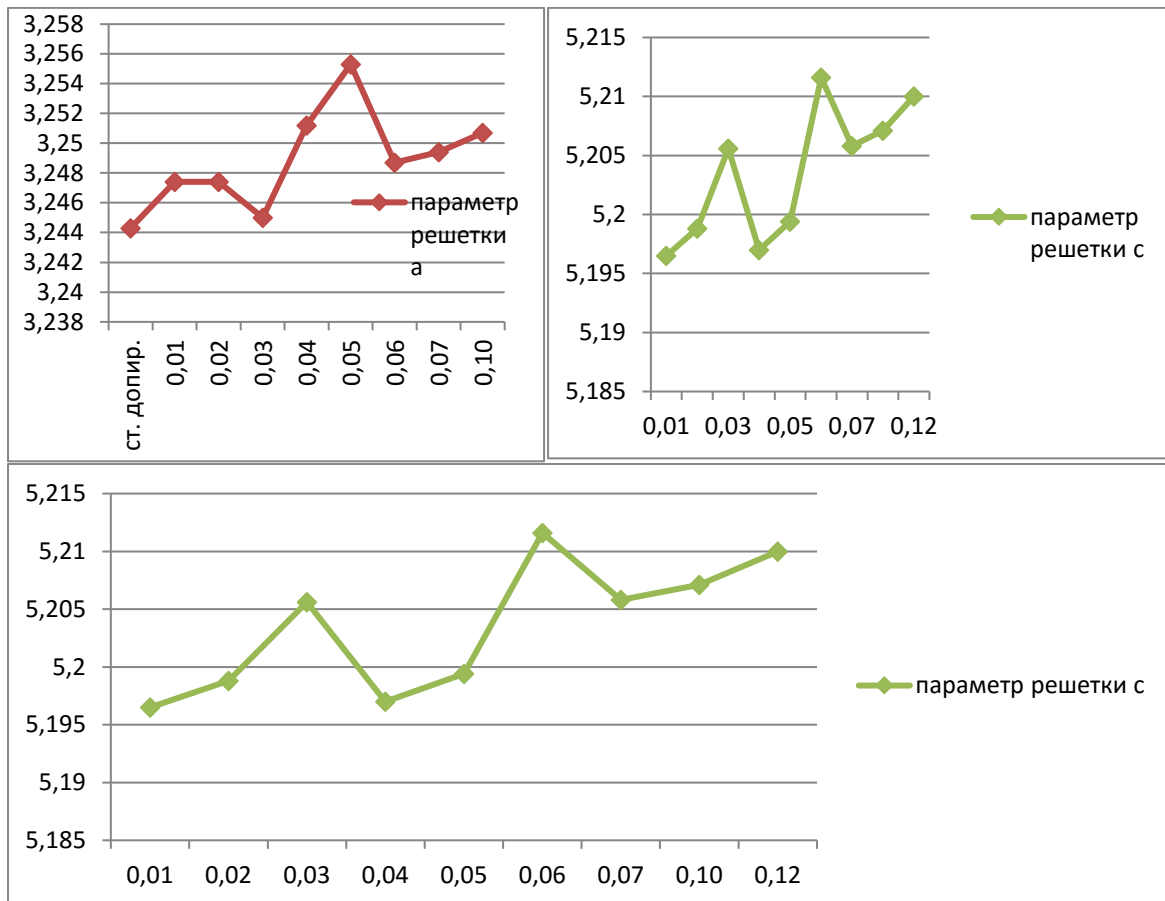


Также из графиков 1%-20%:



Наблюдается некоторое смещение пиков. Это может косвенно указывать на замещение CoO на ZnO , так как ион кобальта больше иона цинка, то увеличивается параметр решётки и межплоскостное расстояние d , а значит, по условию Брегга-Вульфа $n\lambda = 2d\sin\theta$ синус должен уменьшиться $\Rightarrow \theta$ тоже должен уменьшиться, что можно проследить по графику.

Проверим, выполняется ли **закон Вегарда** в нашей работе:



Как мы можем наблюдать, закон Вегарда частично выполняется.

Выводы

В ходе проделанной работы в качестве выводов можно сказать следующее, мы:

- ✓ Синтезировали ринманову зелень тремя различными методами, при разных температурах и определили, что «спекание оксалатов» является самым эффективным методом её получения.
- ✓ Пронаблюдали, что окраска вещества зависит от концентрации реагентов (например, с возрастанием содержания кобальта в соединении $Co_xZn_{1-x}O$ вещество постепенно приобретало чёрный оттенок)
- ✓ При обработке данных РФА мы установили, однофазны ли образцы, таким образом, найдя для системы $Zn-Co-O$ примерный предел растворимости CoO в ZnO при данных условиях обжига.
- ✓ Научились с помощью программы WinXrow определять параметры кристаллической решетки однофазных образцов для системы $Zn-Co-O$ и смогли проверить справедливость *закона Вегарда* для неё.
- ✓ Приобрели некоторые навыки работы в химической лаборатории: умение пользоваться химической посудой и газовыми горелками, взвешивать вещества, фильтровать, высушивать, прокаливать.
- ✓ Расширили опыт работы с докладами, отчётами и выступлением перед публикой

Будущим первокурсникам!

Эти 10 недель, которые пройдут весьма быстро, но не бесследно(!), станут хорошим шансом совершенствования ваших навыков работы в лаборатории, возможно, столкнут с тем, с чем вы никогда не сталкивались, касательно как синтезов веществ, так и специального оборудования и химической посуды. Однако подходить к подобному виду работы нужно планомерно и ответственно с самого начала, поэтому, как люди, прошедшие это нелёгкое, но стоящее того испытание, хотим поделиться своими личными наблюдениями для правильного выполнения практикума:

- 1) Не забывайте своевременно заполнять рабочий журнал, записывать результаты каждого взвешивания, наблюдения, расчётов. Делайте это аккуратно, разборчиво, чтобы в дальнейшем вам, разумеется, было легче анализировать процесс синтеза и затем оформлять отчёт о проделанной работе.
- 2) Делайте все осознанно, но если вы в чем-то все-таки не уверены, не стесняйтесь уточнить у преподавателя, в противном случае все может обернуться против вас.
- 3) Начинайте оформление отчёта пошагово, не накапливайте большой объем информации и не откладывайте на последний момент, думая, что всегда так будет легко и свободно, как в начале учебного года, ко дню защиты работ у вас и так будут загруженные трудовые будни и куча дел.
- 4) Постарайтесь как можно раньше познакомиться с методом рентгенофазового анализа (РФА), в освоении он на вид не такой простой, однако не раз к нему ещё придётся обращаться.
- 5) Фотографируйте все образцы и этапы синтеза, фотографии будут неотъемлемой частью вашего доклада.
- 6) Раньше приходите на практикум, чтобы успеть занять для образцов место на обжиг.

Желаем успехов!

Благодарности

Хотим выразить благодарность:

- ❖ **Александрю Ивановичу Жирову, Олегу Александровичу Брылёву, Анастасии Вадимовне Григорьевой, Льву Артёмовичу Трусову** – за ценные практические рекомендации и справедливую критику
- ❖ **Алексею Викторовичу Гаршеву** и коллективу лаборатории неорганического материаловедения – за быстрый и качественный рентгенофазовый анализ;
- ❖ **Сергею Геннадьевичу Дорофееву** – за высокотемпературный отжиг;
- ❖ **Евгению Васильевичу и Галине Давыдовне** – работникам лаборатории – за предоставленные комфортные условия работы на практикуме;
- ❖ Аспиранткам **Ане** и **Алине** – за специальную консультацию и помощь по работе с РФА и WinXPOW.

Список использованной литературы

- Д. О. Чаркин, А. И. Баранов, П. С. Бердоносков
Методическая разработка к практикуму «Начала химического эксперимента»
- Отчеты по 10-недельным практикумам прошлых лет
- Интернет-ресурсы <http://ru.wikipedia.org>. «Википедия»
- Неорганическая химия в трёх томах Под редакцией Ю. Д. Третьякова
- Практикум по неорганической химии, учебное пособие под ред. В.П. Зломанова. М.: МГУ, 1994.
- Б р а у е р Г. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Мир, 1985-1986.