

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 студенты 1 курса:

Ревенко Александр

Судаков Александр

Винокуров Виталий

Научные руководители:

Брылёв О.А.

Жиров А.И.

Зыкин М.А.

Григорьева А.В.

г. Москва

2017

Оглавление

Введение.....	3
Шпинели: общие данные.....	3
Шпинели: строение.....	4
Свойства.....	5
Ринманова зелень.....	6
Цели и задачи.....	8
Экспериментальная часть.....	9
Синтез ринмановой зелени $Zn_{1-x}Co_xO$ методом твердофазного спекания.....	9
Синтез шпинели $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ методом гидрокарбонатного соосаждения.....	11
Синтез шпинели $Co_xZn_{2-x}SnO_4$ методом оксалатного осаждения.....	14
Обработка результатов.....	16
Ринманова зелень $Co_xZn_{1-x}O$	16
Шпинель $Co_xZn_{2-x}SnO_4$	19
Шпинель $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$	23
Выводы.....	26
Список использованной литературы.....	27
Благодарности.....	27

Введение

Шпинели: общие данные

Шпинели – крупный класс соединений сложных оксидов с общей формулой AB_2O_4 , где А — Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ; В — Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ti^{4+} , V^{3+} . Они представляют собой системы твёрдых растворов с широко развитым изоморфизмом катионов А и В. в пределах каждого изоморфного ряда смесимость минералов полная, между членами различных рядов ограниченная.

Красный - ведущий оттенок шпинели, но чаще встречаются камни с неоднородным окрасом. Так, различают фиолетово-красные, оранжево-красные и розово-красные шпинели. Менее распространены шпинели желтого, голубого, зеленого и черного оттенков (рис.1).



Рис. 1. Разновидности шпинелей

В основном, минералы группы шпинели присутствуют в качестве аксессуарных в основных изверженных породах, некоторых пегматитах. Многие шпинели – важные руды хрома, железа, марганца, титана, цинка. Они применяются при производстве керамики, огнеупоров, термоустойчивых красок, бронестекол. Прозрачная разновидность минерала – благородная

шпинель – является драгоценным камнем. Крупные (размер по ребру более 10 мм) непрозрачные трещиноватые кристаллы розовой шпинели используются как коллекционный материал. Так же, с конца 1990-х годов в качестве катодов для литий-ионных аккумуляторов используется LiMn_2O_4 , имеющий структуру прямой шпинели. Кроме того, шпинель $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ рассматривается в качестве возможного анодного материала для высокомоощных элементов.

Шпинели: строение

Главный представитель данной группы – благородная шпинель MgAl_2O_4 . Ее цвет варьируется от зеленовато-синего до черного, так же существуют формы розового, красного (обусловлен наличием примесей) цветов. Встречается преимущественно в форме октаэдрических кристаллов (другие простые формы редки) небольших размеров.

Кристаллические структуры шпинелей родственны собственно минералу шпинели (рис. 2).

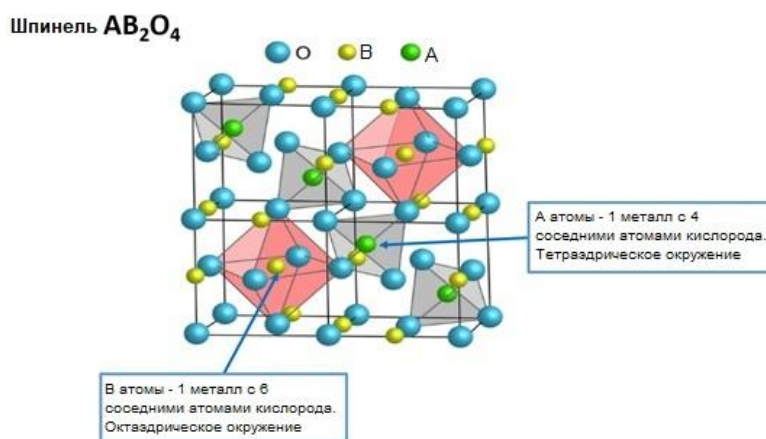


Рис. 2. Структура шпинели

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 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.

То, 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.

Свойства

Большинство шпинелей нерастворимы в воде, разбавленных растворах щелочей и кислот. Для растворения необходимы концентрированные кислоты или растворы $KHSO_4$ и Na_2CO_3 . Они главные носители магнитных свойств горных пород. Для всех минералов характерны высокая твердость (5-8 по минералогической шкале), химическая и термическая устойчивость. Характерны высокотемпературные условия образования и плавления. Устойчивы к выветриванию, сохраняются в россыпях.

Ринманова зелень

Ринманова зелень (или кобальтова зелень) является твердым раствором оксида кобальта в оксиде цинка с общей формулой $Zn_{1-x}Co_xO$. При малых долях CoO образуется твердый раствор CoO в ZnO зеленого цвета, а при малых долях ZnO – твердый раствор ZnO в CoO розового цвета (кристаллическая решетка типа $NaCl$).

Оксиды цинка и кобальта различны по своей кристаллической структуре (ZnO - вюрцит, CoO –галит на рис 3).

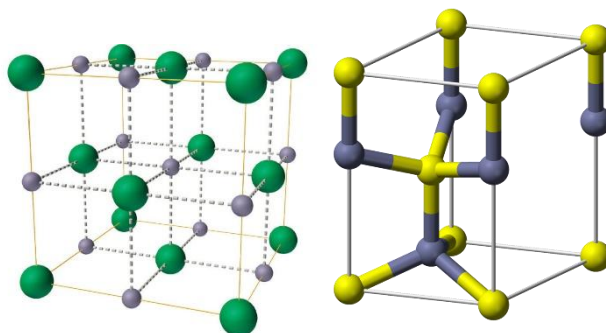


Рис. 3 . Кристаллические структуры CoO и ZnO

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. Соответственно, будет наблюдаться предел растворимости CoO в ZnO . По фазовой диаграмме (рис. 4) можно предположить, что предел растворимости будет около 15-20%.

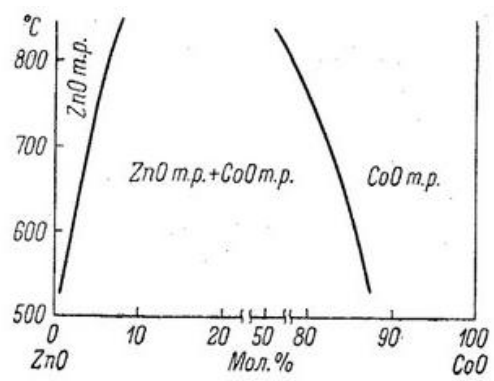


Рис. 4. Фазовая диаграмма оксидной системы ZnO – CoO

Цели и задачи

В данной работе была поставлена следующая *цель*: синтезировать различными методами и исследовать ринманову зелень $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, шпинели состава $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4$ и $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$

Для достижения цели были сформулированы следующие *задачи*:

- Синтезировать ринманову зелень $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, шпинели состава $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4$ и $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ различными методами;
- Проследить зависимость окраски синтезируемых веществ от мольного содержания их компонентов;
- Установить, являются наши вещества твердыми растворами или механической смесью оксидов, и найти взаимосвязь между концентрацией хромофоров и интенсивностью окраски;
- Сравнить окраску некоторых полученных соединений с похожими по цвету пигментами при помощи СДО.
- Проверить выполнение закона Вегарда.

Экспериментальная часть

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

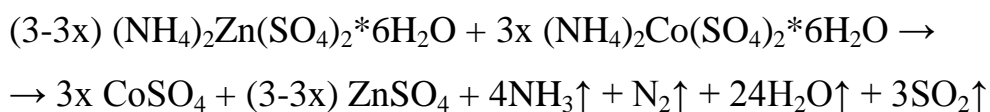
Прекурсоры:

- кобальтаммонийный шенит $((NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)$;
- цинкаммонийный шенит $((NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)$

были взяты готовыми

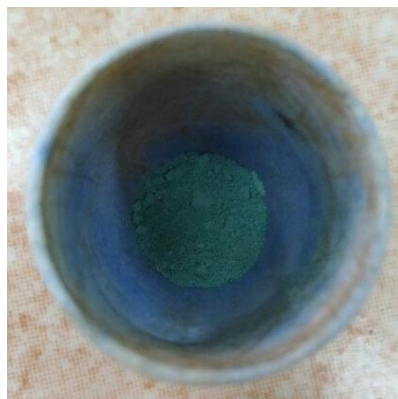
Ход работы:

Навески прекурсоров, приготовленные в расчете на 0,25 г конечного продукта, были перетерты и сыпаны в фарфоровый тигель, после чего прокалены над горелкой Теклю для удаления кристаллизационной воды, разложения шенитов, 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 синий цвет из-за избытка аммиака по отношению к сернистому газу (мол. 4:3) в газовой смеси.

После прокаливания смесь сульфатов была снова перетерта, сыпана в алундовый тигель и прокалена на воздушной горелке для окончательного разложения сульфатов. Окончание реакции подтверждали прекращение выделения газа и позеленение смеси.



После прокаливания смесь была снова перетерта, после чего отправлена на отжиг в печи при 1200°C

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

Значение X, %	m (Zn- шенил), г	m (Co- шенил), 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

Значение X, %	m до термической обработки, г	m после прокаливания на горелке, г	m после прокаливания на воздуходувной горелке, г	m после обжига в печи, г	Выход, %
1	1,2	0,46	0,22	0,2	80
2	1,21	0,43	0,15	0,13	52
5	1,17	0,47	0,19	0,19	76
7	1,17	0,39	0,18	0,17	68
10	1,24	0,42	0,28	0,24	96
15	1,24	0,46	0,23	0,2	80
20	1,23	0,48	0,24	0,2	80
25	1,2	0,3	0,21	0,19	76
30	1,22	0,51	0,22	0,19	76

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

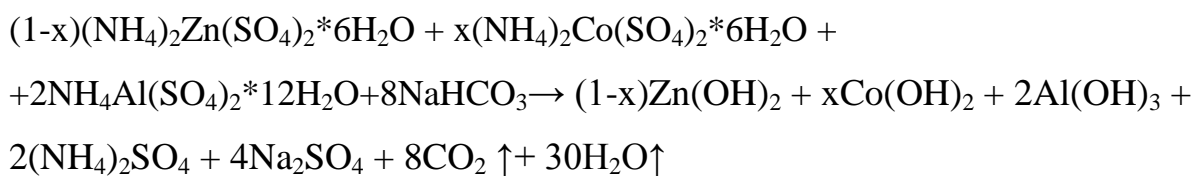
Прекурсоры:

- кобальтаммонийный шенит $((NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)$
- цинкаммонийный шенит $((NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)$
- алюмоаммонийные квасцы $(NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O)$

были взяты готовыми

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.

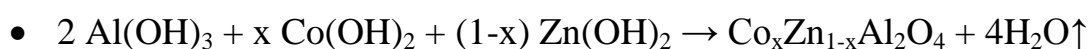
В нагретую до кипения воду (250 мл) (перемешивая при помощи магнитной мешалки) засыпалась смесь реагентов маленькими порциями причём новая порция добавлялась только после прекращения выделения газа. В результате реакции образовался осадок из нерастворимых гидроксидов цинка, кобальта и алюминия:



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.



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:





После прокаливания спёкшийся порошок был снова перетёрт в фарфоровой ступке, засыпан в алундовый тигель и отправлен на отжиг в печи при температуре 1200°C.

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	1,3	0,92
30	0,11	0,44	1,3	0,93
40	0,16	0,39	1,3	0,93

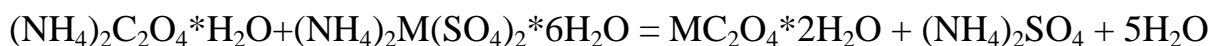
Значение x	m после фильтрования, г	m после прокаливания, г	m после обжига в печи, г	Выход, %
5	0,35	0,21	0,15	60
10	0,4	0,28		
20	0,38	0,25		
30	0,33	0,22	0,17	68
40	0,47	0,27		

Синтез шпинели $Co_xZn_{2-x}SnO_4$ методом оксалатного осаждения

Прекурсоры:

- оксалат кобальта ($CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$),
- оксалат цинка ($ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$),

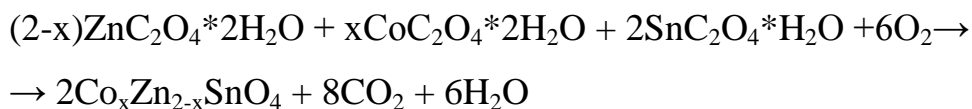
Оксалаты цинка и кобальта получали по похожим методикам. Раствор соответствующего шенита был нагрет и при перемешивании с помощью магнитной мешалки был добавлен раствор оксалата аммония. При этом выпадал осадок (белый в случае Zn и розовый в случае Co). Раствор охлаждался и осадок отфильтровывали.



(M = Zn, Co)

- оксалат олова ($SnC_2O_4 \cdot H_2O$),

Получали путем вливания подогретого раствора оксалата аммония в насыщенный раствор сульфата олова (II) при перемешивании первого с помощью магнитной мешалки. Часть Sn^{2+} перешло в Sn^{4+} в ходе хранения вещества, поэтому мы предварительно в раствор сульфата олова добавили пластинку металлического олова. Сразу же выпал белый осадок требуемого оксалата. Раствор был охлаждён, осадок был отфильтрован на стеклянном фильтре и высушен.





Перетертую смесь реагентов прокаливали в горелке Теклю до прекращения выделения газов. В результате цвет смеси стал зеленовато-коричневым. Далее порошок был заново перетерт, пересыпан в алундовый тигель и отправлен на отжиг в печи при 1200°C

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

Значение X, %	m $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, г	m $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, г	m $\text{SnC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 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

Значение X, %	Масса, рассчитанная по уравнению реакции, г	Масса после прокаливания на горелке, г	Масса после обжига в печи, г	Выход, %
10	0,5	0,4	0,39	78
20	0,5	0,43	0,39	78
30	0,5	0,49	0,48	96
40	0,5	0,49	0,49	98

50	0,5	0,39	0,37	74
----	-----	------	------	----

Обработка результатов

Ринманова зелень $Co_xZn_{1-x}O$

В ходе работы было проверено образуется ли однофазный продукт при 900 °С. Для этого снимался РФА с образца с $x=0.01$. Результаты РФА показаны на рис. 5. На графике видно, что помимо требуемой ринмановой зелени образуется дополнительная фаза раствора ZnO в CoO.

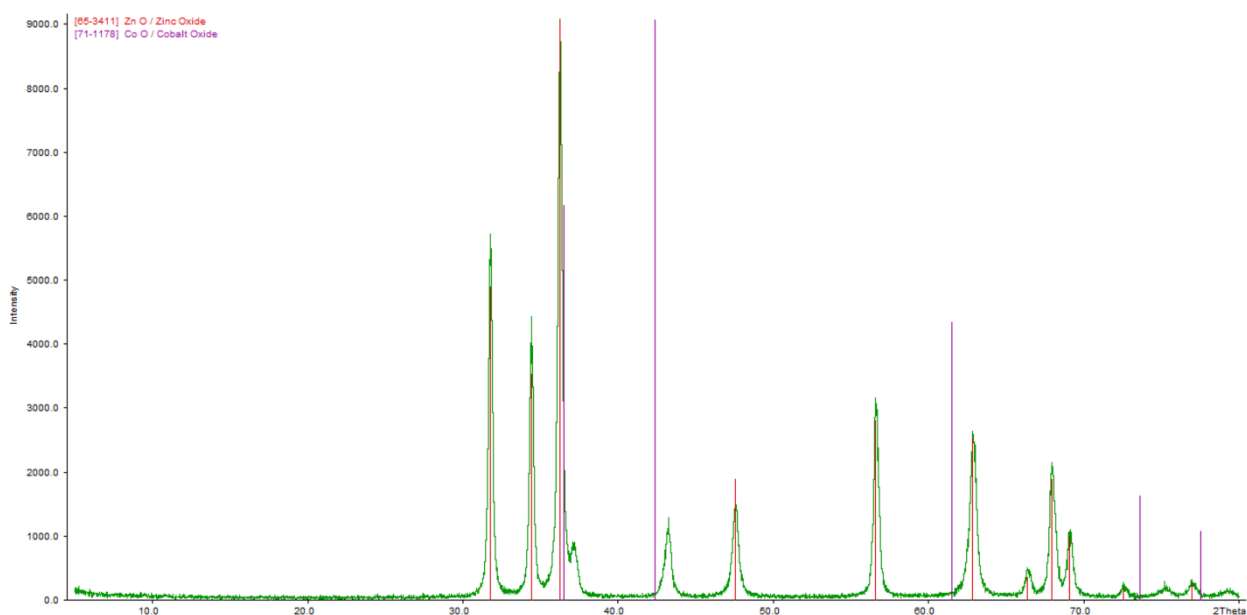


Рис. 5. Результаты РФА, $x=0.01$, $t=900$ °С

Однако при температуре 1200 °С образуется однофазный продукт, что подтверждается результатами РФА (рис. 6).

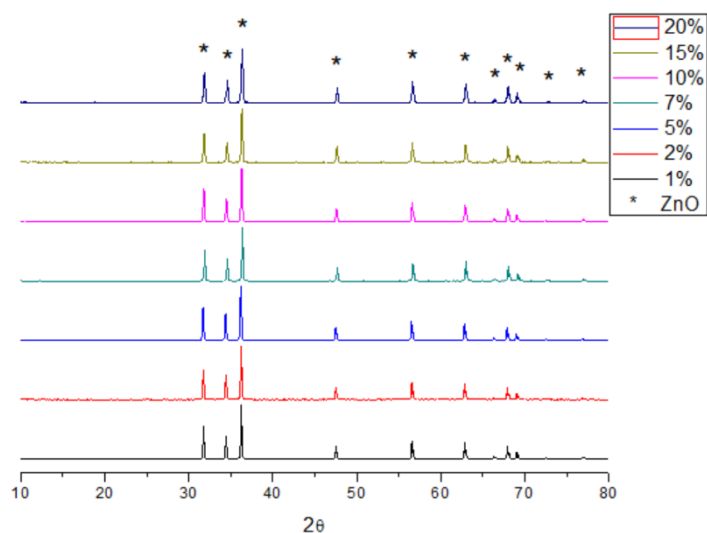


Рис. 6. Результаты РФА, $x=0.01 - 0.2$, $t=1200$ °С

В образцах с мольным содержанием Со $x=0.25, 0.3$ обнаруживается вторая фаза раствора ZnO в CoO (рис. 7).

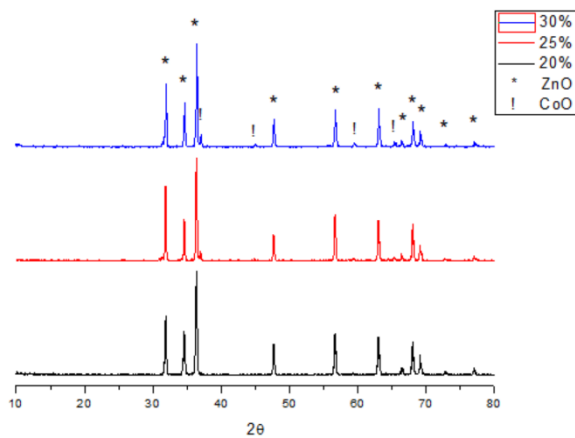


Рис. 7. Результаты РФА, $x=0.2 - 0.3$, $t=1200$ °С

Следовательно, CoO растворяется в ZnO до $x < 0.25$, что согласуется с графическим представлением закона Вегарда (рис.8).

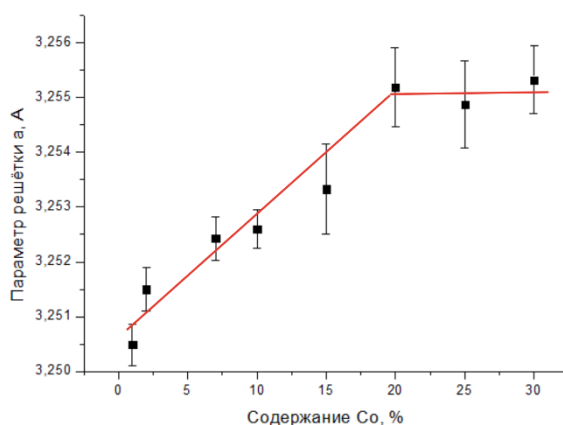


Рис. 8. Закон Вегарда для ринмановой зелени

На графике видно, что при $x < 0.2$ параметр решётки возрастает линейно, а при преувеличении $x = 0.2$ параметр решётки не меняется. Можно предположить, что предел растворимости CoO в ZnO – $x \approx 20\%$.

Также мы решили сравнить порошки Cr_2O_3 и ринманову зелень. Мы выбрали наиболее идентичный по цвету образец (рис. 9) ринмановой зелени ($x = 0.07$) и сравнивали образцы с помощью метода СДО. Стоит отметить, что окраска образцов становилась всё более интенсивной при увеличении мольного содержания Co , пока не стала чёрной после появления примесной фазы CoO .

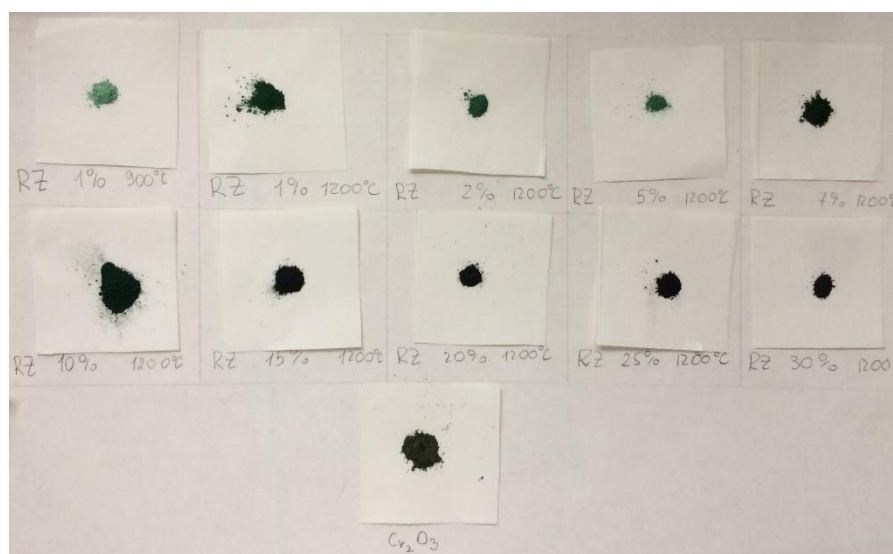


Рис. 9. Образцы ринмановой зелени

Результаты измерений представлены на рис. 10.

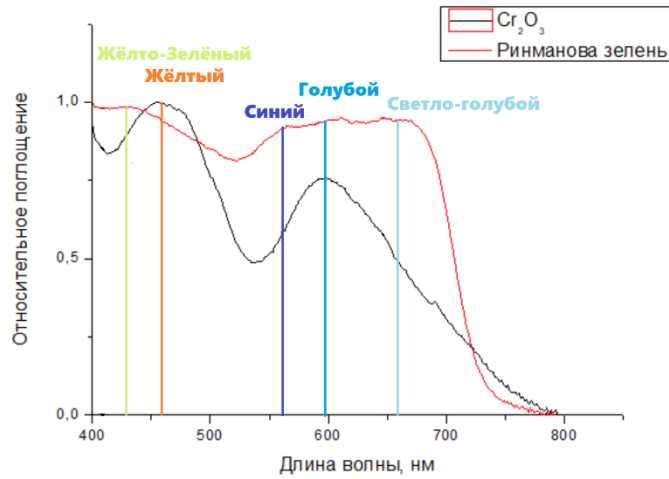


Рис. 10. Результаты СДО для ринмановой зелени ($x=0.07$) и Cr_2O_3

На графиках видно, что спектры поглощения Cr_2O_3 и ринмановой зелени отличаются. Например, оксиду хрома (III) соответствуют 2 пика (жёлтого и синего, характерные для Cr^{3+}), а у ринмановой зелени наблюдается 4 пика (3 пика синего, соответствующих Co^{2+} и жёлтый, соответствующих Zn^{2+}). Также стоит отметить разные относительные интенсивности пиков образцов.

Шпинель $Co_xZn_{2-x}SnO_4$

Для сравнения методов оксалатного осаждения и твёрдофазного спекания был проведён РФА для образцов с одинаковыми параметрами, но синтезируемых разными методиками ($x=0.1$, $t=1200$ °C). Результаты анализа приведены на рис. 11.

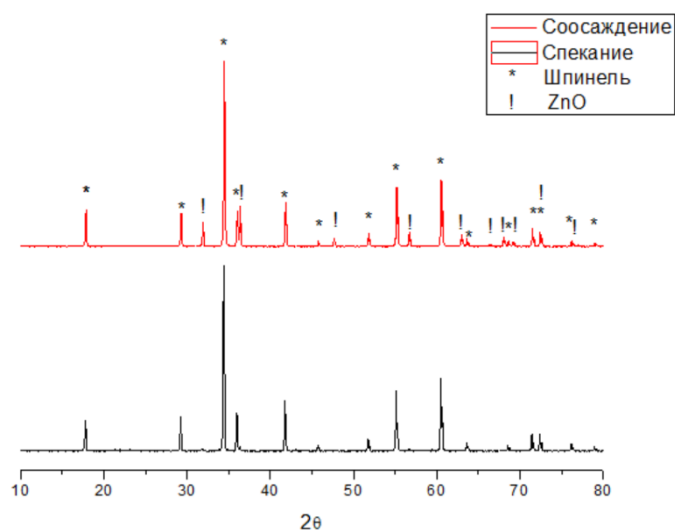


Рис. 11. Результаты РФА для $x=0.1$, $t=1200$ °С, синтезируемых разными методиками.

По результатам РФА можно сказать, что при синтезе методом оксалатного соосаждения получается примесная фаза оксида цинка, а при синтезе методом твёрдофазного спекания получается однофазный продукт. Все остальные синтезы мы проводили с помощью метода твёрдофазного спекания.

При температуре обжига 900 °С нельзя получить однофазный продукт. Об этом свидетельствует результат РФА для образца с $x=0.1$ и $t=900$ °С (рис. 12). Как видно из графика, шпинель образуется, но также образуются фазы оксидов цинка и олова (IV).

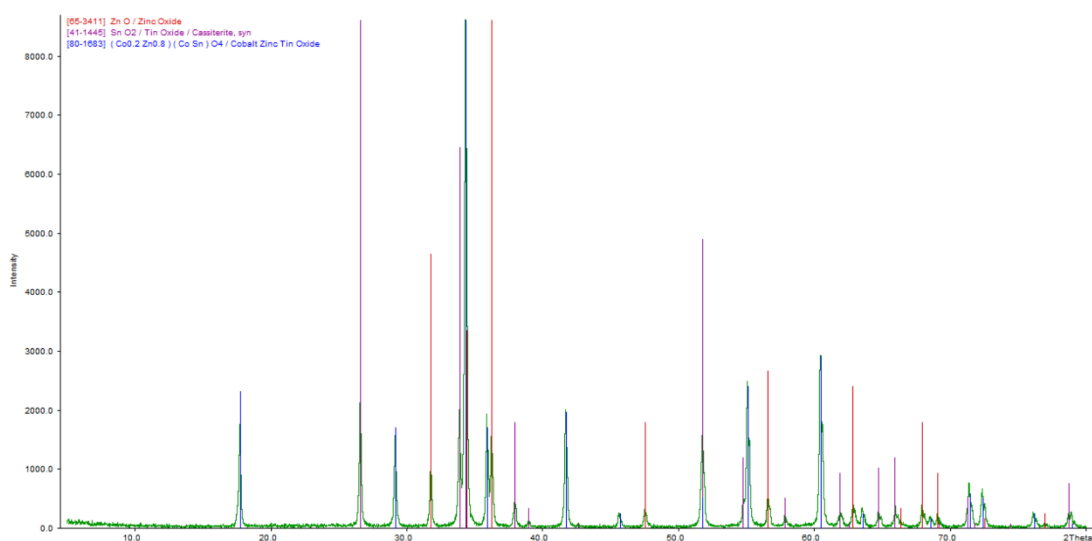


Рис. 12. Результаты РФА, $x=0.1$, $t=900$ °С

В итоге мы синтезировали все остальные образцы при температуре 1200 °С. Результаты РФА полученных образцов представлены на рис. 13. Стоит отметить, что практически все образцы получились с малым примесным содержанием оксида олова (IV), что можно связать с ошибкой при проведении эксперимента или с примесями в полученных прекурсорах.

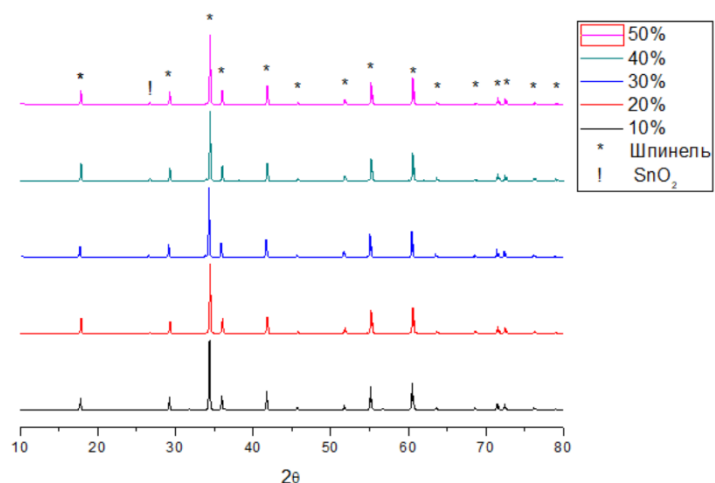


Рис. 13. Результаты РФА, $x=0.1-0.5$, $t=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$

Для оловянной шпинели мы построили зависимость параметра решётки от мольного содержания Со (рис. 14).

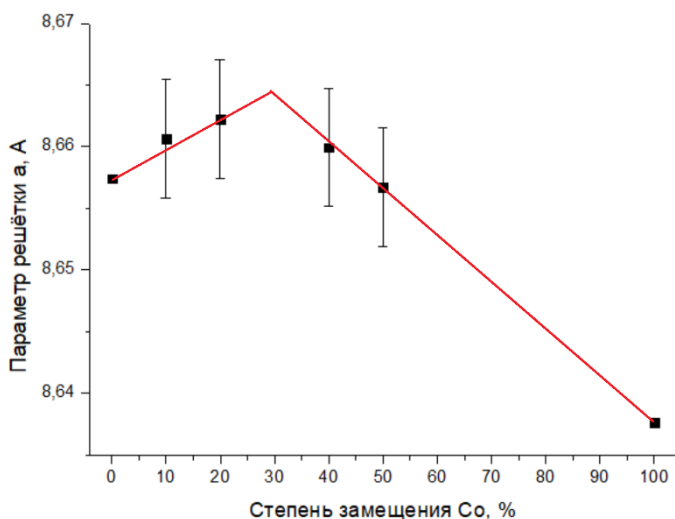


Рис. 14. Закон Вегарда для $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4$

Полученный вид зависимости можно связать со следующим. В данной шпинели Co/Zn в крайних точках находятся и в октаэдрическом и в тетраэдрическом окружениях (радиус Co^{2+} меньше радиуса Zn^{2+} в тетраэдрическом окружении и больше в октаэдрическом окружении). Можно предположить, что при допировании сначала кобальт идёт в октаэдрическую позицию, что приводит к увеличению параметра решётки, а потом замещается в тетраэдрическую позицию, что приводит к уменьшению

параметра решётки. Можно предположить, что кобальт начинает замещаться в тетраэдрическую позицию при $x \approx 30\%$.

Для образцов с $x=0.1, 0.3, 0.5$ мы сняли СДО, результаты которого приведены на рис.15. На графике отчётливо видно 3 пика, которые соответствуют поглощению иона Co^{2+} . Поглощение увеличивается при движении к зоне ультрафиолетового излучения, так как тогда энергия фотонов приближается к энергии запрещённой зоны вещества.

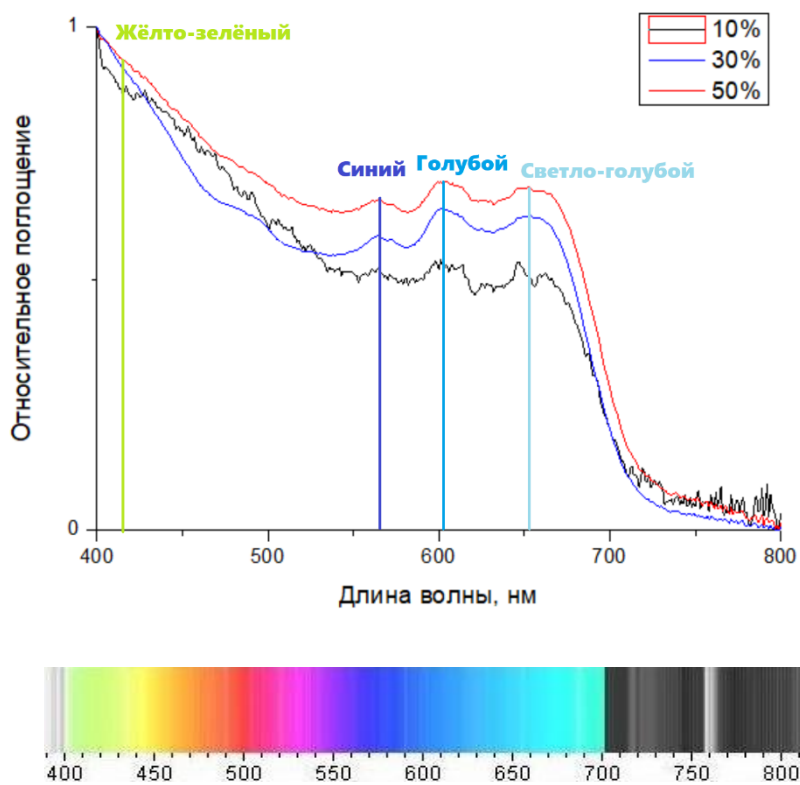


Рис. 15. Результаты СДО для $x=0.1, 0.3, 0.5$

Стоит отметить, что поглощение увеличивается при увеличении мольного содержания Co , что соответствует видимым цветам образца (рис. 16). Окраска веществ становится более зелёной при увеличении мольного содержания Co .

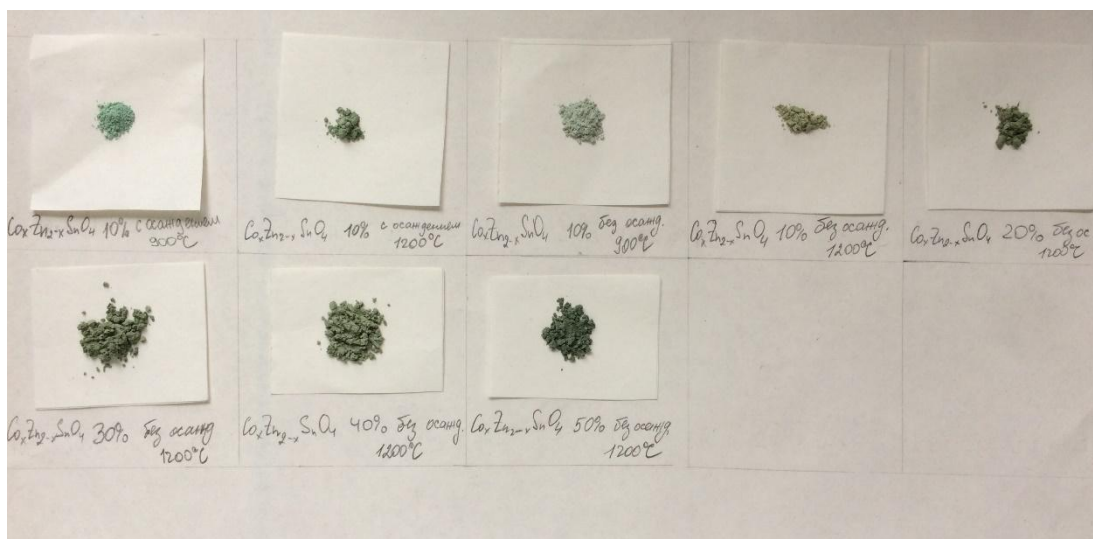


Рис. 16. Образцы шпинели $Co_xZn_{2-x}SnO_4$

Шпинель $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$

В ходе синтеза мы заметили, что после прокаливания на горелке Теклю образец принимал идентичный цвет что и образцы после обжига в муфельной печи. Мы решили проверить образуется ли шпинель уже после прокаливания. Из результатов РФА (рис. 17) видно, что после прокаливания на горелке Теклю образец аморфен (наличие гало).

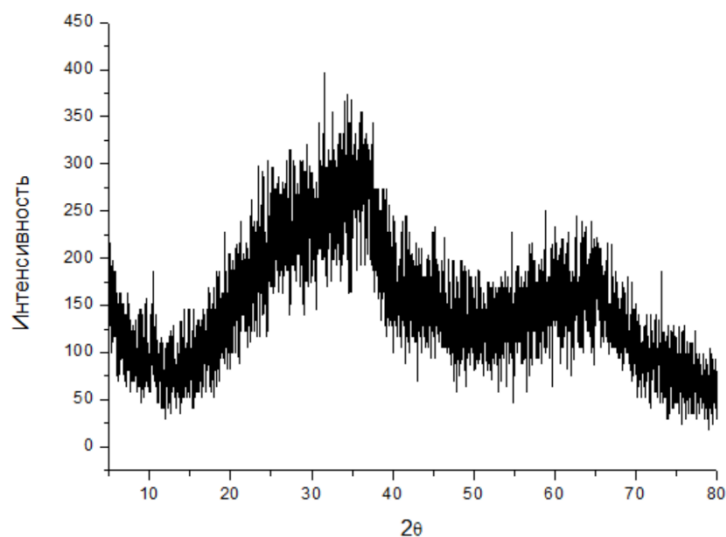


Рис. 17. Результаты РФА, $x=0.1$, после горелке Теклю

Однако при 1200 °С образуется однофазный продукт (рис.18).

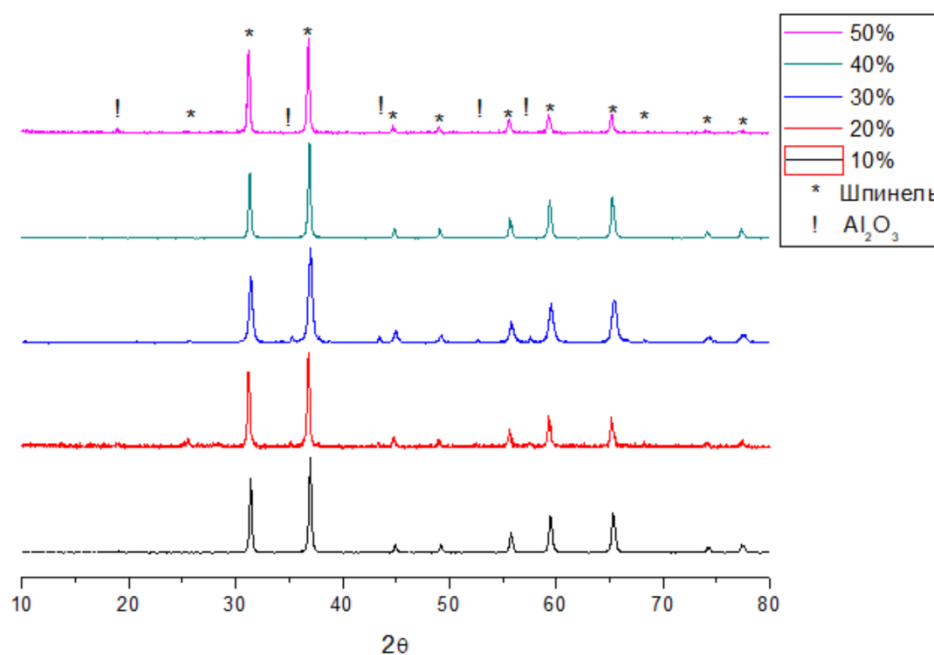


Рис. 18. Результаты РФА, $x=0.1 - 0.5$, $t=1200$ °С

Но стоит отметить, что в образцах $x=0.2$, 0.3 присутствуют примеси корунда Al_2O_3 . В образце $x=0.3$ количество корунда существенно, поэтому мы не учитывали его при построении зависимости параметра решётки от мольного содержания Co (рис. 19).

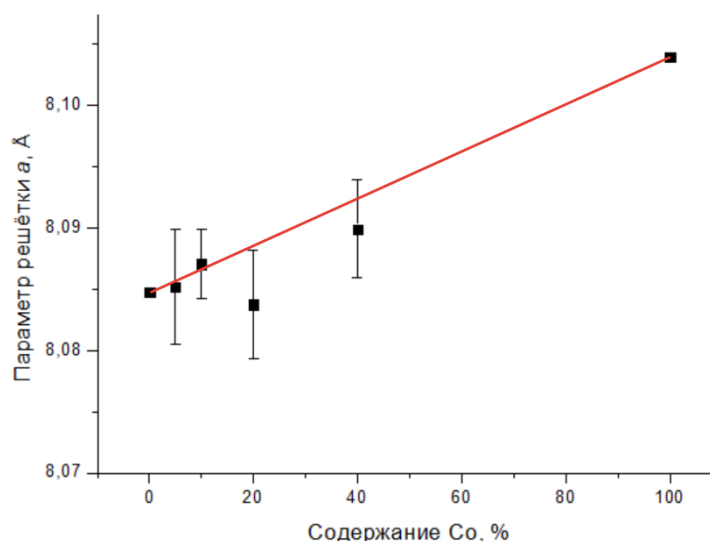


Рис. 19. Закон Вегарда для $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$

Рассматривая образцы можно заметить, что окраска веществ становится более интенсивной при увеличении мольного содержания кобальта (рис. 20).

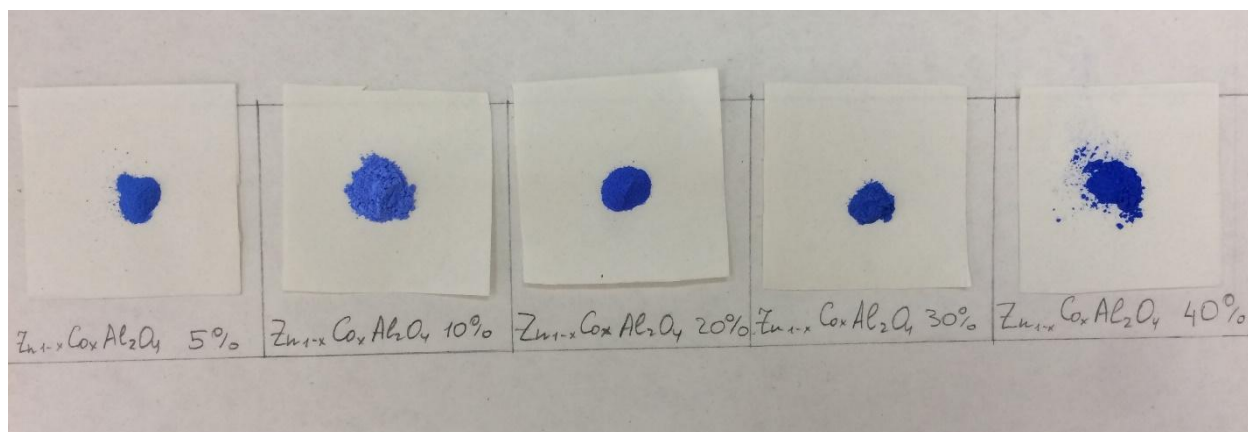


Рис. 20. Образцы $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$

Выводы

- Получили ринманову зелень состава $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, вычислили предел растворимости ($\approx 20\%$), сравнили образец с Cr_2O_3 с помощью СДО.
- Синтезировали шпинель состава $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SnO}_4$ двумя способами. Наилучшим оказался метод спекания оксалатов.
- Получили шпинель состава $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, выявили зависимость окраски образца от содержания Co. Подтвердили выполнение закона Вегарда.
- Проверили выполнение закона Вегарда для образцов.

Список использованной литературы

1. Д.О. Чаркин, А.И. Баранов, П.С. Бердоносков. Методическая разработка к практикуму "Начала химического эксперимента"
2. Никольский Б.П. Справочник химика, т. 3. Л.: «Химия», 1965
3. Вест А. Химия твердого тела. М.: «Мир», 1988.
4. Отчеты по 10-недельным практикумам прошлых лет
5. Третьяков Ю.Д. Неорганическая химия. Химия переходных элементов, кн.2, М.: «Академия», 2007
6. Л. Ф. Борисенко. Горная энциклопедия, т. 5, М., 1991, с. 435.

Благодарности

Мы хотели бы выразить искреннюю благодарность:

- Жирову Александру Ивановичу за ценные указания и помощь в проведении исследований.
- Брылёву Олегу Александровичу, за полезные советы.
- Дорофееву Сергею Геннадьевичу за отжиг образцов в печи.
- • Лебедеву Василию Александровичу за проведение РФА.
- Береговой Галине Давыдовне, за предоставление лаборатории, оборудования и реактивов.