

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА.

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

отчет по десятинедельному практикуму:

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ РИНМАНОВОЙ ЗЕЛЕНИ И
ШПИНЕЛЕЙ СОСТАВА $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$**

Выполняли:

Студенты I курса ФНМ МГУ

Арабов Рустам

Тумбинский Константин

Руководители:

Харченко А.В.

Григорьева А.В.

Ларионов Д.С.

Глазкова Я.С.

Москва, 2019

Содержание

1.Введение	3
2.Обзор литературы	4
2.1 Свойства оксида цинка (II)	4
2.2 Свойства оксида алюминия	5
2.3 Свойства оксида кобальта (II)	5
2.4 Ринманова зелень	6
2.5 Шпинели	6
3.Экспериментальная часть	7
3.1 Исходные вещества	7
3.2 Синтез	7
3.2.1 Предварительная очистка прекурсоров	7
3.2.2 Синтез прекурсора $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7
3.2.3 Синтез ринмановой зелени	8
3.2.4 Синтез шпинели состава $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$	9
3.5 Исследование полученных веществ и анализ результатов	10
3.5.1 Рентгенофлуоресцентный анализ	10
3.5.3 Растровая электронная микроскопия	13
3.5.4 Проверка закона Вегарда для $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$	15
4.Выводы	16
5.Список литературы	17

1.Введение

Цель данной работы состояла в получении и последующем исследовании твердого раствора на основе ZnO при допировании его CoO , а также шпинелей на основе оксидов цинка и алюминия при допировании их оксидом кобальта(II). Также целями этой работы было изучение изменения окраски соединений при вариации содержания хромофора и оценка изменения параметра кристаллической решетки шпинелей при замещении атомов Zn атомами Co .

2.Обзор литературы

2.1 Свойства оксида цинка (II)

ZnO - бесцветные кристаллы, кристаллическая решетка гексагональная сингония типа вюрцита (рис. 1) ($a=0,32495$ нм, $c=0,52069$ нм, $Z=2$). Сублимируется при температуре 1800°C ; плотность $d=5,61$ г/см³; теплоемкость $C_p^{\circ}=40,28$ Дж/(моль*К).

ZnO при нагревании сначала желтеет и сублимируется при дальнейшем нагревании. Изменение окраски при нагревании обусловлено уменьшением ширины запрещенной зоны и сдвигом края в спектре поглощения из УФ-области в синюю область видимого спектра.

В природе оксид цинка (II) представлен в виде минерала цинкита. Кристаллический ZnO получают термическим разложением некоторых солей цинка (ацетата, нитрата или карбоната), обжигом ZnS или извлекают из продуктов производства металлургических заводов. ZnO находит применение в химической промышленности как белый пигмент в изготовлении красок и эмалей, используется в качестве катализатора вулканизации некоторых каучуков и в синтезе метанола.

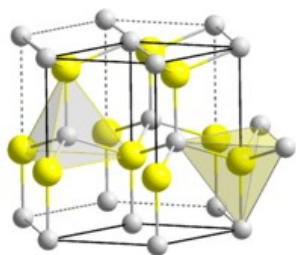


Рис. 1. Структура вюрцита.

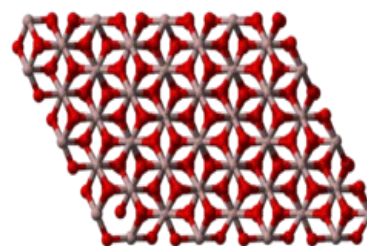


Рис. 2. Структура Al_2O_3

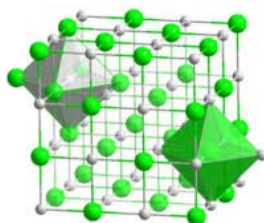


Рис. 3. Структура NaCl

2.2 Свойства оксида алюминия

Al_2O_3 - бесцветные нерастворимые в воде кристаллы, имеет несколько кристаллических структур, при температурах ниже 2044°C самой стабильной является α - Al_2O_3 , которая имеет ромбоэдрическую кристаллическую решетку (рис. 2) ($a=0,4785$ нм, $c=0,1299$ нм). Температура плавления равна 2044°C , плотность равна $d=3,99$ г/см³, удельная теплоемкость $C_p^\circ=30$ Дж/(моль*К).

Al_2O_3 является амфотерным оксидом, растворяется в горячих растворах и расплавах щелочей, слабо растворим в кислотах из-за своей прочной кристаллической решетки.

Встречается в природе как минерал корунд, также содержится в драгоценных камнях, таких как рубин, сапфир других. Получают Al_2O_3 из бокситов, нефелинов, каолина или алунита с помощью алюминатного или хлоридного методов. Драгоценные камни которые образует Al_2O_3 используются в ювелирной промышленности. Также оксид алюминия используется при изготовлении подложек, прочной огнеупорной керамики и зубных протезах.

2.3 Свойства оксида кобальта (II)

CoO - темно-зеленые нерастворимые в воде кристаллы, кристаллическая решетка кубическая, типа NaCl (рис. 3) ($a=0,4258$ нм, $Z=4$), температура плавления равна 1933°C , плотность $d=6,44$ г/см³, удельная теплоемкость $C_p^\circ=55,2$ Дж/(моль*К).

Минерала, соответствующего составу CoO не существует, но кобальт как металл имеет большое число минералов, содержащих его: кобальтин, скуттердит, смальтин и другие.

CoO получают разложением некоторых солей кобальта(II) и смешанного оксида Co_3O_4 , а также обжигом чистого кобальта. Долгое время использовался как пигмент в изготовлении смальты.

2.4 Ринманова зелень

Ринмановой зеленью называется цинкат кобальта(II) ZnCoO_2 , имеющее гексагональную структуру ZnO при малом содержании кобальта и наоборот, структуру CoO при малом содержании цинка. Это соединение представляет собой сине-зеленые кристаллы. Название “Ринманова зелень” (также встречаются названия “турецкая зелень” и “кобальтова зелень”) оно получило в честь шведского исследователя Свена Ринмана, который занимался горным делом и металлургией.

2.5 Шпинели

Шпинели характеризуются общей формулой AB_2O_4 (А и В - металлы). Родоначальником этого класса соединений является благородная шпинель MgAl_2O_4 , которая является драгоценным камнем, открытые позже соединения с идентичной MgAl_2O_4 структурой также стали называться шпинелями. Все шпинели имеют кубическую структуру (рис. 4), состоящую из тетраэдров и октаэдров, образованных атомами кислорода. В рассматриваемых шпинелях состава $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ в тетраэдрах заключены атомы цинка, а в октаэдрах атомы алюминия, а атомы кобальта по мере увеличения их количества, замещали атомы цинка.

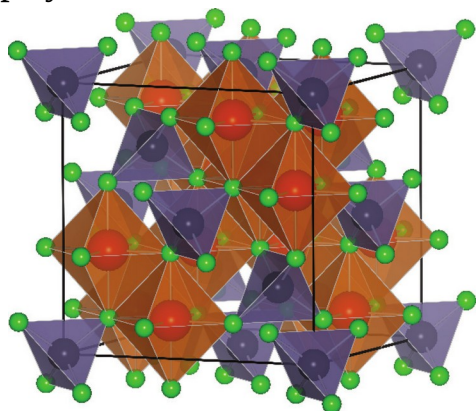


Рис.4 Структура $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$

3. Экспериментальная часть

3.1 Исходные вещества

Исходные вещества: квасцы алюмоаммонийные (Донецкий завод химреактивов, Ч.Д.А), сульфат кобальта 7-водный, аммоний серноокислый (Химреактивкомплект, Ч.), сульфат цинка-аммония 6-водный, квасцы кобальтаммонийные (из запасов практикума).

3.2 Синтез

3.2.1 Предварительная очистка прекурсоров

Для очистки исходных веществ и получения кристаллогидратов с известным числом воды был использован метод перекристаллизации. Для этого приготовили насыщенные растворы сульфата цинка-аммония, сульфата кобальта-аммония, сульфата алюминия-аммония, сульфата кобальта температуры 60, 100, 100, 60 °С соответственно (исходя из справочных данных, в интервале 0-100 °С при этих значениях температуры растворимость вышеперечисленных солей наибольшая). Для нагрева воды использовали газовую горелку. Далее растворы были охлаждены до 25, 25, 25, 0 °С соответственно. Полученный осадок отфильтровал на стеклянной воронке с бумажным фильтром и просушили на воздухе.

3.2.2 Синтез прекурсора $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

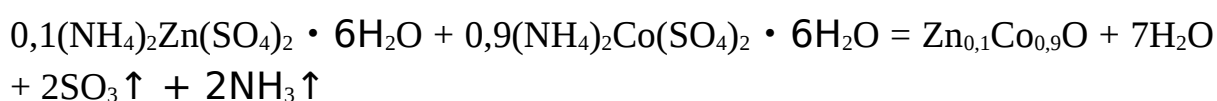
Приготовили раствор сульфата кобальта (2,8 г соли в 5 мл воды, нагретой до 60 °С), и раствор сульфата аммония (1,34 г соли в 1,75 мл воды) комнат. Для нагревания использовали газовую горелку. Смешали полученные растворы и прилили 4 мл воды. Охладили смесь до 0 °С в холодильнике. Образовавшийся осадок отфильтровали на вакуумном фильтре при помощи воронке со стеклянным фильтрующим дном.

Теоретический выход составлял 3,9 г $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, практический выход составил 2,44 г (62,6 %).

3.2.3 Синтез ринмановой зелени

Перемешали и перетерли в ступке 2,3506 г $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 0,2655 г $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Далее обожгли полученную смесь в алундовом тигле на газовой горелке. Затем алундовый тигель со смесью поместили в муфельную печь и спекали при температуре 900°C.

Протекающая реакция описывается уравнением:



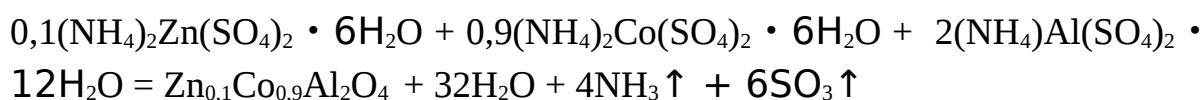
Аналогичным образом получили образцы ринмановой зелени другого состава (массы использованных навесок представлены в таблице 4).

Таблица 4. Синтез ринмановой зелени $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$							
x	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	0,95	0,99
1-x	0,9	0,7	0,5	0,3	0,1	0,05	0,01
Молярная масса конечного вещества, г/моль	75,6	76,8	78	79,2	80,4	80,7	80,94
Масса конечного вещества, г	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Количество конечного вещества, моль	0,00661	0,00651	0,00641	0,00631	0,00622	0,00620	0,00618
Требуемая масса $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,2655	0,7840	1,2865	1,7739	2,2466	2,3626	2,4548
Требуемая масса $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,3506	1,7997	1,2657	0,7479	0,2456	0,1223	0,0244
Практический выход, г	0,5	0,5	0,3	0,4	0,5	0,4862	0,4756
Практический выход, %	100,0	100,0	60,0	80,0	100,0	97,2	95,1

3.2.4 Синтез шпинели состава $Zn_xCo_{1-x}Al_2O_4$

Перемешали и перетерли в ступке 1,2256 г $(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, 0,4808 г $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и 0,0543 г $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Далее обожгли полученную смесь в алундовом тигле на газовой горелке. Затем алундовый тигель со смесью поместили в муфельную печь и спекали при температуре 900°C.

Протекающая реакция описывается уравнением:



Аналогичным образом получили образцы шпинели другого состава (массы использованных навесок представлены в таблице 5).

Таблица 5. Синтез шпинели состава $Zn_xCo_{1-x}Al_2O_4$					
x	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
1-x	0,9	0,7	0,5	0,3	0,1
Молярная масса конечного вещества, г/моль	369,6	370,8	372	373,2	374,4
масса конечного вещества, г	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
количество конечного вещества, моль	0,00135	0,00135	0,00134	0,00134	0,00134
Требуемая масса $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	0,0543	0,1624	0,2698	0,3764	0,4825
Требуемая масса $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	0,4808	0,3727	0,2654	0,1587	0,0527
Требуемая масса $(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	1,2256	1,2217	1,2177	1,2138	1,2099
Практический выход, г	0,1073	0,2054	0,2373	0,3442	0,2150
Практический выход, %	21,5	41,1	47,5	68,8	43,0

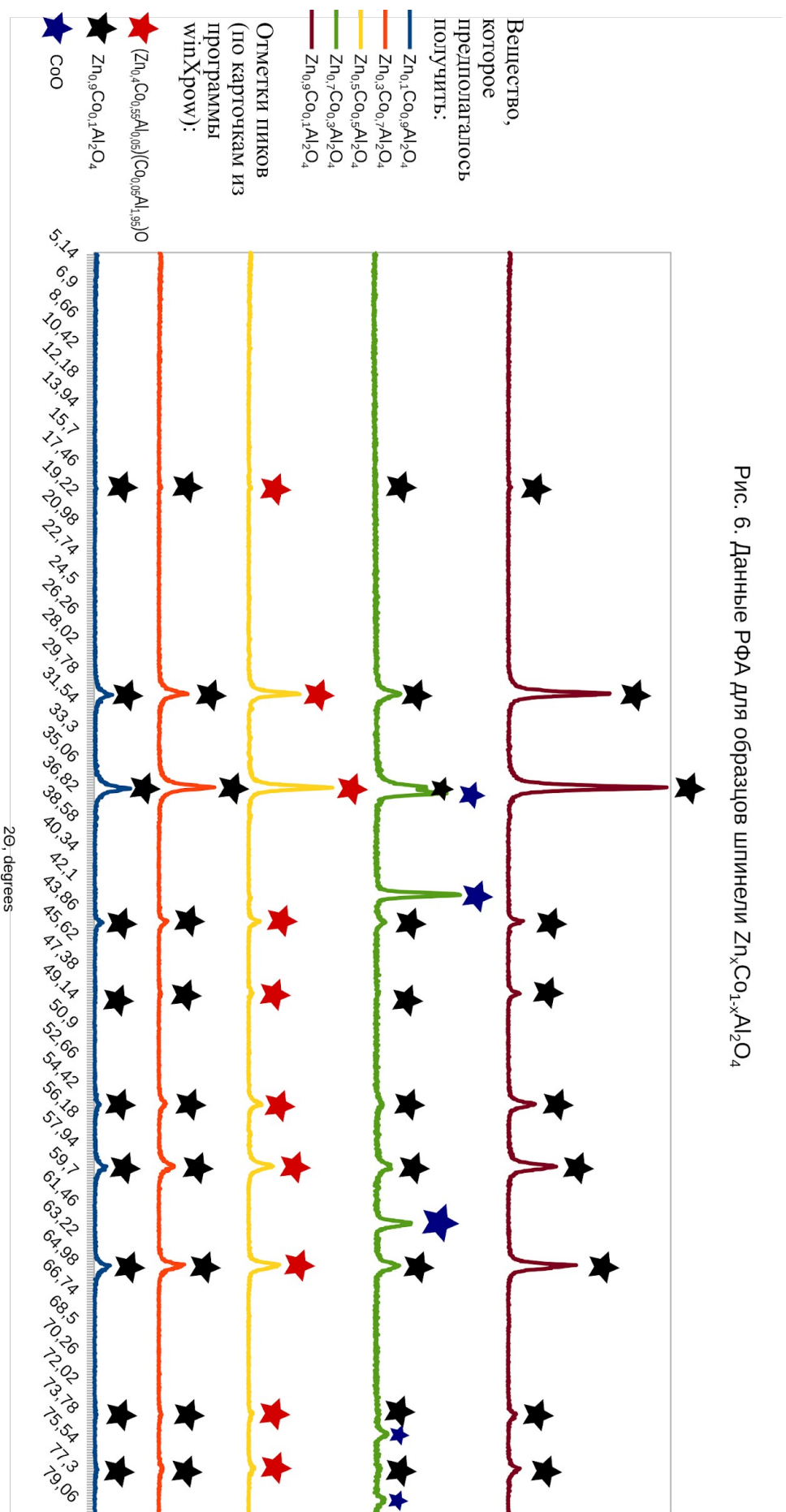
3.5 Исследование полученных веществ и анализ результатов

3.5.1 Рентгенофлуоресцентный анализ

Анализ проводился на дифрактометре Rigaku D/MAX-2500 PC. Метод РФА был использован для анализа фазового состава полученных образцов. Результаты РФА для ринмановой зелени представлены на рис. 5, результаты для шпинели $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ - на рис. 6.

Исходя из полученных результатов, можно заключить, что:

1. В результате эксперимента удалось синтезировать ринманову зелень. Когда число $1-x$ в $Zn_xCo_{1-x}O$ приближается к 1, образуется твердый раствор оксида цинка в оксиде кобальта. При приближении значения $1-x$ к 0,5 образуется смесь оксидов цинка и кобальта. При маленьких значениях $1-x$ образуется твердый раствор оксида кобальта в оксиде цинка, близкий по структуре к чистому оксиду цинка (отдельная фаза оксида кобальта при анализе данных РФА для таких образцов не обнаружена).
2. Все составы, содержащие алюминий, имеют структуру шпинели. Полное допирование оксидом кобальта произошло во всех случаях, кроме $Zn_{0,7}Co_{0,3}Al_2O_4$

Рис. 6. Данные РФД для образцов шпинели $Zn_xCo_{1-x}Al_2O_4$ 

3.5.2 Внешний вид полученных веществ. Зависимость цвета от состава

Рис.7 Зависимость цвета от содержания кобальта для $Zn_{1-x}Co_xO$

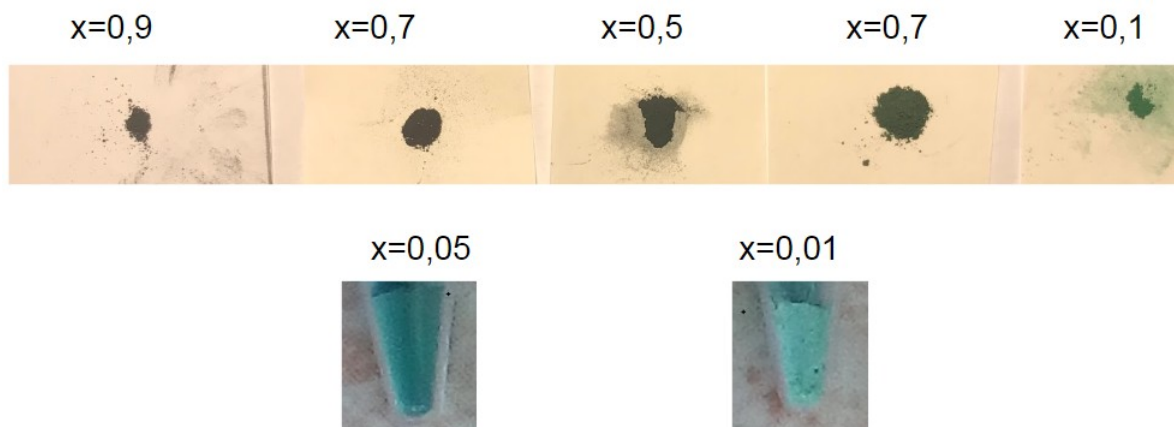


Рис.8 Зависимость цвета от содержания кобальта для $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$



3.5.3 Растровая электронная микроскопия

Образцы ринмановой зелени состава $Zn_{0,5}Co_{0,5}O$ и $Zn_{0,7}Co_{0,3}O$ были отданы на РЭМ для выявления зависимости размера кристаллов от доли кобальта в соединении (см. рис. 9 и 10).

Рис.9 Кристаллы $\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}$ (РЭМ, увеличение x25)

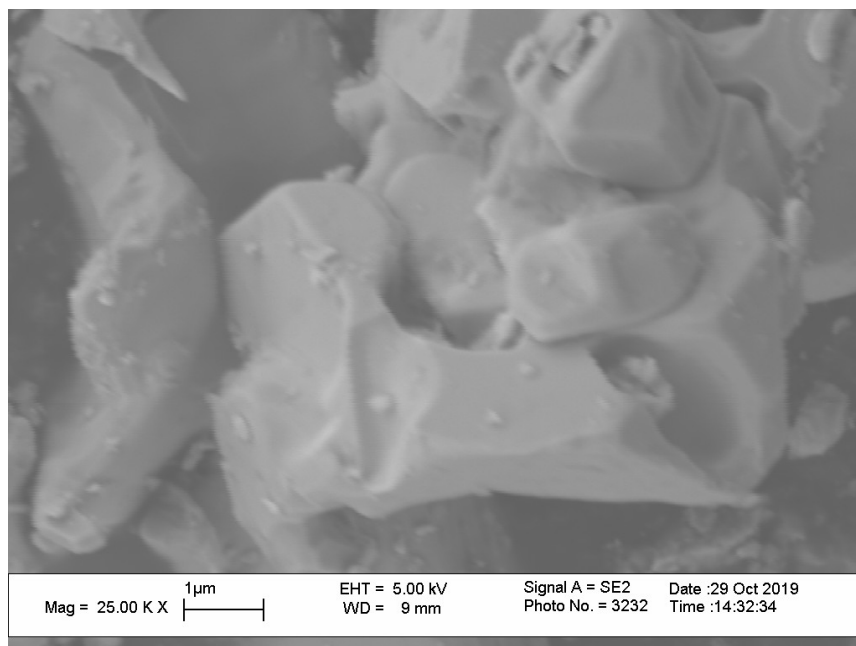
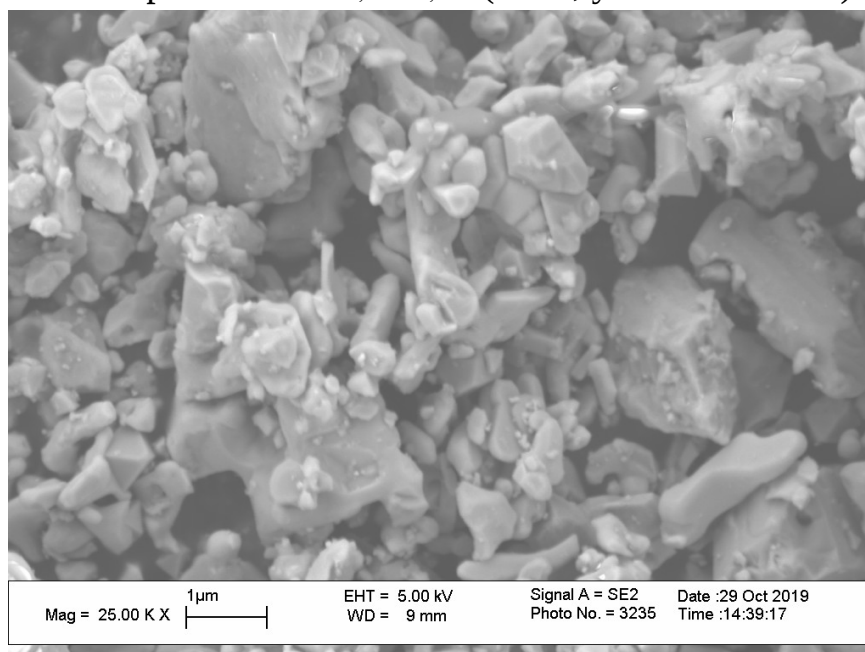


Рис.10 Кристаллы $\text{Zn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}$ (РЭМ, увеличение x25)

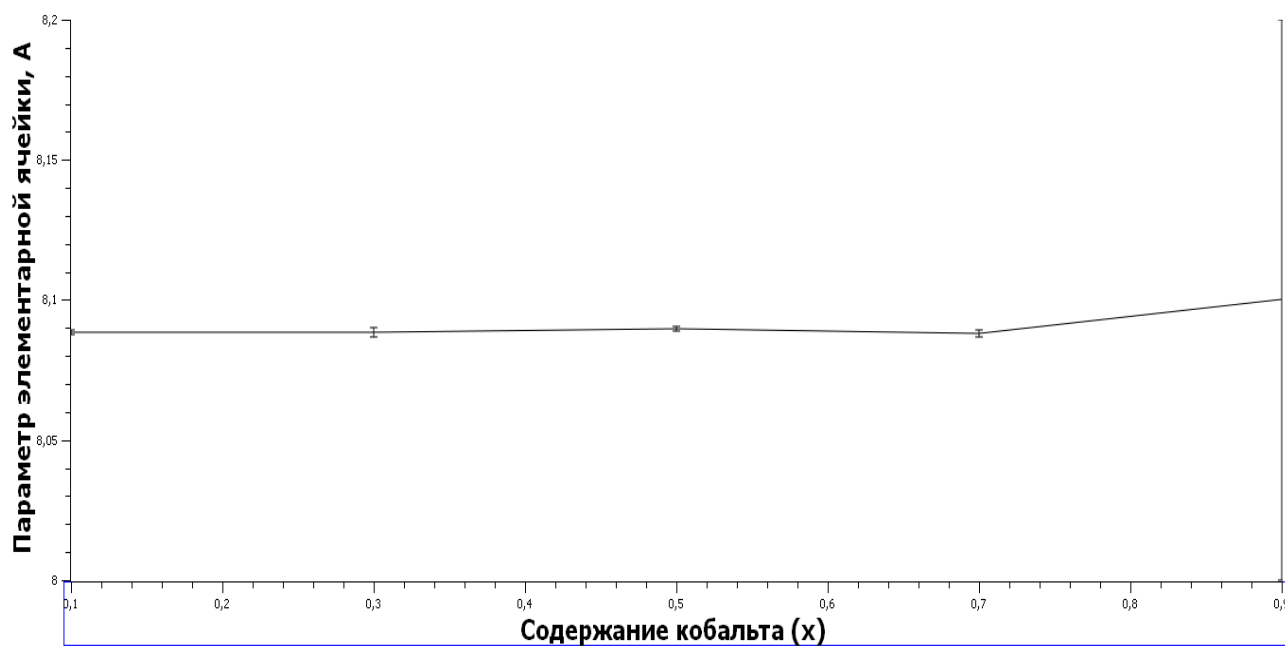


Исходя из данных РЭМ, можно сделать вывод, что размер кристалла уменьшается при уменьшении доли кобальта в образце. Данная закономерность объясняется тем, что при уменьшении доли кобальта структура соединения приближается к структуре оксида цинка. У ZnO размер элементарной ячейки меньше, чем у CoO , поэтому уменьшается и размер кристаллов ринмановой зелени.

3.5.4 Проверка закона Вегарда для $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$

Для проверки закона Вегарда был построен график зависимости параметра элементарной ячейки шпинели от содержания кобальта (см. рис. 11).

Рис. 11. Зависимость параметра элементарной ячейки шпинели от содержания кобальта



Из полученного графика следует, что зависимость близка к линейной, т.е. закон Вегарда выполняется.

4.Выводы

1. Получены ринманова зелень состава $Zn_xCo_{1-x}O$ и шпинели состава $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ методом механической гомогенизации
2. Выявлена зависимость окраски ринмановой зелени и шпинелей от содержания хромофора (Co)
3. Проверена зависимость размера кристалла ринмановой зелени от содержания Co
4. Проверено выполнение закона Вегарда для шпинелей состава $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$

5.Список литературы

1. Практикум по неорганической химии (под руководством Третьякова Ю.Д.) Издательский центр “Академия”, 2004.
2. Шевельков А.В. Баранов А.И. Бердоносков П.С. Чаркин Д.О. методическая разработка к практикуму «Начала химического эксперимента» МГУ, 2008.
3. Третьяков Ю.Д. Неорганическая химия. Химия элементов. М.: Химия, 2008.
4. Лидин Р.А. и др. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. — 3-е изд., испр. — М.: Химия, 2000.
5. Статья «Цинка окись» в Большой советской энциклопедии.
6. Отчеты предыдущих лет.
7. Интернет-ресурсы.