

Московский государственный университет  
имени М.В.Ломоносова.

Факультет наук о материалах

Отчет по десятинедельному практикуму:

**СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ**  
**ХРОМЗАМЕЩЕННЫХ ШПИНЕЛЕЙ**  
 **$ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$  И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ**  
**СВОЙСТВ.**

Выполняли студенты 1-го курса:

Петров Н.  
Плешков Д.  
Чендев В.(Чуча)

Руководители:

Вересов А.Г.  
Зайцев Д.Д.  
Жиров А.И.  
Коренев Ю.М.

Москва 2005г.

## Содержание

1. Обзор литературы.....	3
2. Экспериментальная часть.....	5
2.1. Синтез прекурсоров.....	5
2.2. Синтез твердых растворов.....	6
2.2.1. Первый способ.....	6
2.2.2. Второй способ.....	9
3. Обсуждение результатов.....	12
4. Выводы.....	13
5. Список литературы.....	14
6. Приложения.....	15

## Обзор литературы

Шпинели - группа минералов класса сложных оксидов с общей формулой  $AB_2O_4$  или  $A(A,B)O_4$ , где  $A - Mg, Zn, Mn, Fe(II), Co, Ni$ ;  $B - Al, Fe(III), Cr, Mn, Ti(IV), V(III)$ . Шпинели представляют собой системы твердых растворов с широко развитым изоморфизмом катионов  $A$  и  $B$ . В зависимости от преобладания катиона  $B$  различают алюмошпинели ( $ZnAl_2O_4$ ), хромошпинели ( $ZnCr_2O_4$ ) и другие. В пределах каждого изоморфного ряда смесимость минералов полная, а между членами различных рядов – ограниченная.

Для всех шпинелей характерны высокая прочность, химическая и термическая устойчивость. Плотность, отражательная способность, твердость, параметры элементарной ячейки, магнитные и электрические свойства существенно зависят от характера распределения катионов и заметно колеблются в пределах каждой группы. Многие шпинели применяются при производстве керамики, огнеупоров, термоустойчивых красок, в лазерных установках.

Основными целями данной работы стали приобретение основных навыков практической работы в процессе получения и исследования твердых растворов оксида хрома (III) в алюминате цинка  $ZnAl_2O_4$  со структурой шпинели и попытка выбора оптимального пути синтеза подобного рода составов. Как уже упоминалось выше, твердый раствор, получением которого мы занимались, имеет структуру шпинельного типа. Поэтому целесообразно рассмотреть решетку минерала  $ZnAl_2O_4$ , называемого обычной шпинелью. Его структура представляет собой кубическую гранецентрированную плотнейшую упаковку анионов кислорода, катионы расположены в окта- и тетраэдрических пустотах, причем катионы с координационным числом 6, очевидно, располагаются в октаэдрической подрешетке и занимают 1/2 октаэдрических пустот, а с координационным числом 4 – в тетраэдрической, занятой оказывается 1/8 часть тетраэдрических пустот. В «идеальной» шпинели упаковка анионов кислорода действительно кубическая, но в реальных шпинелях решетка, как правило, искажена, т.к. размеры катионов в тетраэдрической

подрешетке часто превышают размеры тетраэдрических пустот идеальной структуры. Вследствие кислородные анионы сдвигаются от этих катионов в плоскости (111). Для описания распределения двух сортов катионов по различным типам узлов в решетке вводится так называемый параметр катионного распределения. С учетом этого формулу шпинели  $AB_2O_4$  можно записать следующим образом:  $A_{1-x}B_x[A_xB_{2-x}]O_4$ , где записанные в квадратных скобках катионы находятся в октаэдрическом окружении. С учетом катионного распределения можно ввести понятия нормальной ( $x = 0$ ) и обращенной ( $x = 1$ ) шпинелей. В качестве примеров можно привести  $Mn_3O_4$  (гаусманит) и  $Fe_3O_4$  (магнетит), являющиеся нормальной и обращенной шпинелями соответственно ( $Mn^{2+}[Mn_2^{3+}]O_4$  и  $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$ ). Шпинели с промежуточными значениями  $x$  называют смешанными.

Образующийся твердый раствор также имеет структурный тип шпинели, причем ионы хрома  $Cr^{3+}$  находятся в октаэдрических пустотах, частично заменяя ионы алюминия.

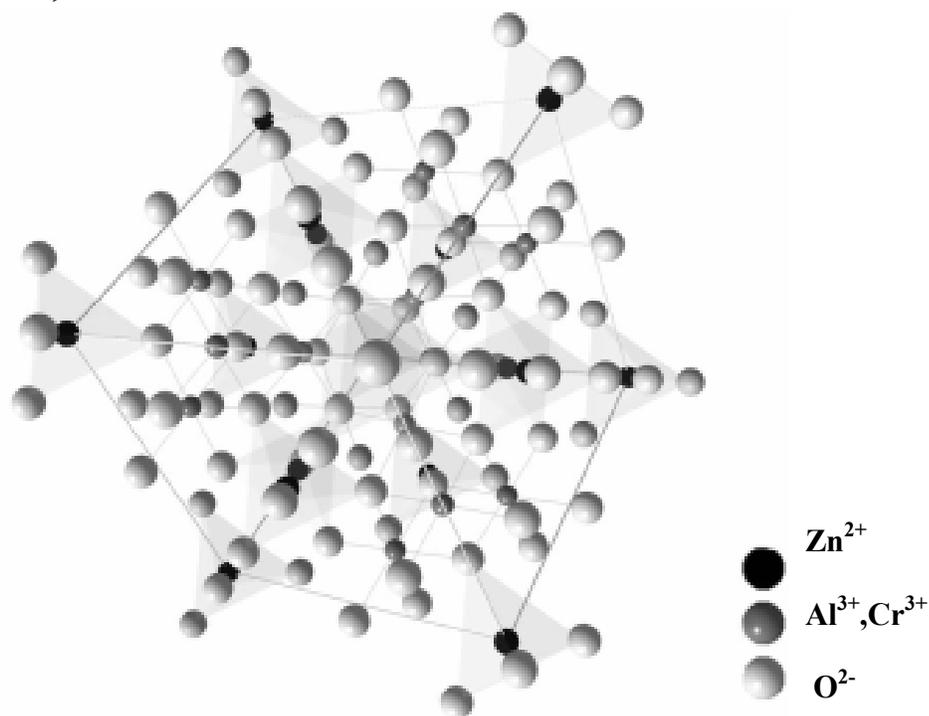


Рис.1 Структура шпинели.

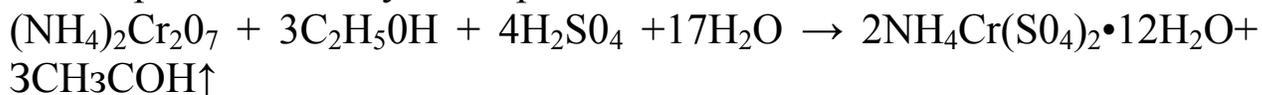
## Экспериментальная часть.

### Синтез прекурсоров.

#### *Получение хромоаммонийных квасцов*

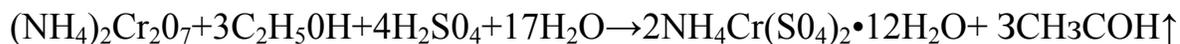
К подкисленному раствору 7,5 г. дихромата аммония в 50 мл. воды по каплям добавлялся этиловый спирт ( $V = 4,5$  мл.). При этом мы следили, чтобы температура реакционной смеси не превышала  $50^{\circ}\text{C}$ , т. к. более высокие температуры приводят к разложению квасцов. Полученные кристаллы были отфильтрованы, промыты и высушены. Масса полученных квасцов 23,53 г. Выход 82,7 %.

Протекает следующая реакция:



Выпавшие мелкие поликристаллы, имевшие зеленовато-фиолетовую окраску, фильтровали и сушили при комнатной температуре.

#### *Расчёты*



$$M((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 252 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 46 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 478 \text{ г/моль}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 28,45 \text{ г}$$

$$\nu(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 0,0595 \text{ моль}$$

$$\nu((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,02975 \text{ моль}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 7,5 \text{ г}$$

$$\nu(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,08925 \text{ моль}$$

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 4,1 \text{ г}$$

$$V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 4,5 \text{ мл}$$

$$\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,119 \text{ моль}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 11,662 \text{ г}$$

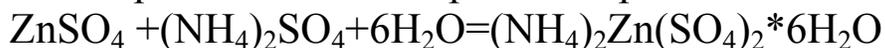
$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 25 \text{ мл}$$

#### *Получение цинкаммонийного шенита*

В качестве исходных веществ использовали: насыщенный раствор  $ZnSO_4$  и  $(NH_4)_2SO_4$ . Растворы были нагреты до температуры  $80^\circ C$  и слиты в один стакан. Полученный раствор был охлажден до  $20^\circ C$ .

Выпавшие кристаллы отфильтровывали и сушили при комнатной температуре.

При смешивании протекала реакция:



### **Расчеты**

$$M((NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) = 401 \text{ г/моль}$$

$$M(ZnSO_4) = 161 \text{ г/моль}$$

$$M((NH_4)_2SO_4) = 132 \text{ г/моль}$$

$$\text{Расчет ведем на } m((NH_4)_2Zn(SO_4)_2) = 35 \text{ г}$$

$$v((NH_4)_2Zn(SO_4)_2) = 0,087 \text{ моль}$$

$$m(ZnSO_4) = 14 \text{ г}$$

$$m((NH_4)_2SO_4) = 11,484 \text{ г}$$

$$V(H_2O) = 50 \text{ мл}$$

### **Получение алюмоаммонийных квасцов**

$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  мы взяли готовые.

### **Синтез твердых растворов.**

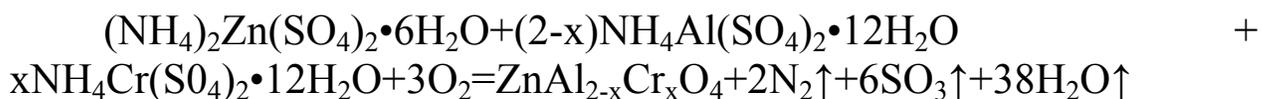
В нашей работе были синтезированы четырнадцать твердых растворов с различным содержанием Cr и Al. Нами были выбраны 2 метода получения образцов.

**Первый способ:** получение твердых растворов путем термического разложения смеси  $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  и  $NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  прокаливанием на воздухе.

Смесь данных соединений перетиралась и подвергалась обжигу на горелке Бунзена.

При этом сначала вещества плавилась в собственной кристаллизационной воде, расплав при этом приобретал характерный для соединений  $Cr^{3+}$  зелёный цвет. После выпаривания кристаллизационной воды смесь приобретала белый цвет. В дальнейшем смесь ещё раз перетиралась, так как происходило её спекание. При последующем нагревании часть солей разлагалась.

Окончательное разложение солей достигалось прокаливанием смеси на воздуходувной горелке. Этот метод называется разложением в кипящем слое. При этом выделялся белый дым (очевидно, смесь  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ), смесь раскалялась докрасна. Полученную смесь оксидов перетирали и ставили в печь при температуре  $900^\circ\text{C}$  на 2 часа.



Данным способом были получены твердые растворы с содержанием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$   $x=0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 1; 1,1; 1,5; 2$

### **Расчёты**

Расчет ведем на 0,8 г. целевого продукта.

$$M(\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4) = 183 + 25x \text{ (г/моль)}$$

$$v(\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4) = 0,8 / (183 + 25x) \text{ моль}$$

$$v((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,8 / (183 + 25x) \text{ моль}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 320,8 / (183 + 25x) \text{ г}$$

$$v(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = (1,6 - 0,8x) / (183 + 25x) \text{ моль}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = (724,8 - 362,4x) / (183 + 25x) \text{ г}$$

$$v(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 0,8x / (183 + 25x) \text{ моль}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 382,4x / (183 + 25x) \text{ г}$$

1)  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Для его получения взяли: 1,753 г.  $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 3,96 г.  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . В результате получили 0,724 г. вещества. Выход реакции составил 90,5%.

2)  $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_4$ . Для его получения взяли: 1,729 г.  $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 3,71 г.  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и 0,206 г.  $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . В результате получили 0,683 г. вещества. Выход реакции составил 85,4%.

3)  $\text{ZnAl}_{1,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_4$ . Для его получения взяли: 1,706 г.  $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 3,47 г.  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и 0,406 г.  $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . В результате получили 0,702 г. вещества. Выход реакции составил 87,7%.

4)  $\text{ZnAl}_{1,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_4$ . Для его получения взяли: 1,684 г.  $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 3,234 г.  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и 0,602 г.  $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . В результате получили 0,67 г. вещества. Выход реакции составил 83,7%.

5)  $\text{ZnAl}_{1,6}\text{Cr}_{0,4}\text{O}_4$ . Для его получения взяли: 1,662 г.  $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 3,004 г.  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и 0,792 г.  $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . В результате получили 0,659 г. вещества. Выход реакции составил 82,4%.

6)  $\text{ZnAl}_{1,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_4$ . Для его получения взяли: 1,641 г.  $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 2,78 г.  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и 0,98 г.  $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . В результате получили 0,647 г. вещества. Выход реакции составил 80,9%.

7)  $\text{ZnAlCrO}_4$ . Для его получения взяли: 1,542 г.  $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 1,742 г.  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и 1,838 г.  $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . В результате получили 0,675 г. вещества. Выход реакции составил 84,4%.

8)  $\text{ZnAl}_{0,9}\text{Cr}_{1,1}\text{O}_4$ . Для его получения взяли: 1,524 г.  $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 1,55 г.  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и 1,998 г.  $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . В результате получили 0,534 г. вещества. Выход реакции составил 66,8%.

9)  $\text{ZnAl}_{0,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ . Для его получения взяли: 1,455 г.  $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0,822 г.  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и 2,601 г.  $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . В результате получили 0,663 г. вещества. Выход реакции составил 82,9%.

10)  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ . Для его получения взяли: 1,377 г.  $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 3,282 г.  $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . В результате получили 0,716 г. вещества. Выход реакции составил 89,5%.

Получение твердых растворов при спекании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  формирующихся в процессе термического разложения соединений алюминия и хрома позволяет существенно понизить температуру синтеза твердых растворов, поскольку образующаяся смесь оксидов характеризуется значительно большей гомогенностью и активностью. Но этот метод имеет и свои недостатки.

Во-первых, смешанный оксид не всегда получается достаточно чистым, т.к. может содержать примеси, образованные элементами, входящими в состав соединений. Поэтому необходим подбор таких соединений, которые разлагаются при сравнительно низких температурах (ниже температуры синтеза твердых растворов).

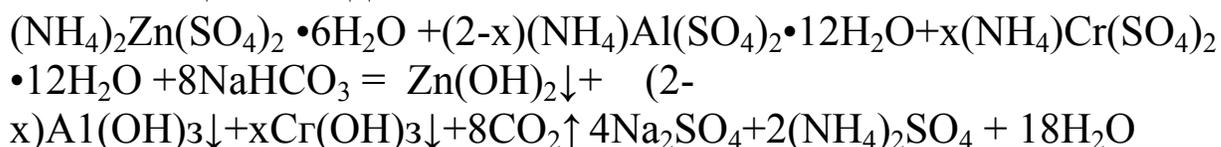
Во-вторых, необходима максимальная гомогенизация соответствующих исходных соединений, иначе продукт реакции не будет однофазным.

В-третьих, необходимо, чтобы разложение соединений алюминия и хрома проходило при близких температурах, иначе также может образоваться неоднородный продукт.

По литературным данным получение твердых растворов  $ZnAl_2O_4$  и  $ZnCr_2O_4$  лучше проводить отжигом при температуре 800-1300°C. При более высокой температуре может происходить разложение твердого раствора, или образование образцов с гексагональной структуры решетки, поэтому выбранная нами температура синтеза составила 900°-1200°C.

**Второй способ:** получение твердых растворов путем термического разложения смеси, полученной соосаждением гидроксидов алюминия, хрома и цинка. В качестве осаждающего реагента мы использовали  $NaHCO_3$ .

Реакция осаждения:

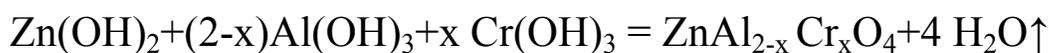


В кипящую воду при постоянном перемешивании на магнитной мешалке высыпали слегка перемешанную смесь квасцов и рассчитанного количества (20%-ый избыток) сухого гидрокарбоната натрия. Полученный хлопьевидный осадок гидроксидов многократно промыли дистиллированной водой, до того, как проба промывных вод на сульфат ион не становилась отрицательной. Содержание сульфат-иона проверяли добавлением раствора нитрата бария. Реакцию полагали отрицательной, если наблюдали лишь легкую опалесценцию.



Потом полученную смесь центрифугировали и прокаливали на газовой горелке до прекращения видимых изменений. После этого смесь измельчали и поставили на кислородную горелку, затем в печь на 900 °C.

Реакция разложения гидроксидов до оксидов:



До прокаливания образцы имели серо-зелёный цвет, а после приобрели розовый цвет, оттенок которого зависел от концентрации Cr.

Данным способом были получены твердые растворы с содержанием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$   $x=0,6; 0,7; 0,8; 0,9$

### **Расчёты**

Расчет ведем на 1 г целевого продукта.

$$M(\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4) = 183 + 25x \text{ (г/моль)}$$

$$\nu(\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4) = 1 / (183 + 25x) \text{ моль}$$

$$\nu((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 1 / (183 + 25x) \text{ моль}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 401 / (183 + 25x) \text{ г}$$

$$\nu(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = (2-x) / (183 + 25x) \text{ моль}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = (906 - 453x) / (183 + 25x) \text{ г}$$

$$\nu(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = x / (183 + 25x) \text{ моль}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 478x / (183 + 25x) \text{ г}$$

$$\nu(\text{NaHCO}_3) = 9,6 / (183 + 25x) \text{ моль}$$

$$m(\text{NaHCO}_3) = 806,4 / (183 + 25x) \text{ г}$$

- 1)  $\text{ZnAl}_{1,4}\text{Cr}_{0,6}\text{O}_4$ . Для его получения взяли: 2,025 г.  $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 3,203 г.  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , 1,448 г.  $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и 4,07 г.  $\text{NaHCO}_3$ . В результате получили 0,929 г. вещества. Выход реакции составил 92,9%.
- 2)  $\text{ZnAl}_{1,3}\text{Cr}_{0,7}\text{O}_4$ . Для его получения взяли: 2 г.  $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 2,937 г.  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , 1,669 г.  $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и 4,02 г.  $\text{NaHCO}_3$ . В результате получили 0,934 г. вещества. Выход реакции составил 93,4%.
- 3)  $\text{ZnAl}_{1,2}\text{Cr}_{0,8}\text{O}_4$ . Для его получения взяли: 1,975 г.  $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 2,678 г.  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , 1,884 г.  $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и 3,97 г.  $\text{NaHCO}_3$ . В результате получили 0,895 г. вещества. Выход реакции составил 89,5%.
- 4)  $\text{ZnAl}_{1,1}\text{Cr}_{0,9}\text{O}_4$ . Для его получения взяли: 1,95 г.  $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 2,337 г.  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , 2,093 г.  $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и 3,924 г.  $\text{NaHCO}_3$ . В результате получили 0,921 г. вещества. Выход реакции составил 92,1%.

Преимущества этого метода перед предыдущим:

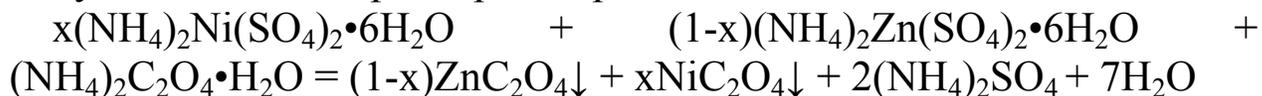
Использование гидроксидов, разлагающихся при относительно низких температурах, позволяет увеличить активность оксидов алюминия и хрома, участвующих в спекании.

Вследствие чего, выход продуктов по данному методу оказался немного выше, чем по предыдущему.

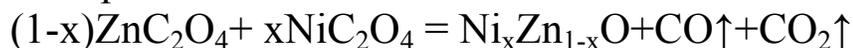
Одновременное попадание в раствор всех компонентов и осадителя.

Минусом данного способа является то, что мы не учли кинетику растворения исходных компонентов.

Хочется отметить, что мы также попробовали третий способ получения твердых растворов: оксалатное соосаждение. При помощи этого способа нами были получены 3 соединения  $Ni_{0,9}Zn_{0,1}O$ ,  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}O$  и  $Ni_{0,1}Zn_{0,9}O$ . Мы решили, что не стоит включать обзор этих соединений в наш отчет, дабы не вносить путаницы. Важен сам факт использования данного метода получения нами твердых растворов.



Реакция разложения оксалатов до оксидов:



### ***Обсуждение результатов.***

Данные РФА показали, что некоторые из наших образцов были либо плохо закристаллизованы, либо они были плохо перетерты перед сдачей на рентген, либо качество рентгена было не достаточно хорошим. Но полученные данные о параметре решетки, подтверждающие кубическую структуру образцов рубина (за исключением образца с процентным содержанием оксида хрома 10 %) позволяют судить о том, что указанные нами способы синтеза твердого раствора рубина вполне пригодны для получения тонкодисперсного  $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$ . Таким образом, твердый раствор существует, по крайней мере, до 33%. В использованной литературе сказано, что образование твердого раствора для хромовых шпинелей возможно при содержании оксида хрома до 50 %. Следовательно, можно предположить, что в нашем случае, существование твердого раствора возможно вплоть до 50 % , но нами это не изучено. Из графика, приведенного в приложении, видно, что зависимость параметра элементарной ячейки от процентного содержания оксида хрома не является линейной. Цвет образцов до обжига в печи имел оттенки от грязно розового до розового. После прокаливания все образцы приобрели розовый цвет, цвет благородного рубина.

## Выводы.

1. Были получены 14 однофазных образцов состава  $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$  для  $x=0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1; 1,1; 1,5; 2$
2. Полученные образцы были охарактеризованы методами РФА.
3. Лучше всего спекаются смеси, полученные соосаждением с использованием растворов. Они начинают активно закристаллизовываться уже при  $800^{\circ}C$ . Метод соосаждения дает образцы с более интенсивной окраской.
4. Смеси, полученные механическим перетиранием, спекаются значительно хуже и при более высоких температурах. Это наглядно демонстрирует разницу в дисперсности смесей для спекания, полученных разными способами.

Израсходовано: 24,023 г.  $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$   
35,427 г.  $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$   
19,799 г.  $NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$   
15,984 г.  $NaHCO_3$

Разбито 2 тигля.

Сдано: 18,52 г.  $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$   
5,18 г.  $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

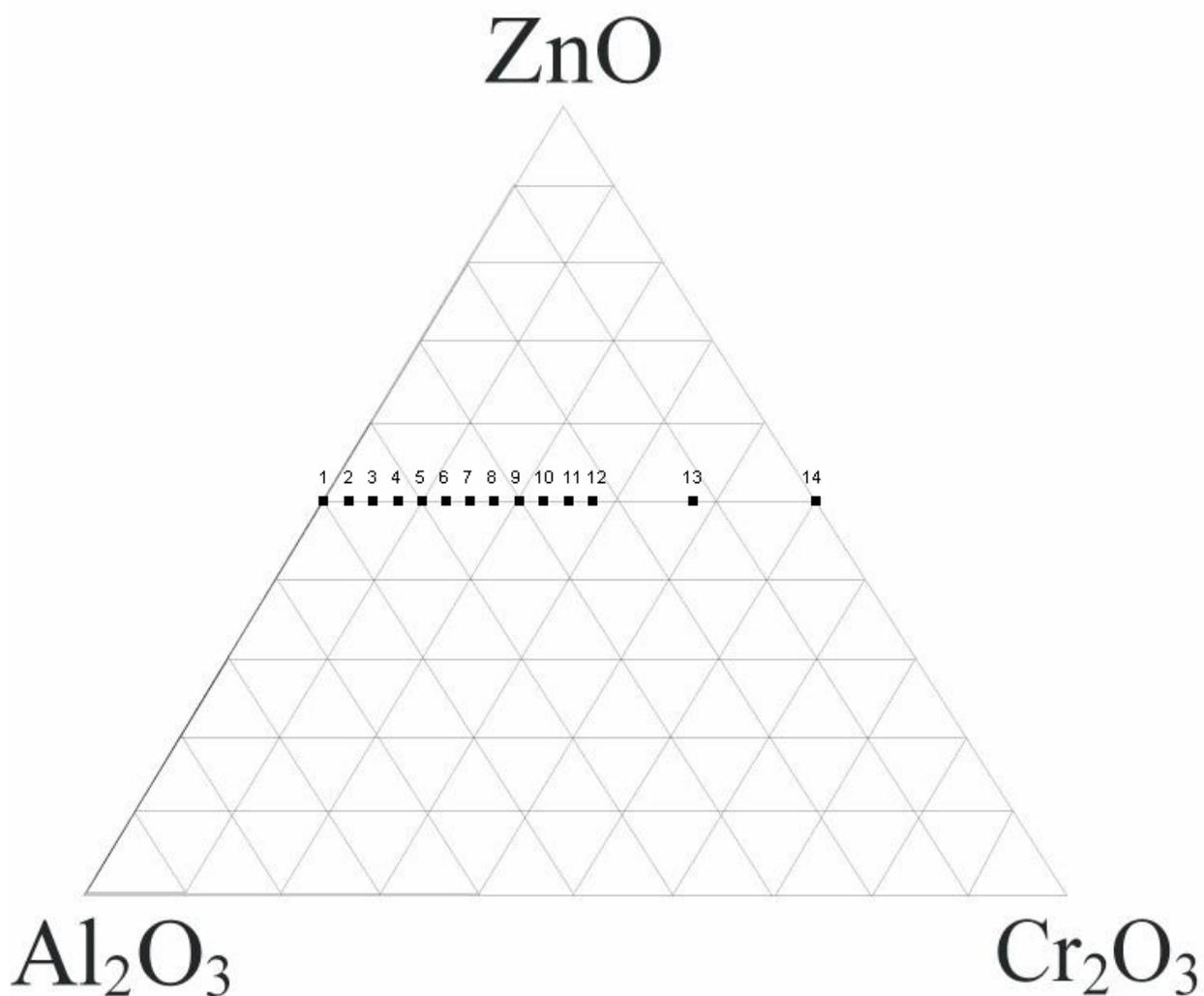
Полученные вещества наглым образом взяты на память.

## Список литературы

- 1). Вест. Химия твердого тела (под ред. Ю.Д.Третьякова).
- 2). Справочник химика (т. 3) М: Химия 1965
- 3). Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник. Л., 1985, вып. 1, ч. 1.
- 4). Практикум по неорганической химии: Учеб. пособие / Под ред. В.П.Зломанова. -М.: Изд-во МГУ, 1994.
- 5). Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия (т. 3) М: Мир 1969
- 6). Уэллс А. Структурная неорганическая химия. «Мир», 1987.

## Приложения

Диаграмма состояния трехкомпонентной системы ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



- 1) ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
- 2) ZnAl<sub>1,9</sub>Cr<sub>0,1</sub>O<sub>4</sub>
- 3) ZnAl<sub>1,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>O<sub>4</sub>
- 4) ZnAl<sub>1,7</sub>Cr<sub>0,3</sub>O<sub>4</sub>
- 5) ZnAl<sub>1,6</sub>Cr<sub>0,4</sub>O<sub>4</sub>
- 6) ZnAl<sub>1,5</sub>Cr<sub>0,5</sub>O<sub>4</sub>
- 7) ZnAl<sub>1,4</sub>Cr<sub>0,6</sub>O<sub>4</sub>

- 8) ZnAl<sub>1,3</sub>Cr<sub>0,7</sub>O<sub>4</sub>
- 9) ZnAl<sub>1,2</sub>Cr<sub>0,8</sub>O<sub>4</sub>
- 10) ZnAl<sub>1,1</sub>Cr<sub>0,9</sub>O<sub>4</sub>
- 11) ZnAlCrO<sub>4</sub>
- 12) ZnAl<sub>0,9</sub>Cr<sub>1,1</sub>O<sub>4</sub>
- 13) ZnAl<sub>0,5</sub>Cr<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>
- 14) ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Параметр решетки шпинели в зависимости от содержания Cr в образцах  $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$

x	Параметр решетки, Å
0	8,088(3)
0,1	8,095(2)
0,2	8,102(1)
0,3	8,117(1)
0,4	8,132(1)
0,5	8,146(2)
0,6	8,161(3)
0,7	8,171(1)
0,8	8,183(5)
0,9	8,195(3)
1	8,212(2)
1,1	8,228(5)
1,5	8,259(3)
2	8,320(1)

