

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

Отчёт по десятинедельному практикуму.

Синтез и изучение цинк-алюминиевой
хромзамещённой шпинели и ринмановой зелени.

Выполнили : студенты 1 курса
Белова Алина и Поздеев Алексей.

Научные руководители :
Жиров Александр Иванович
Коренев Юрий Михайлович
Гаршев Алексей Викторович
Брылёв Олег Александрович

Москва

2009

Содержание.

1. Введение	3
2. Обзор литературы	6
3. Экспериментальная часть	11
4. Заключение	29
5. Приложение	32
6. Список литературы	44

1. Введение.

Шпинели (нем. *Spinell*), шпинелиды - группа минералов класса сложных окислов с общей формулой AB_2O_4 , где A - это $Mg, Zn, Mn, Fe^{2+}, Co, Ni$; B - $Al, Fe^{3+}, Cr, Mn, Ti^{4+}, V^{3+}$. Шпинели представляют собой системы твёрдых растворов с широко развитым изоморфизмом катионов A и B . В зависимости от преобладания катиона B различают: алюмошпинели (шпинель $MgAl_2O_4$, герцинит $FeAl_2O_4$, галаксит $(Mn, Fe)Al_2O_4$, ганит $ZnFe_2O_4$), ферришпинели (магнезиоферрит $MgAl_2O_4$, магнетит, якобит $MnFe_2O_4$, франклинит $ZnFe_2O_4$), хромшпинелиды, титаношпинели и ванадиошпинели (кульсонит FeV_2O_4). В пределах каждого изоморфного ряда смесимость минералов полная, а между членами различных рядов - ограниченная. Кристаллизуются в кубической системе, образуя в основном октаэдрические кристаллы. В элементарной ячейке структуры шпинелей 32 аниона кислорода образуют плотнейшую кубическую упаковку с 64 тетраэдрическими пустотами (катионами занято 8) и 32 октаэдрическими (катионами занято 16). По характеру распределения катионов в занятых тетраэдрических и октаэдрических позициях структуры выделяют: нормальные - $A[B_2]O_4$ (8 тетраэдров занято катионами A^{2+} , 16 октаэдров - катионами B^{3+}), обращенные - $A[AB]O_4$ (8 тетраэдров занято B^{3+} , 16 октаэдров - 8 B^{3+} и 8 A^{2+} , причём катионы B^{3+} и A^{2+} в октаэдрических пустотах могут распределяться как статистически, так и упорядоченно) и

промежуточные шпинели. Нормальная структура свойственна $MgAl_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, $FeAl_2O_4$, $(Mn,Fe)Al_2O_4$ и др. Обратная структура характерна для $FeFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$, Fe_2TiO_4 и др. Известно большое число минералов с промежуточным типом структуры. К структурному типу шпинелей относятся структуры некоторых сульфидов состава RX_2S_4 , где R^{2+} - Co , Ni , Fe , Cu , а X^{3+} - Co , Ni , Cr . Искажённую структуру шпинели имеет маггемит (Fe_2O_3).

Свойства шпинелей .

Для всех минералов характерны высокая твердость (5 - 8 по минералогической шкале), химическая и термическая устойчивость. Шпинели - основные носители магнитных свойств горных пород. Плотность, отражательная способность, твёрдость, параметр элементарной ячейки, магнитные и электрические свойства существенно зависят от состава и характера распределения катионов и заметно колеблются в пределах каждой группы. Для шпинелей характерны высокотемпературные условия образования; к выветриванию устойчивы, сохраняются в россыпях. Многие шпинели - важные руды хрома, железа, марганца, титана, цинка; применяются при производстве керамики, огнеупоров, термоустойчивых красок.

Искусственные шпинели. Известно большое число искусственных шпинелей, которые могут содержать ионы Li , In , Ca , Cd , Cu , W , Ga , Ag , Sb , Nb , Ge , не характерные для природных шпинелей. Будучи разновидностью ферритов (шпинелевые ферриты), искусственные шпинели лежат в основе многих магнитных материалов и широко используются в приборостроении, радиотехнической и керамической промышленности.

Цель нашей работы состояла в получении и изучении твёрдых растворов на основе оксидов цинка и алюминия при замещении последнего оксидом хрома, а также растворов на основе оксидов цинка и кобальта. Образующиеся соединения имеют структуру шпинели.

Были сформулированы следующие **задачи** :

1. Синтезировать смешанные оксиды состава $Zn (Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$ с различным содержанием хрома и смешанные оксиды состава $Zn_{2-2x}Co_{2x}O_2$ с различным содержанием кобальта.
2. Использовать различные методы синтеза.
3. Определить границы соответствующих твёрдых растворов.
4. Определить параметры элементарной ячейки синтезированных соединений. Выявить связь параметра ячейки от содержания замещающего элемента.

2. Обзор литературы.

Свойства оксида алюминия.

Оксид алюминия (старое название – «глинозём») имеет несколько кристаллических модификаций, которые обозначаются буквами греческого алфавита. Наиболее важной является $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – корунд.

Структуру корунда можно рассматривать как гексагональную плотнейшую упаковку ионов O^{2-} , в которой $2/3$ октаэдрических пустот заняты ионами Al^{3+} . Октаэдрические фрагменты $[\text{AlO}_6]$ в корунде соединены друг с другом по вершинам, рёбрам и граням. Однако окружение иона O^{2-} в корунде четырьмя ионами Al^{3+} близко к неискажённому тетраэдрическому. Из-за наличия общих граней у спаренных октаэдров $[\text{AlO}_6]$ имеется 2 типа расстояний Al-O (1,86 и 1,97 Å).

Получают корунд термическим разложением гидроксида алюминия или квасцов $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ при 1000 – 1200°С.

Прозрачные кристаллы корунда, окрашенные в красный или синий цвет, представляют собой драгоценные камни – рубин и сапфир. Кристаллы рубинов, содержащих малую примесь Cr_2O_3 , применяют в качестве квантовых генераторов – лазеров, создающих направленный пучок монохроматического излучения.

Свойства оксида хрома.

Оксид хрома (III) – самое стабильное соединение хрома. Это тугоплавкое соединение со структурой корунда: ионы кислорода образуют почти неискажённую гексагональную плотнейшую упаковку, в которой ионы хрома занимают $2/3$ октаэдрических пустот. Координационное число Cr^{3+} равно 6, при этом образование октаэдрических структурных фрагментов $[CrO_6]$ достигается путём обобщения вершин соседних октаэдров. Координационное число ионов O^{2-} в такой структуре равно 4, причём координация близка к правильной тетраэдрической.

Оксид хрома (III) применяется для приготовления клеевой и масляной красок (применяемый в этой области оксид из-за тёмно-зелёной окраски носит название *зелёного крона*.) При сплавлении с силикатами оксид окрашивает их в зелёный цвет и поэтому служит для окраски стекла и фарфора. Входит в состав полирующих средств.

Свойства оксида цинка .

Оксид цинка ZnO кристаллизуется в структуре вюрцита ZnS . Координационное число цинка по кислороду равно 4, но тетраэдрическая структура искажена: три расстояния $Zn-O$ равны $1,973 \text{ \AA}$, одно – $1,992 \text{ \AA}$. Уменьшение координационного числа с 6 до 4 и вюрцитоподобность структуры ZnO указывают

на менее ионный характер химической связи в оксиде цинка по сравнению с аналогичными по стехиометрии оксидами ЩЗЭ.

Оксид цинка – рыхлый белый порошок, желтеющий при нагревании, но при охлаждении снова становящийся белым. Оксид цинка применяется для изготовления белой масляной краски (цинковые белила), в медицине и косметике (для приготовления различных мазей); значительная часть получаемого оксида цинка используется в качестве наполнителя резины.

Свойства оксида кобальта CoO .

Оксид кобальта CoO (закись кобальта) представляет собой нестехиометрическое при обычных условиях ($Co_{1-x}O$) кристаллическое вещество оливково-зелёного цвета. Высокодисперсный оксид кобальта, присоединяя кислород воздуха, становится коричневым, а затем чёрным. Углубление окраски объясняется увеличением концентрации вакансий в кристаллической структуре.

Соединение относится к структурному типу $NaCl$, но кубическую структуру имеет только при высокой температуре. При уменьшении температуры происходит фазовый переход с понижением симметрии: осуществляется переход в тетрагональную модификацию.

Особенности протекания твёрдофазных реакций.

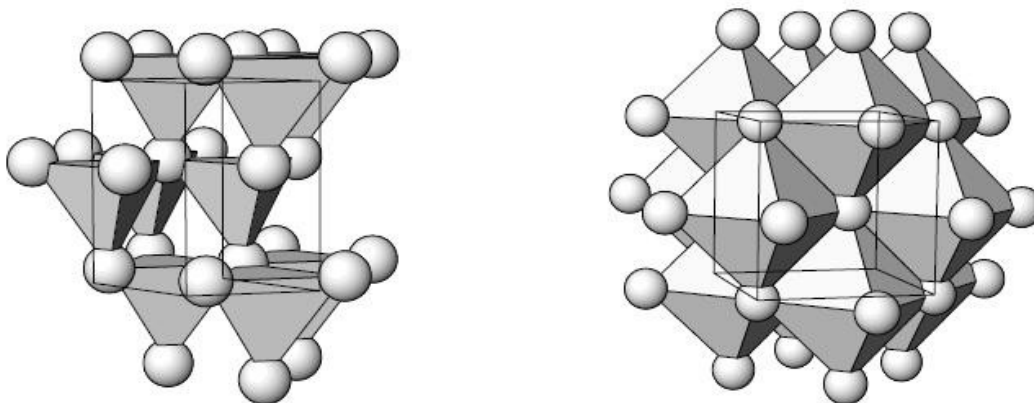
Для синтеза поликристаллических порошковых материалов чаще всего используют прямое взаимодействие смесей исходных реагентов. Твёрдые вещества, как правило, не взаимодействуют друг с другом при обычной температуре, и для реакции между ними, протекающей с заметной скоростью, необходимо нагревание, часто до $1000 - 1500^{\circ}\text{C}$. Уже этот факт свидетельствует о том, что протекание твердофазных реакций в равной степени определяется как термодинамическими, так и кинетическими факторами. Расчёт свободной энергии твёрдофазной реакции позволяет сказать лишь в принципе, может ли протекать данная реакция, тогда как кинетический фактор определяет её скорость.

Описание кинетики каждой реальной реакции затрудняется тем, что на скорость твердофазной реакции влияет целое множество различных факторов, действующих в совокупности. Исходя из того, что реакции между твёрдыми веществами развиваются на границе их раздела, по меньшей мере одна из следующих стадий может быть лимитирующей:

- перенос вещества к границе раздела;
- взаимодействие на границе;
- перенос вещества от границы в объём фазы.

Ринманова зелень используется в качестве красителя и является твердым раствором оксида кобальта в оксиде цинка с общей формулой $Zn_{1-x}Co_xO$. При значениях x , близким к 1, окраска становится розовой, а структура соединения уже представляет собой твердый раствор оксида цинка в оксиде кобальта. Поскольку эти соединения обладают различной кристаллической структурой, непрерывный ряд твердых растворов не образуется, и при значениях x , близких к 0.5, существует смесь твердых растворов на основе оксидов цинка и кобальта.

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



3. Экспериментальная часть.

Сколько всего не сделано!

А сколько ещё предстоит не сделать...

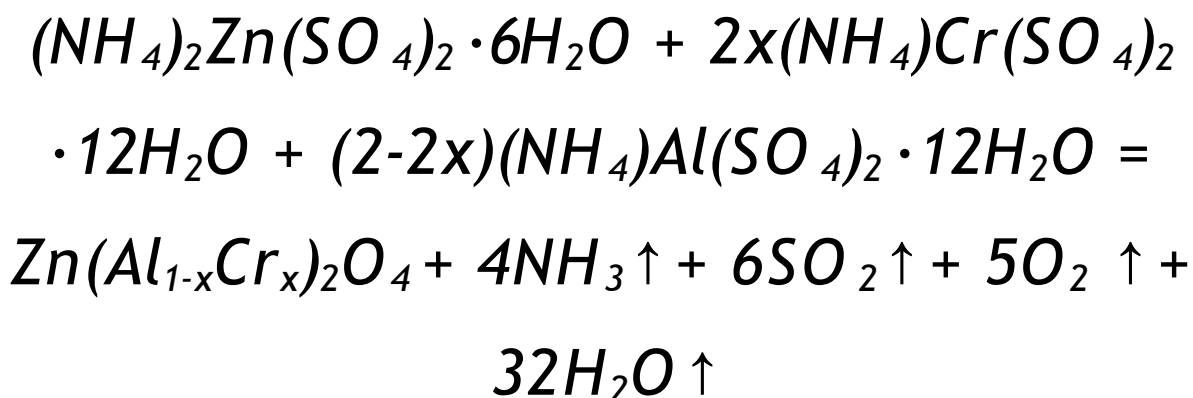
Неизвестный автор

3.1. Получение шпинели методом сплавления двойных сульфатов с последующим отжигом.

План:

1. Получение исходных веществ (прекурсоров).
2. Сплавление на газовой горелке.
3. Прокаливание на воздуходувной горелке.
4. Высокотемпературный отжиг.
5. Цветовой и рентгенофазовый анализ полученных образцов.

Основной процесс:

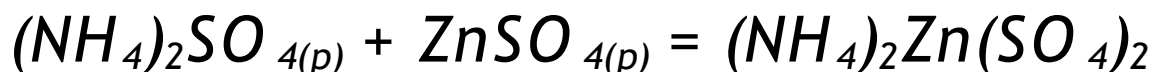


x	$m[\text{Zn}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4]$, г (расчёт)	$m[(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, г	$m[(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$, г	$m[(\text{NH}_4)_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$, г
0,025	0,5	1,09	0,07	2,4
0,050	0,5	1,08	0,13	2,32
0,100	0,5	1,06	0,26	2,17
0,200	0,5	1,04	0,52	1,88
0,300	0,5	1,01	0,78	1,60
0,400	0,5	0,99	1,03	1,34
0,500	0,5	0,96	1,29	1,09

Получение прекурсоров.

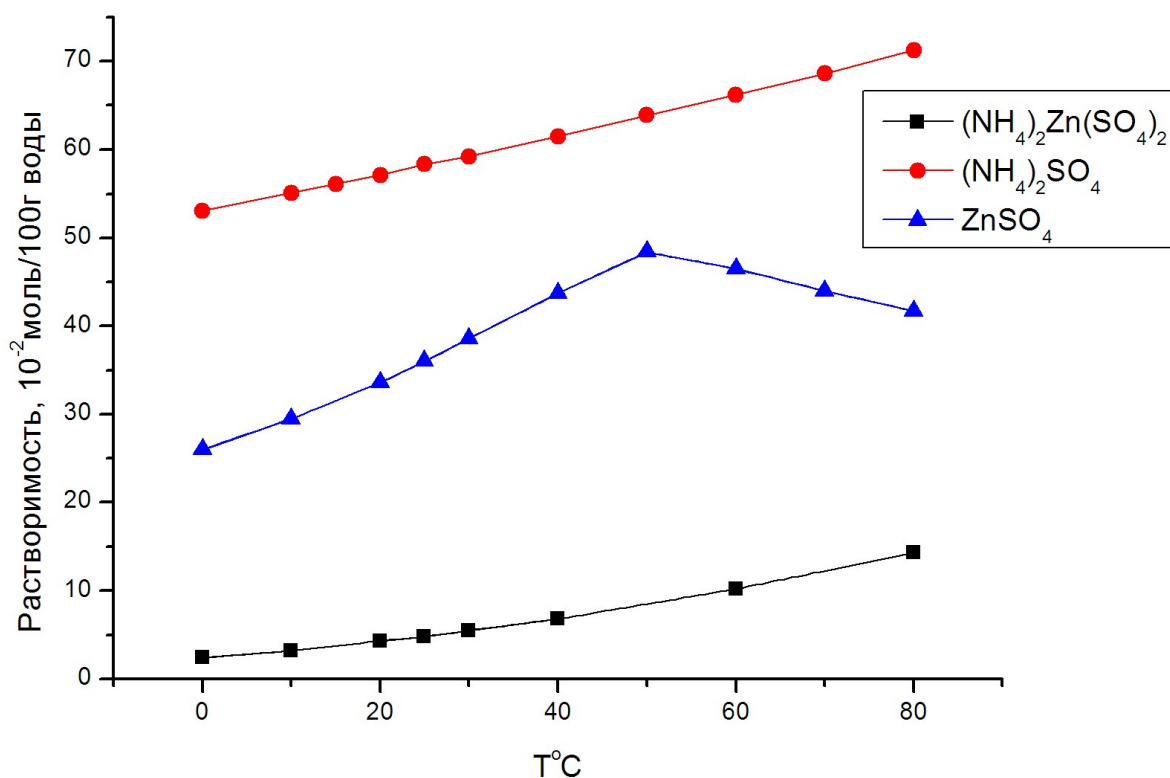
Для получения целевого продукта было необходимо синтезировать ряд исходных веществ, а именно: хром-аммонийные квасцы и цинковый шёнит. Алюмоаммонийные квасцы дешевле, чем вещества для их синтеза, поэтому были использованы готовые квасцы. Все вышеперечисленные двойные сульфаты являются весовыми формами.

Синтез цинк-аммонийного шенита



Расчёты:

Способ строится на разности в растворимостях исходных веществ и продукта реакции:



Реактивы нужно взять в таком количестве, чтобы не растворившийся в воде избыток продукта был единственным осадком.

Пусть взято для синтеза x моль каждого реагента. Если считать выход 100%-ным, то образуется x моль шенита.

Пусть в m г. воды конечного раствора может раствориться $(x - n)$ моль продукта.

Определим зависимость между величинами x , n и m :

$$100 \text{ г} - 4,8 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$$

$$(m - 6 \cdot n \cdot 18) \text{ г} - (x - n) \text{ моль}$$

$$100x - 100n = (4,8m - 518,4n) \cdot 10^{-2}$$

$$94,82n = 100x - 4,8 \cdot 10^{-2}m$$

$$N = \frac{100x - 4,8 \cdot 10^{-2}m}{94,82}$$

Если взять для синтеза x моль каждого реагента и приготовить раствор, содержащий m г воды, то в осадок выпадет n моль кристаллогидрата. Очевидно, что для синтеза нужно брать как можно больше реагентов и как можно меньше воды, что соответствует насыщенным растворам исходных веществ. Приняв температуру за 25°C , можно преобразовать формулу:

$$m \text{ (воды в р-ре } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 10000x/58,3 \text{ г} = 171,5x \text{ г};$$

$$m \text{ (воды в р-ре } \text{ZnSO}_4) = 10000x/36 \text{ г} = 277,8x \text{ г}; \text{ (см.}$$

растворимости солей в приложении.)

$$n = \frac{78,43x}{94,82} = 0,83x$$

$$M = m ((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 332,8x$$

Удобнее пользоваться следующей записью: $x = M/332,8$. Если нужно получить M г шенита, то необходимо взять для синтеза x моль каждого реагента.

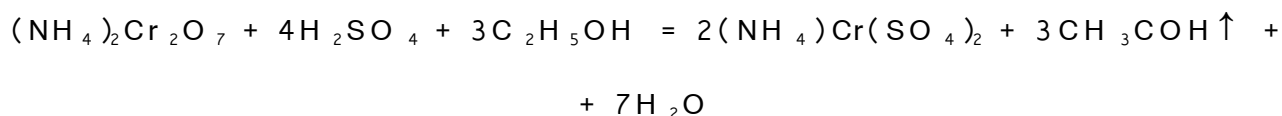
Была поставлена задача синтезировать 24 г шенита. Соответственно нужно было взять 0,072 моль каждого реагента: 11,6 г сульфата цинка и 9,5 г сульфата аммония. Для приготовления насыщенного раствора последнего необходимо

взять 12,35 мл воды. Масса раствора сульфата цинка: $11,6 + 20$
 $= 31,6$ (Г).

Ход синтеза:

1. Взято 31,4 г раствора сульфата цинка.
2. 9,5 г сульфата аммония растворено в 12,5 мл дистиллированной воды. При растворении стакан можно нагревать для ускорения процесса.
3. Два раствора были слиты в стакан. При охлаждении до комнатной температуры наблюдалось выпадение белого кристаллического осадка. После полного осаждения осадок был отфильтрован на воронке со стеклянным фильтрующим дном при пониженном давлении и высушен при комнатной температуре.
4. Масса вещества составила 23,9 г. Выход – 99,6 %.

Синтез хром-аммонийных квасцов



Необходимые вещества:

- дихромат аммония $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (ТВ.);
- серная кислота (70%-ная);
- спирт этиловый (96%-ный);
- вода дистиллированная.

Необходим полуторный избыток серной кислоты и двойной – спирта.

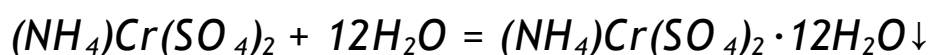
Расчёты:

Проведён расчет, аналогичный приведённому выше:

Пусть взято x моль дихромата аммония. Если считать выход 100% – ным, то образуется $2x$ квасцов, растворённых в воде.

Двойной сульфат аммония и хрома кристаллизуется в виде двенадцативодного гидрата. Пусть в m г конечного раствора

может раствориться $(2x - n)$ моль продукта. Определим зависимость между x , n и m :



$$100 \text{ г} - 4,7 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$$

$$(m - 12 \cdot n \cdot 18) \text{ г} - (2x - n) \text{ моль}$$

$$200x - 200n = (4,7m - 1015,2n) \cdot 10^{-2}$$

$$189,85n = 200x - 4,7 \cdot 10^{-2}m$$

$$n = \frac{200x - 4,7 \cdot 10^{-2}m}{189,85} .$$

$$m \text{ (воды в р-ре дихромата)} = 10000x / 16,9 \text{ г} = 591,7x \text{ г};$$

$$m \text{ (воды в серной кислоте)} = 6x \cdot 98 \cdot 0,3 / 0,7 \text{ г} = 252x \text{ г (учитывая полуторный избыток)};$$

$$m \text{ (воды в спирте)} = 6x \cdot 46 \cdot 0,04 / 0,96 \text{ г} = 11,5x \text{ г (учитывая двойной избыток)}.$$

$$\text{Тогда } n = \frac{159,8x}{189,85} = 0,84x. \quad M = m ((NH_4)Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O) = 401,5x.$$

Предполагалось получить 3,2 г хром-аммонийных квасцов.

Тогда необходимо взять 2 г дихромата аммония, 4,16 мл 70%-го раствора серной кислоты, 2,88 мл 96%-го этилового спирта.

Ход синтеза:

1. В 5 мл воды растворили 2,03 г дихромата аммония. Добавили 4,16 мл 70%-го раствора серной кислоты.
2. Охлаждая раствор холодной водой в кристаллизаторе, добавляли по каплям 3 мл 96%-го этилового спирта при постоянном перемешивании.
3. Раствор приобрёл интенсивную тёмно-зелёную окраску, выпал осадок серо-фиолетового цвета.
4. Масса полученных квасцов 2,46 г, выход составил 77%.

Прокаливание на газовой и воздуходувной горелках.

Во всех случаях наблюдалось появление зелёной окраски, вскипание кристаллизационной воды. После выкипания смеси имели белый цвет. Наблюдалось выделение газа.

Отжиг в электропечи при температурах 900°С и 1200°С.

Шпинели с содержанием хрома 2,5, 5, 10% имели после прокаливания при 900°С бледно-розовый цвет; с содержанием 20, 30, 40% - грязно-розовый, а с одинаковым содержанием

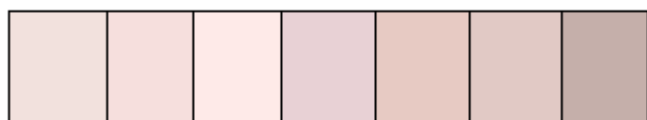
хрома и алюминия (50%) имели оттенок зелёного. После прокаливания в печи при 1200°С все образцы имели розовый цвет.

x	изначальная масса образца	после прокаливания при 900°С	перед прокаливанием при 1200°С *	после прокаливания при 1200°С
0,025	3,56	0,18	0,09	0,09
0,05	3,53	0,22	0,09	0,08
0,1	3,49	0,31	0,21	0,21
0,2	3,44	0,46	0,33	0,32
0,3	3,39	0,43	0,27	0,26
0,4	3,36	0,47	0,38	0,36
0,5	3,34	0,53	0,44	0,43

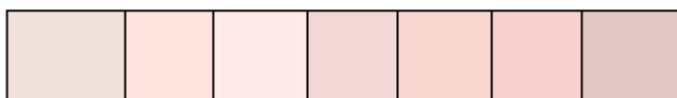
*Перед прокаливанием в печи при 1200°С часть каждого образца была отсыпана для дальнейшего РФА.

На примере образца с $x=0,2$ можно заметить, что большая часть изменения массы происходит при прокаливании в печи при 900°С (разлагаются сульфаты). Более точный гравиметрический анализ провести нельзя за неимением нужного количества данных.

2,5 5 10 20 30 40 50



2,5 5 10 20 30 40 50



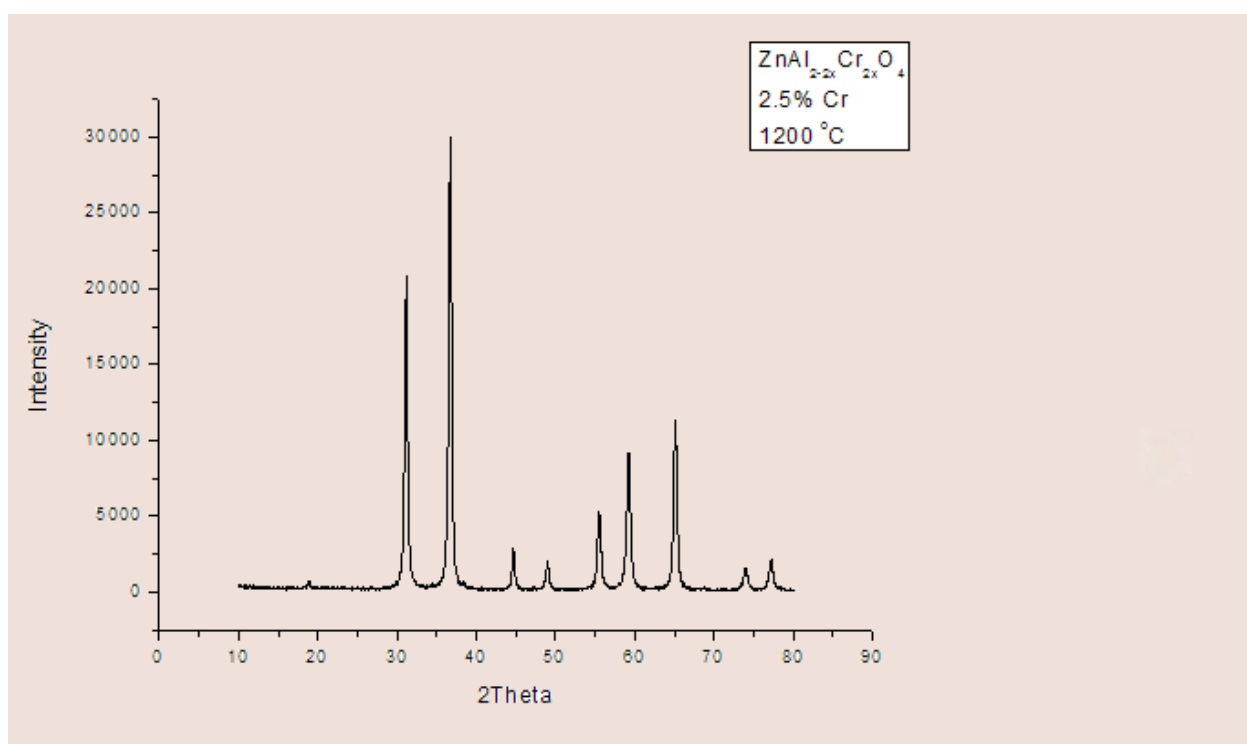
Цветовой анализ.

На верхней диаграмме представлены цвета образцов, полученных при температуре

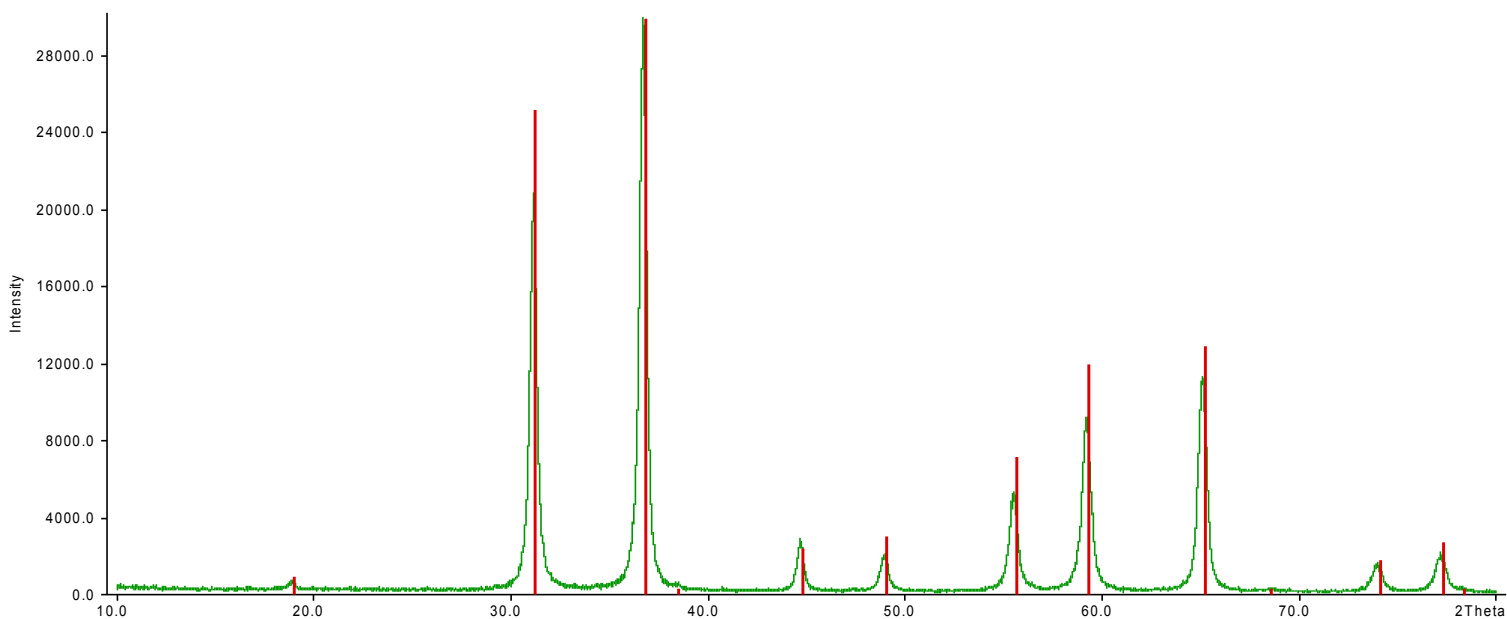
900°С; на нижней – образцы, прокаленные при температуре 1200°С. Хром в октаэдрических позициях даёт красную окраску.

Можно заметить увеличение интенсивности окраски при увеличении содержания хрома. Последний образец (50%, 900°С) имеет сизую окраску, вероятно, из-за примеси зелёного оксида хрома. После прокаливания при 1200°С зелёный оттенок исчезает.

Рентгенофазовый анализ.



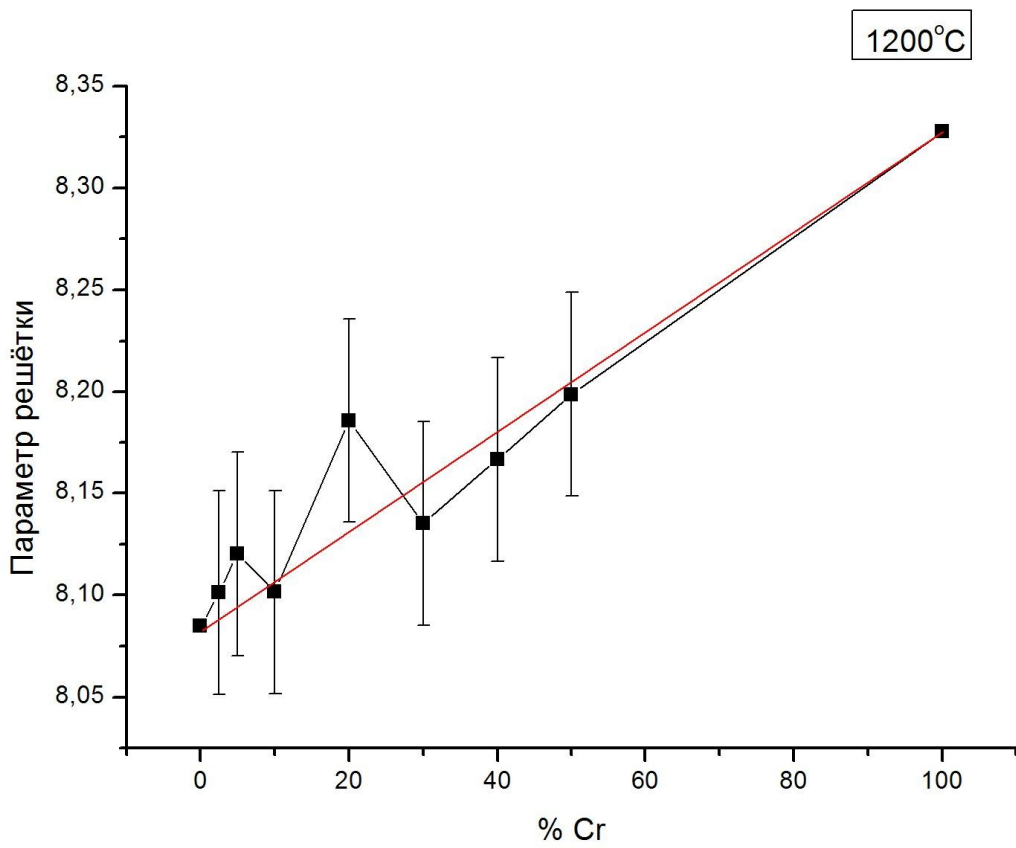
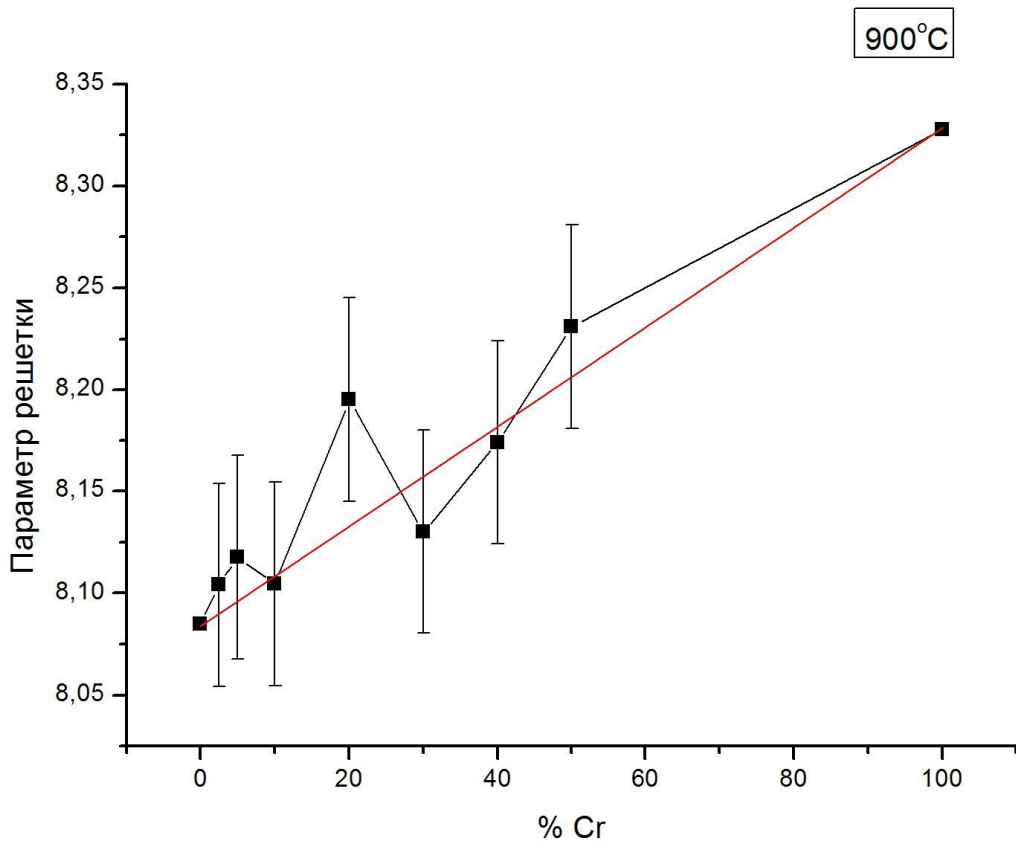
На этом графике представлена типичная рентгенограмма полученных образцов.



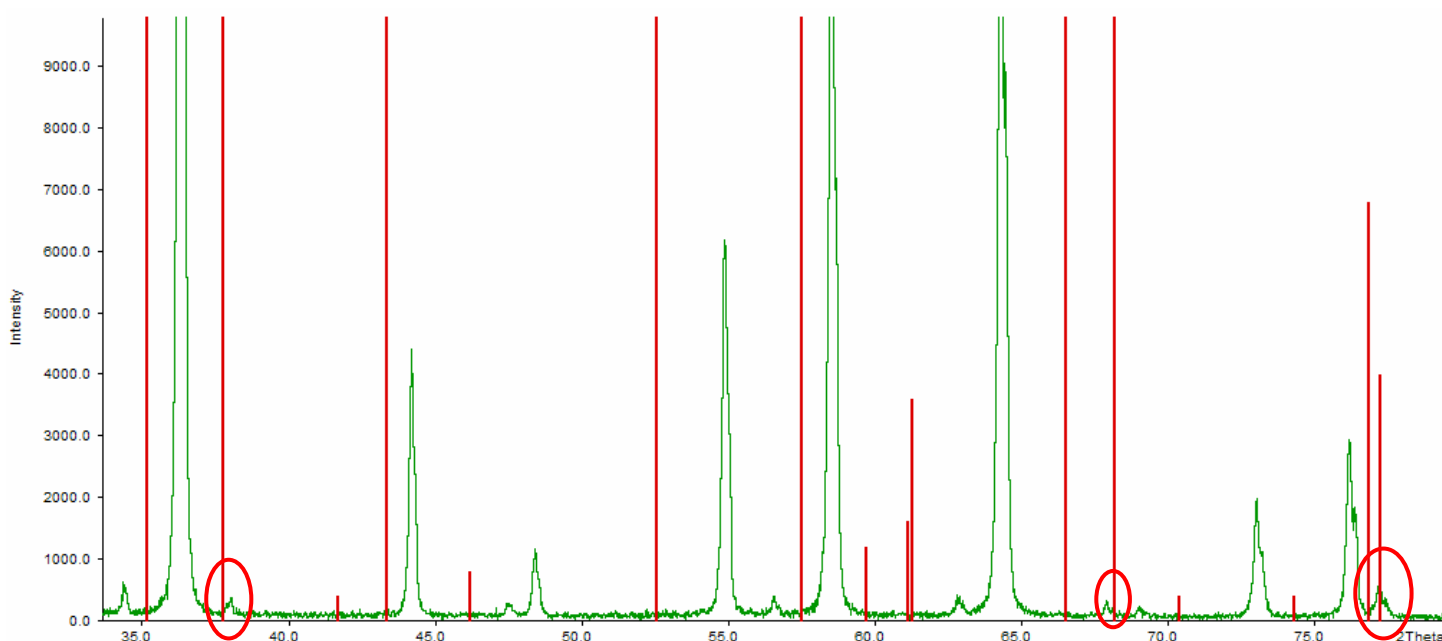
Красные линии соответствуют пикам цинк-алюминиевой шпинели. Наблюдается отклонение пиков полученных образцов, связанное с изменением параметра кристаллической решётки при допировании её хромом. Выполняется закон Брега: увеличение параметра решётки приводит к сдвигу пиков в сторону снижения мер углов.

Расчёт параметров кристаллической решётки .

Проанализировав дифрактограммы всех полученных образцов, мы рассчитали новые параметры решётки. Ниже приведены графики, отражающие зависимость параметра кристаллической решётки от содержания хрома. Можно проследить зависимость увеличения параметра решётки, что объясняется несколько большим радиусом атома хрома по сравнению с радиусом атома алюминия.



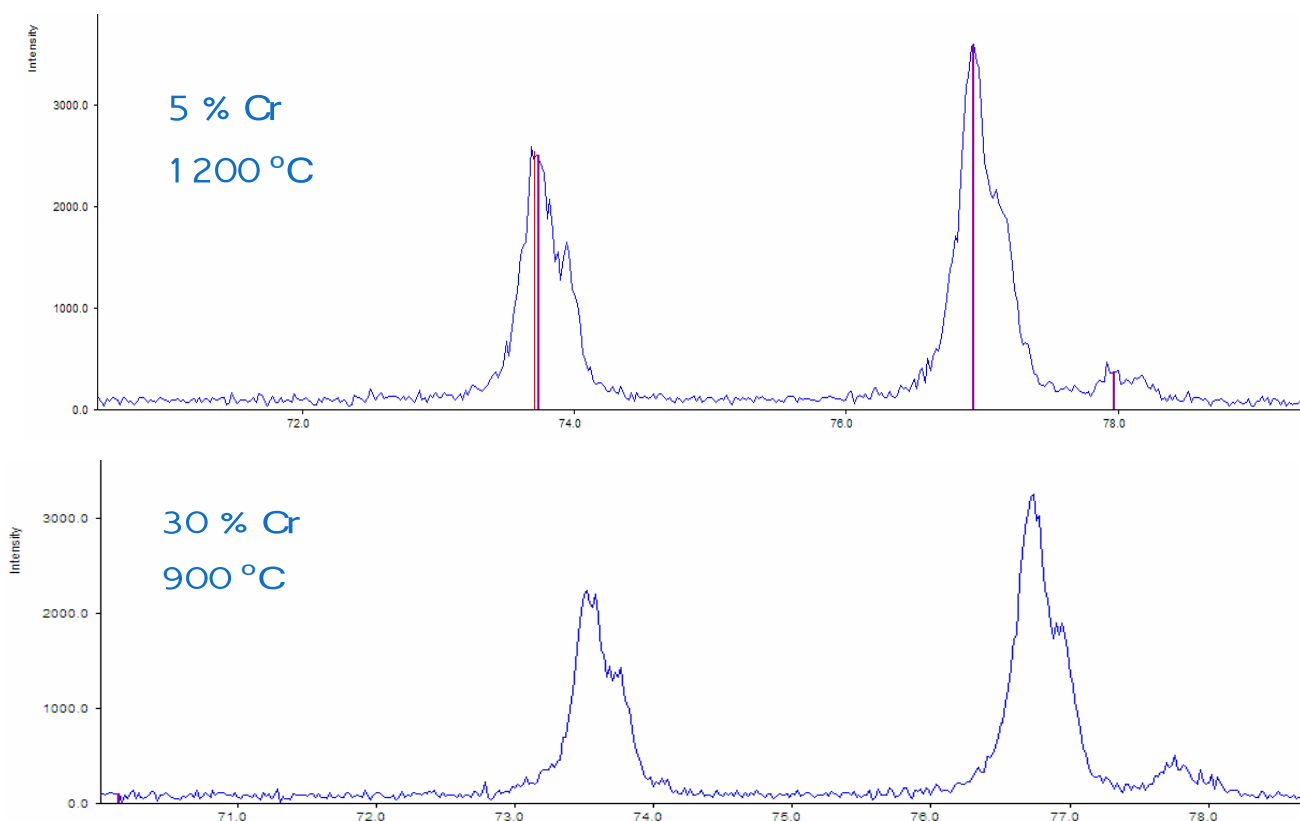
Как видно из графиков, образец с 20 %- ным содержанием хрома в обоих случаях сильно отклоняется от предполагаемого значения. Прямая, обозначающая линейное возрастание параметра, не попадает в его ошибку (за ошибку принималась ошибка метода, равная 5 %). Рассмотрим рентгенограмму этого образца более подробно.



На дифрактограмме образца были обнаружены пики, не соответствующие пикам шпинели. Было установлено, что некоторые из них (отмечены овалами) совпадают с наиболее интенсивными пиками (красные линии) оксида хрома. Наличие примеси оксида хрома подтверждается цветовым анализом (образец имеет сизый оттенок). Однако некоторые пики не соответствуют ни оксиду хрома, ни оксиду алюминия. Остаётся только предположить, что образец был загрязнён посторонними примесями из тигля.

Определение границ твёрдого раствора.

На графике зависимости параметра решётки от содержания хрома отчётливо видно, что в области 5–30% хрома наблюдается сильное отклонение параметра от предполагаемого значения. Можно предположить, что оно соответствует двухфазной области. Для подтверждения этой гипотезы мы внимательно рассмотрели пики на дифрактограммах образцов и обнаружили, что при содержании хрома 5% пики начинают раздваиваться, продолжают раздваиваться до 30%, и при 40% и далее снова становятся одинарными:



Таким образом, твёрдый раствор действительно образуется при содержании хрома менее 5% и более 40%.

3.2. Получение ринмановой зелени оксалатным соосаждением с последующим прокаливанием на газовой горелке.

План:

1. Получение прекурсоров.
2. Соосаждение оксалатов.
3. Прокаливание смеси оксалатов.
4. Цветовой и рентгенофазовый анализ образцов.

Синтез прекурсоров.

Для получения конечного продукта нужны цинк-аммонийный и кобальт-аммонийный шениты.

Синтез кобальтаммонийного шенита.

В запасах практикума имелась старая банка с «семиводным» сульфатом кобальта. Была проведена перекристаллизация соли для получения моногидрата (выпариванием).

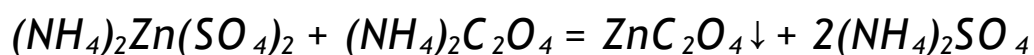
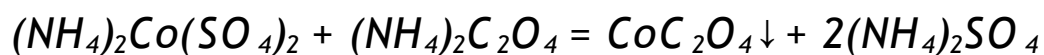
Расчёты проводили аналогично вышеприведённым по реакции:



В ходе синтеза было получено 5,23 г кобальт-аммонийного шёнита.

Цинк-аммонийный шёнит был получен нами ранее.

Получение смеси оксалатов методом соосаждения.



Наблюдалось выпадение светло-розового осадка. При этом, однако, раствор также имел розовую окраску, что означает неполное осаждение оксалата кобальта. Можно предположить, что это вызвано образованием розово-красного комплекса $Co(NH_3)_5H_2O^{3+}$.

Синтез ринмановой зелени. Прокаливание смеси оксалатов.

Процесс проводился на газовой горелке. При прокаливании протекает реакция: $2xCoC_2O_4 + (2-2x)ZnC_2O_4 = Zn_{2-2x}Co_{2x}O_2 + 2CO \uparrow + 2CO_2 \uparrow$

Цветовой анализ.

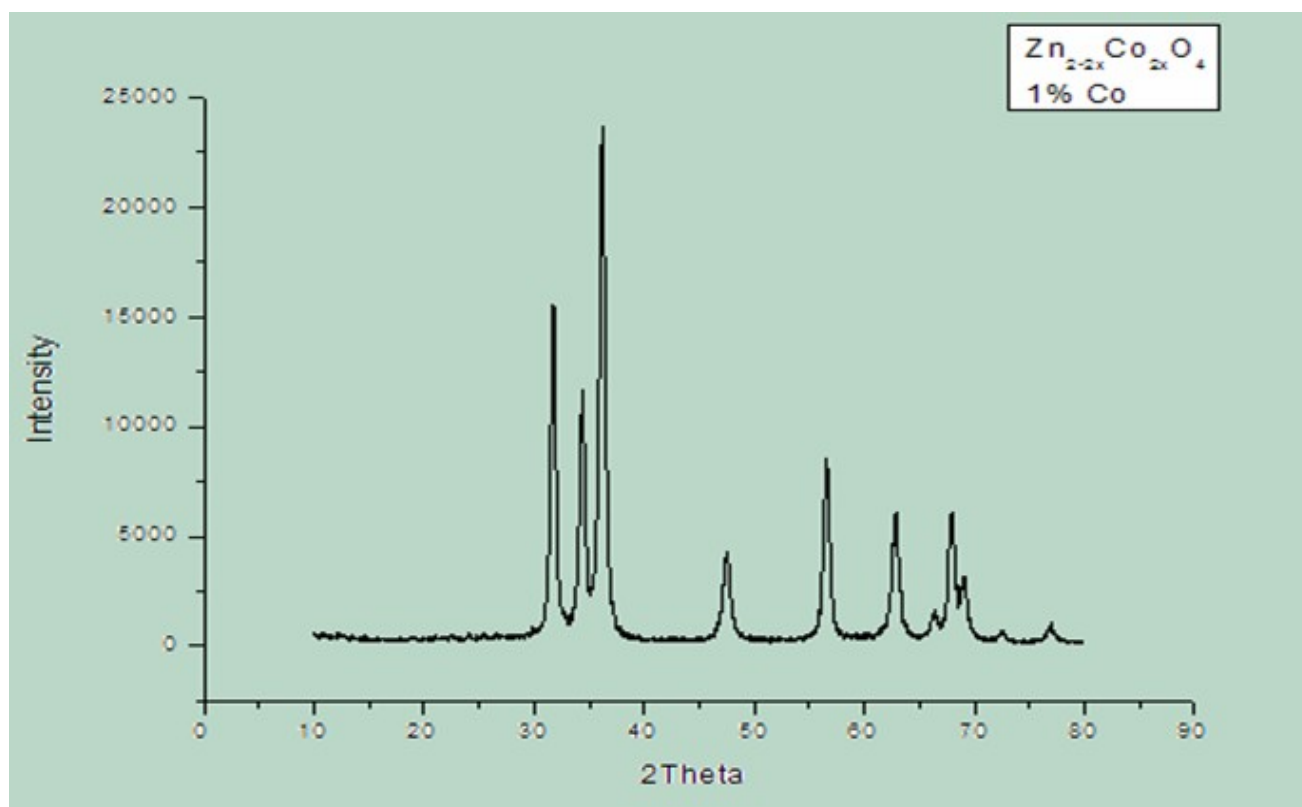
Было получено пять образцов с различным содержанием кобальта (1 – 5% с шагом 1%). На диаграмме представлена зависимость изменения цвета образцов от содержания кобальта (слева направо оно увеличивается):



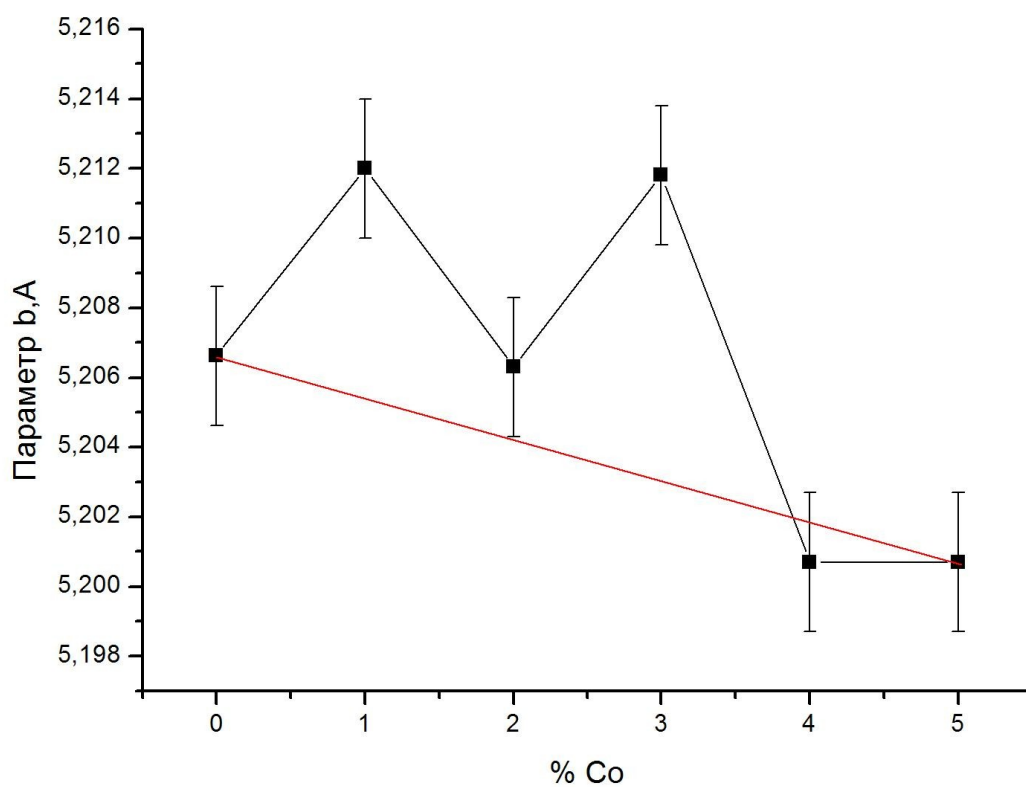
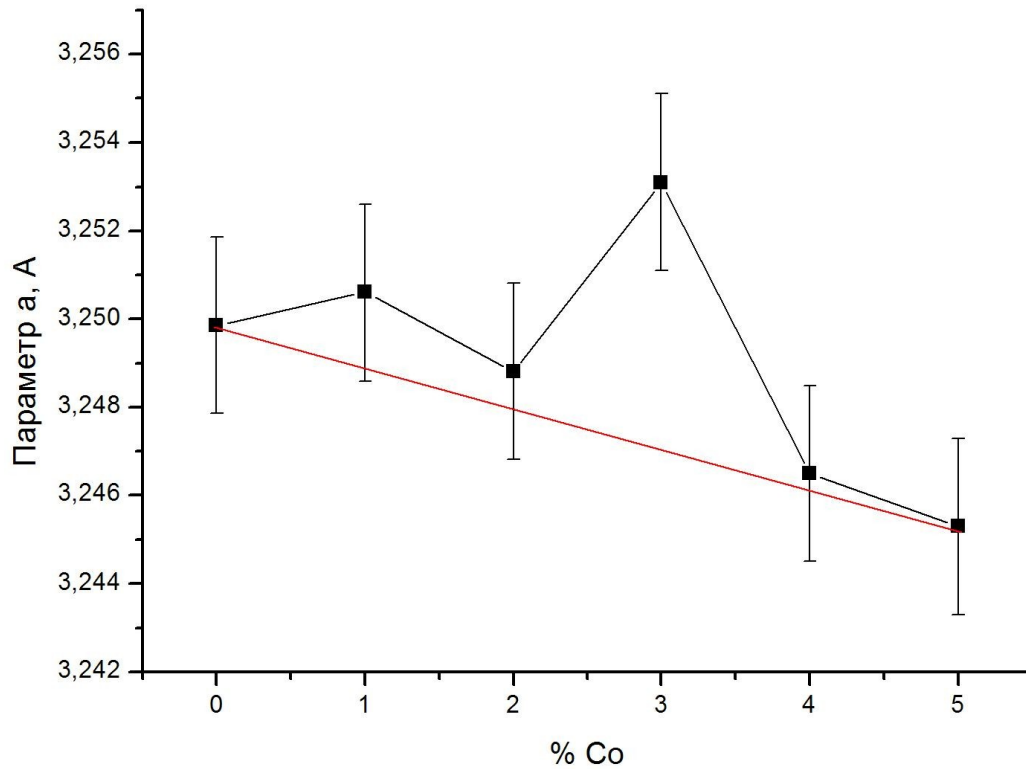
В образовавшихся растворах оксида кобальта в оксиде цинка кобальт занимает тетраэдрические позиции, в отличие от его оксида. Кобальт в октаэдрических позициях даёт розовое окрашивание (что наблюдалось в смеси оксалатов), а в тетраэдрических – синее. Оксид цинка – рыхлый белый порошок, желтеющий при нагревании. Поэтому раствор имеет зелёную окраску. На диаграмме прослеживается предполагаемое до эксперимента увеличение интенсивности окраски.

Рентгенофазовый анализ.

Типичная дифрактограмма полученных образцов приведена ниже:



Ринманова зелень имеет гексагональную кристаллическую решётку. По данным РФА была выведена зависимость параметров решетки от содержания кобальта:



Чтобы показать влияние способа гомогенизации на продукт твердофазной реакции, была сделана попытка синтеза образца с содержанием кобальта 1% прокаливанием смеси оксалатов, полученной механической гомогенизацией (совместным перетиранием в ступке). Полученный продукт имел серый цвет, то есть твердофазная реакция не прошла.

4. Заключение.

4.1 Итоги и выводы.

1. Синтезированы образцы шпинели состава $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$ и ринмановой зелени.
2. Исследована зависимость параметра кристаллической решётки от количества допирующего агента.
3. Определены границы твёрдых растворов для системы оксидов цинка, алюминия и хрома.
4. На примере ринмановой зелени установлено, что при предварительной химической гомогенизации твердофазная реакция протекает более полно.

4.2. Что не сделано в работе.

1. Не проведён гравиметрический анализ прокаливания (не показано, что уменьшение массы согласуется с расчётом).
2. Не разработана точная методика соосаждения оксалатов цинка и кобальта. Не установлено, как избавиться от комплекса, из-за которого не осаждается часть кобальта.

4.3. Пожелания первокурсникам.

Дорогие друзья! Первые десять недель обучения на ФНМ вы будете заниматься чем-то совершенно новым для вас. Вы должны за это время научиться работать со специальным оборудованием, познакомиться с некоторыми методами

экспериментальной химии, что является очень нелёгким, но в то же время очень интересным делом. Пройдя это испытание, мы хотим дать вам несколько советов:

1. С первых же дней аккуратно(!) ведите журнал. Обязательно записывайте все результаты взвешиваний, наблюдения, расчёты. Отмечайте дату записи. Всё это не пустые слова, а проверенные опытом рекомендации.
2. Не бойтесь обращаться с вопросами к преподавателям.
3. Старайтесь как можно больше успеть и не теряйте время!
4. Не откладывайте подготовку к сдаче отчёта и прочие «бумажные» работы на последний момент! В конце ноября и в декабре у вас будет очень мало времени.
5. Уделите особое внимание специфическим методам анализа (рентгенофазовый, и, возможно, спектральный). Разобраться с ними не очень просто, но об их пользе и говорить не приходится.

Мы желаем вам удачи в постижении одних из важнейших направлений человеческой деятельности – научного эксперимента и практического использования накопленных знаний.

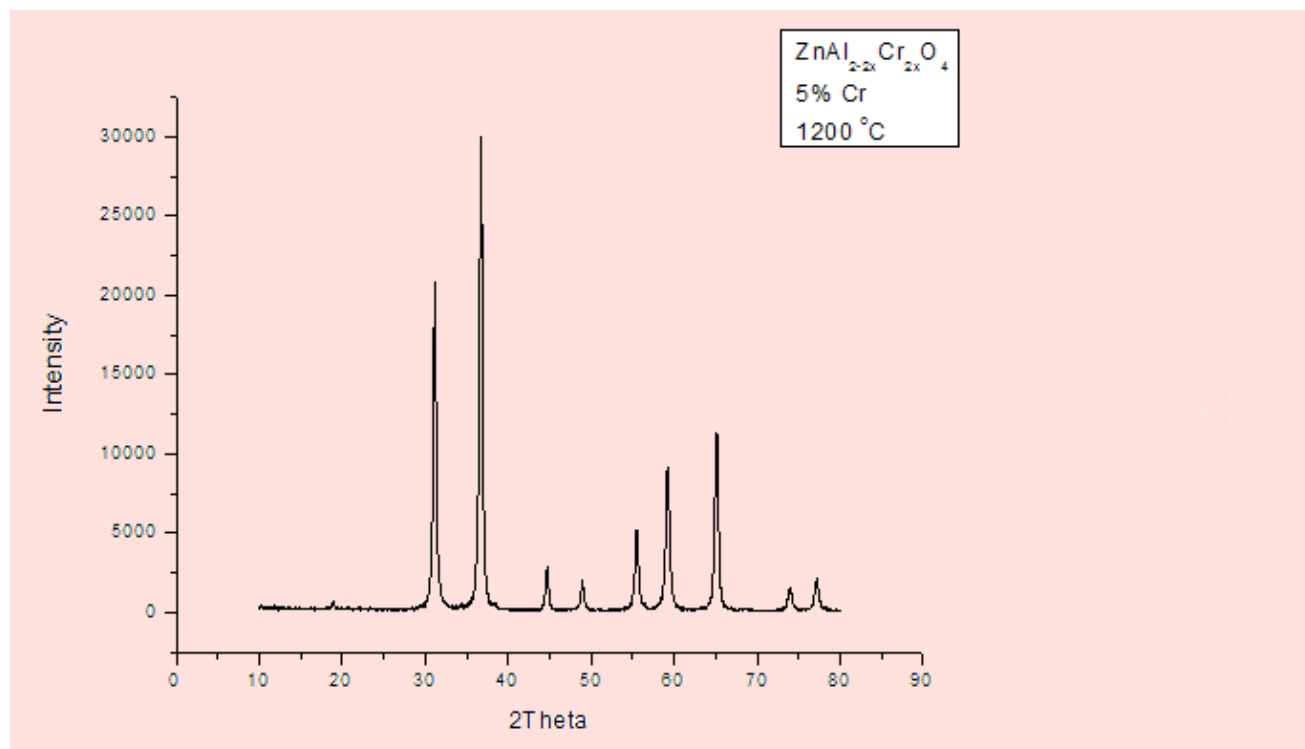
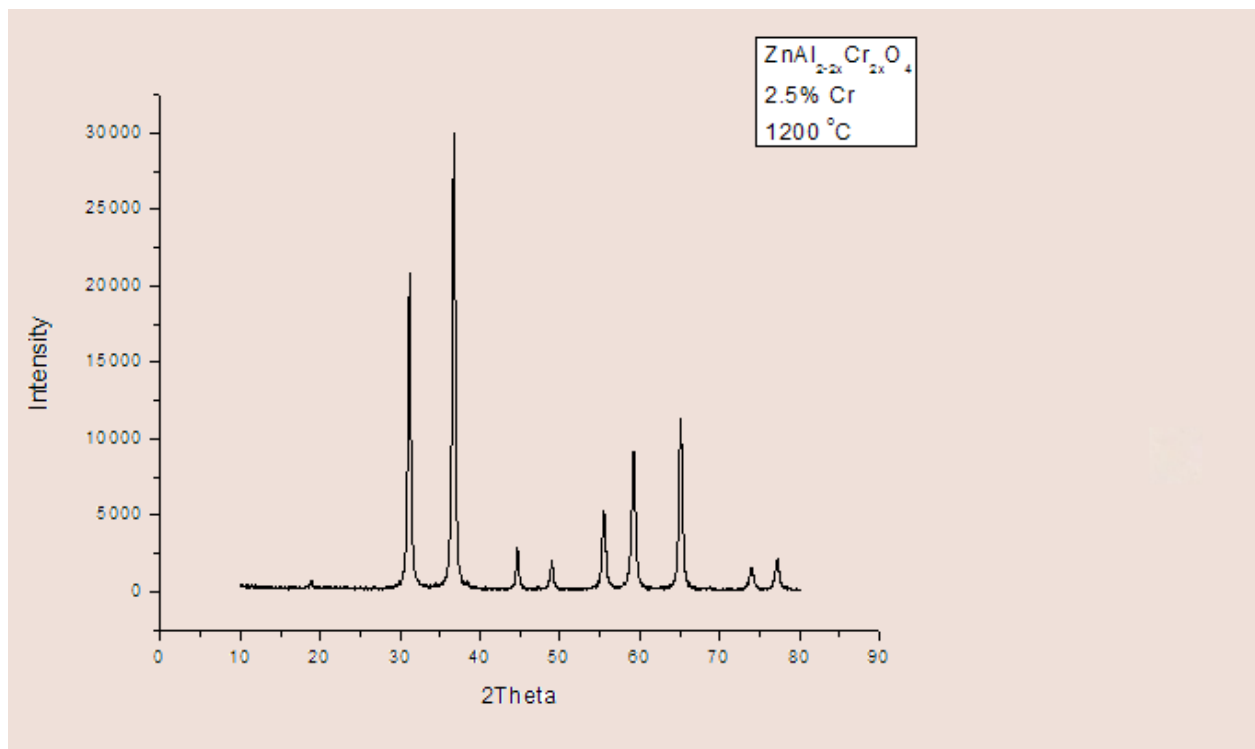
4.4. Благодарности:

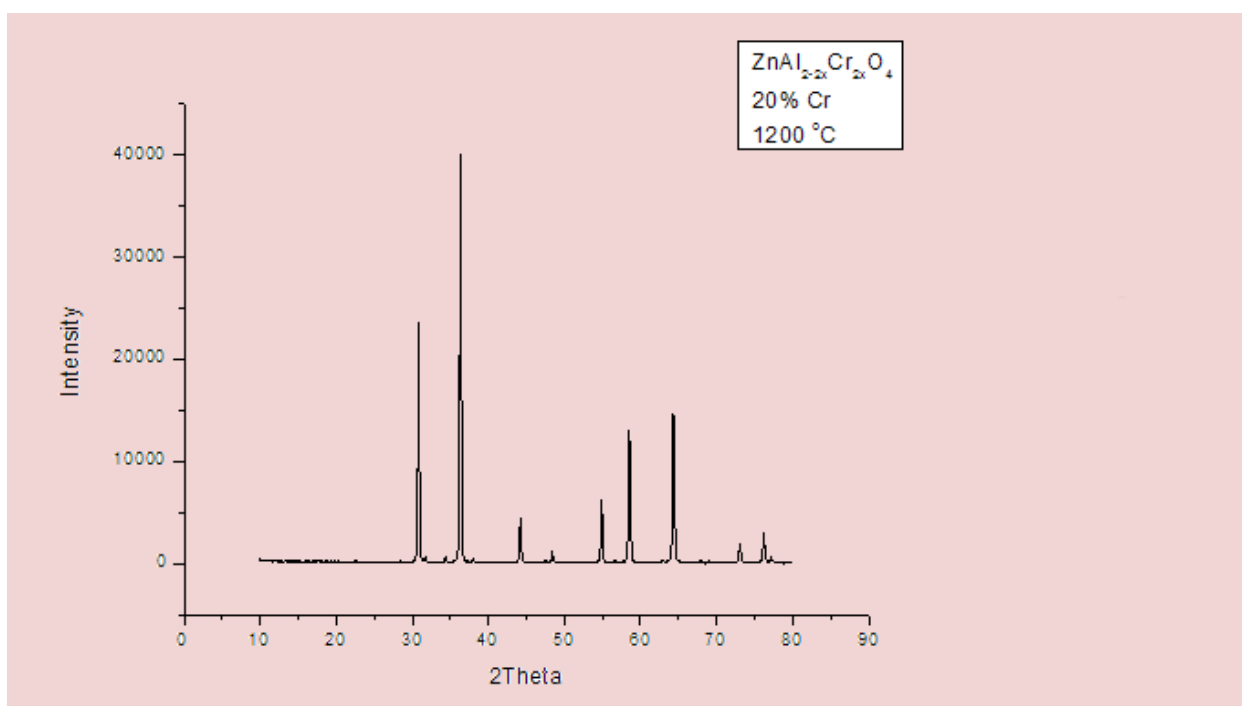
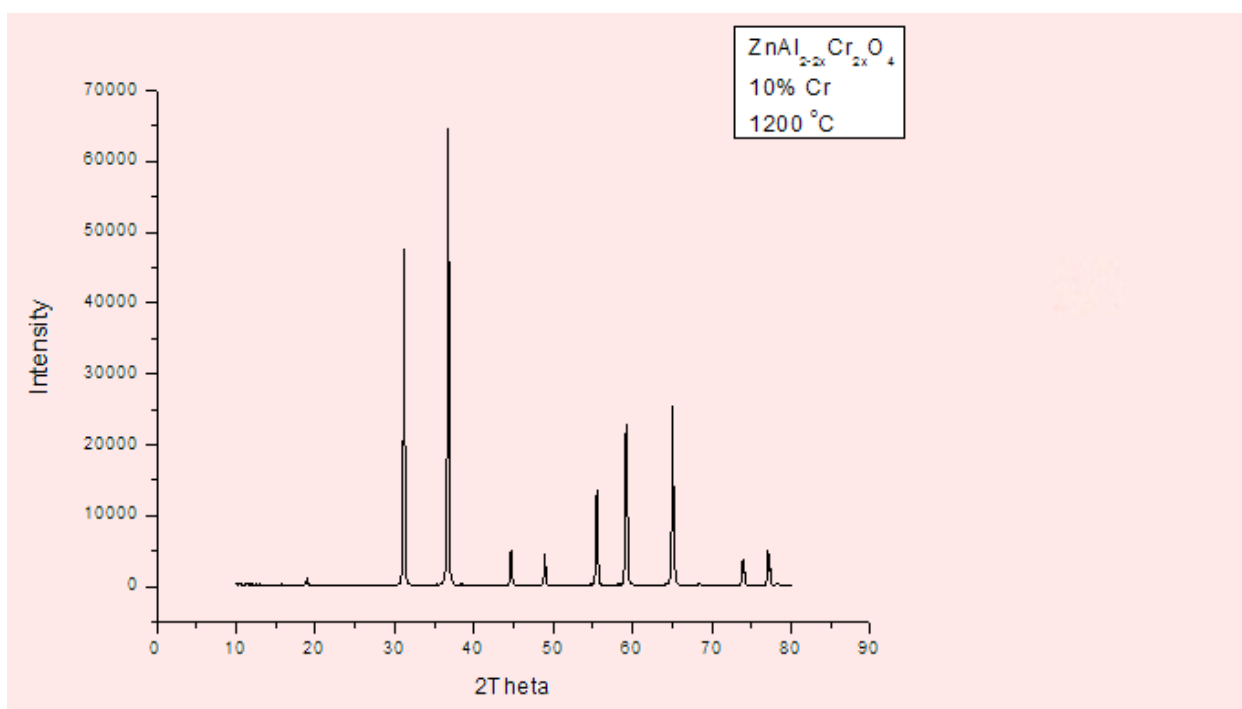
*Suum cuique.
Каждому своё.*

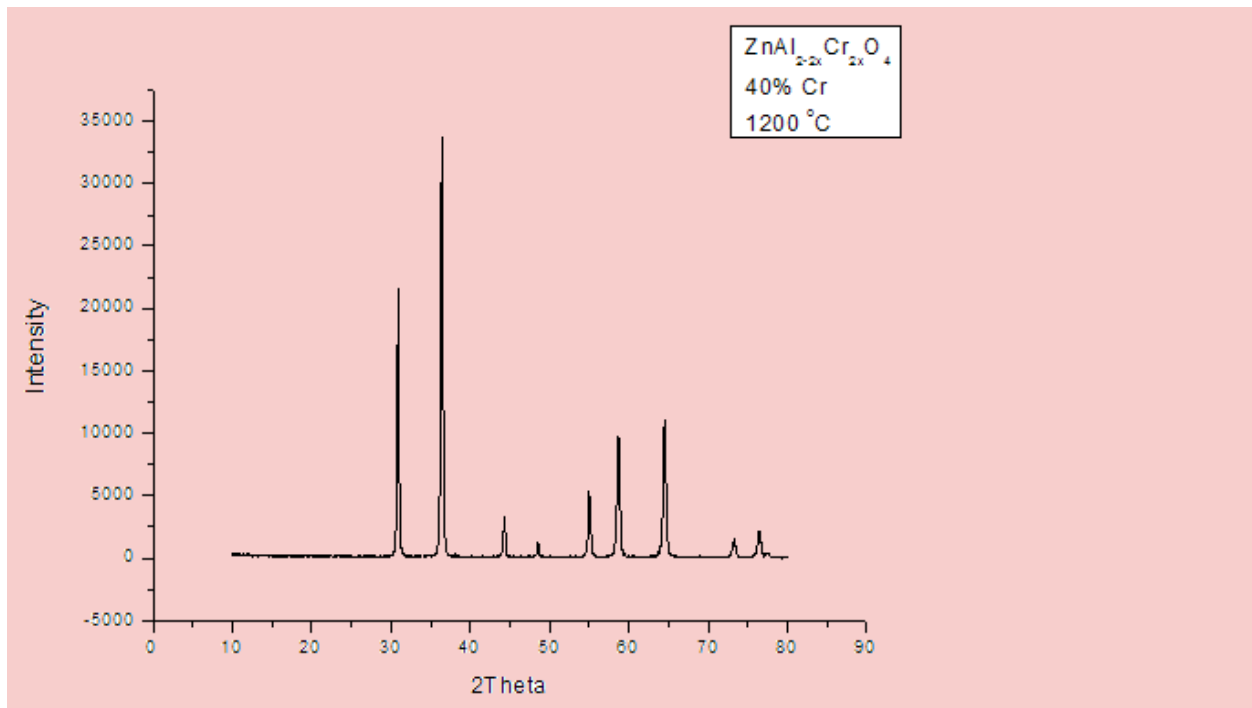
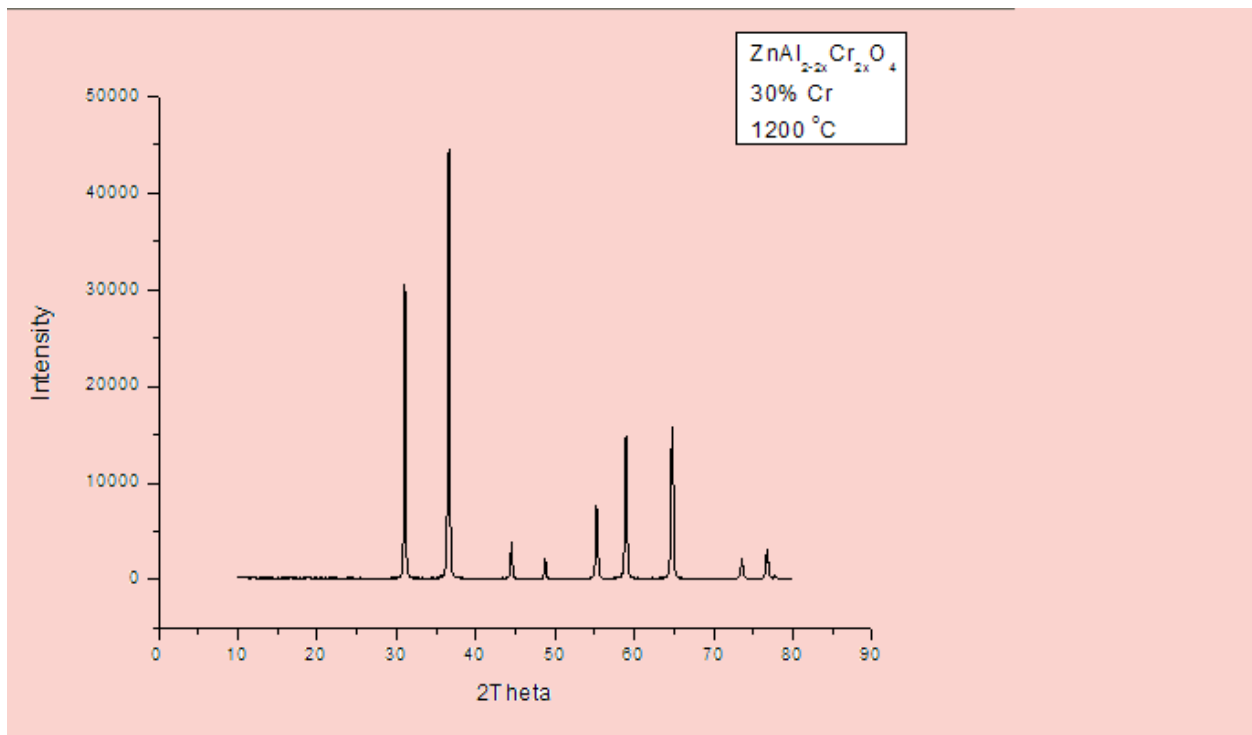
- *Александрю Ивановичу Жирову*: за ценные практические рекомендации и конструктивную критику;
- *Алексею Викторовичу Гаршеву и коллективу лаборатории неорганического материаловедения*: за быстрый и качественный рентгенофазовый анализ;
- *Олегу Александровичу Брылёву*: за моральную поддержку и отеческую заботу;
- *Юрию Михайловичу Кореневу*: за альтернативные идеи;
- *Валентине Владимировне Уточниковой*: за огромную помощь в проведении всех экспериментов и обработке их результатов;
- *Сергею Геннадьевичу Дорофееву*: за высокотемпературный отжиг;
- *Сотрудникам лаборатории Дудиной Галине Федоровне, Горской Галине Павловне*: за обеспечение прекрасных условий работы;
- *Александрю Дубову*: за программу Origin .8;
- *Анастасии Гольдт*: за эпендорфы;
- *Дмитрию Семенову и Даниилу Иткису*: за инструктаж по программе Origin ;
- *Алексею Тарасову*: за экспресс-курс по программе STOE .

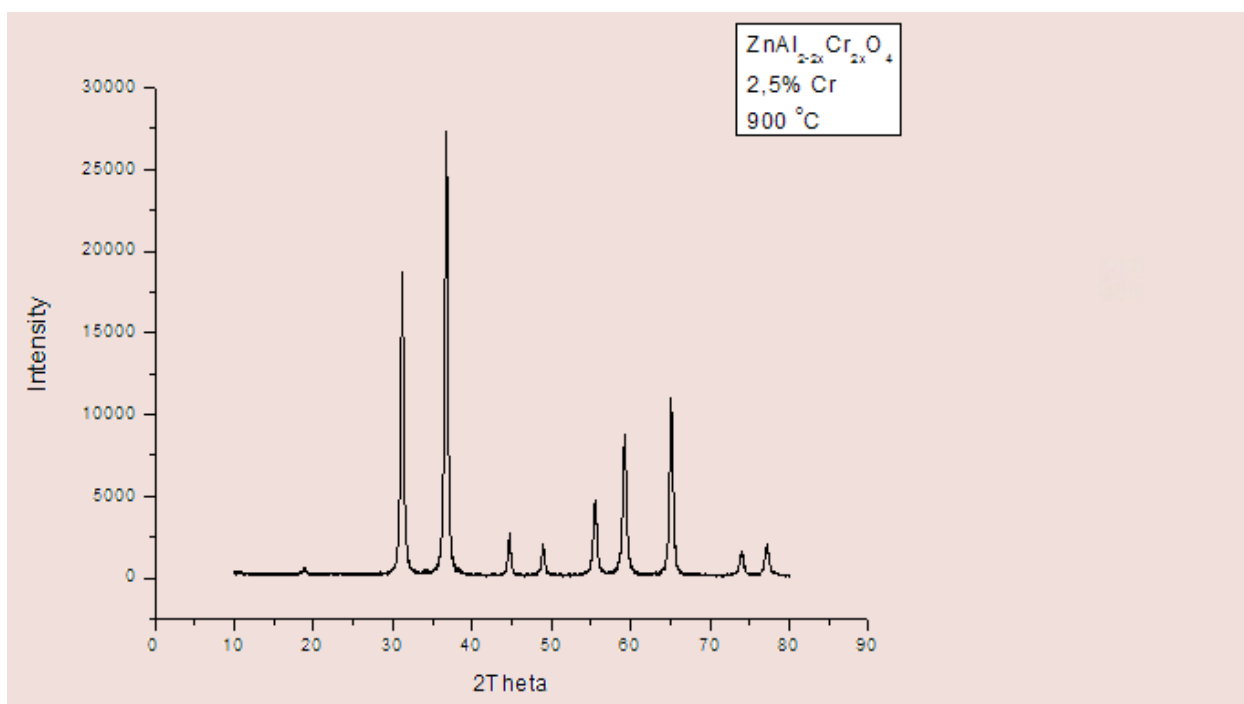
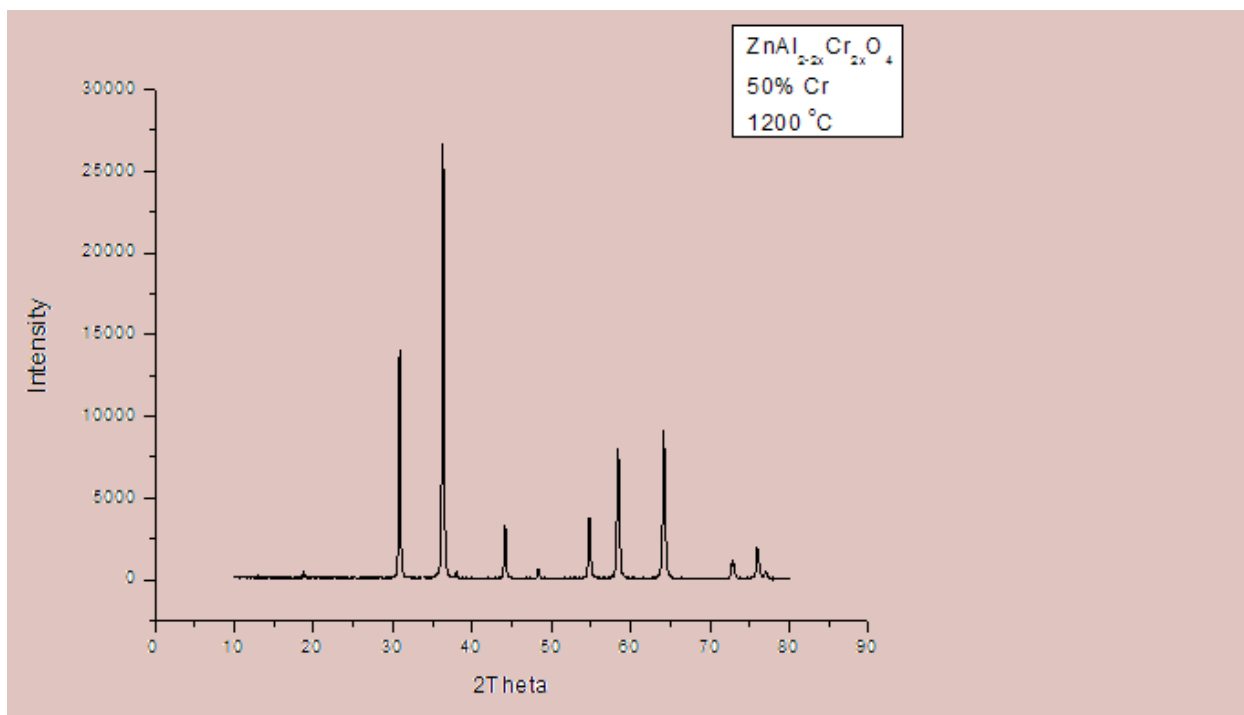
5. Приложение.

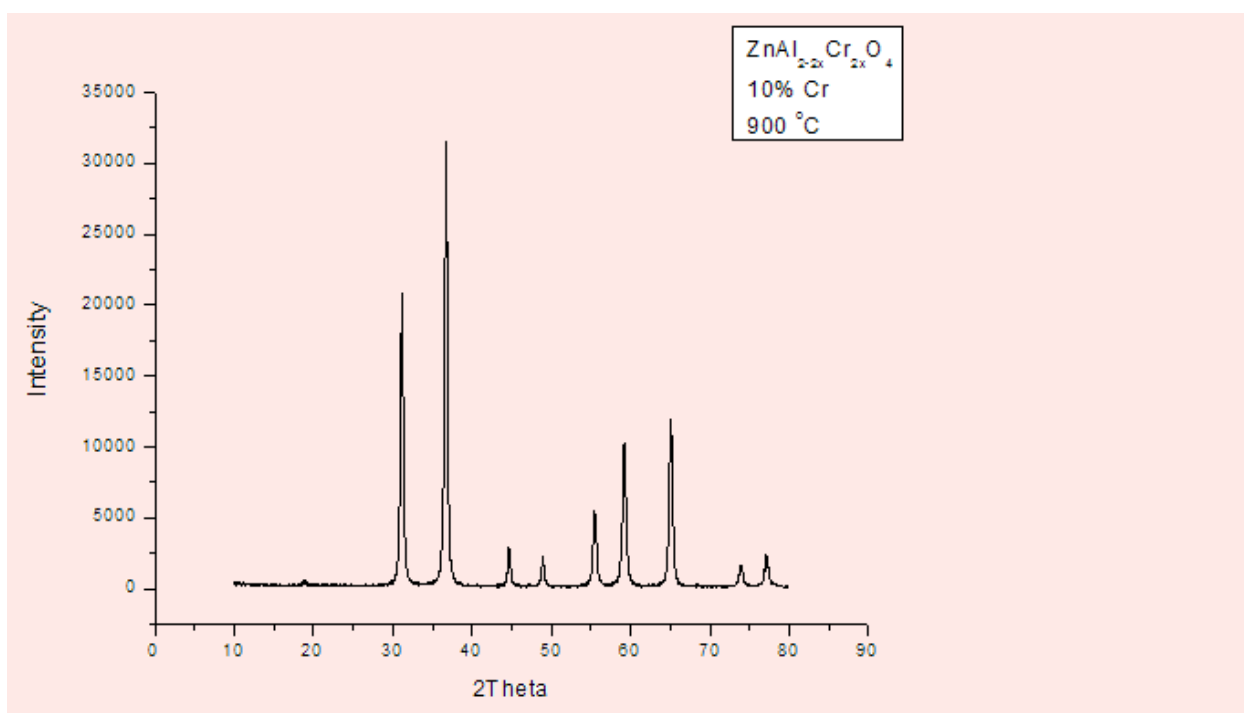
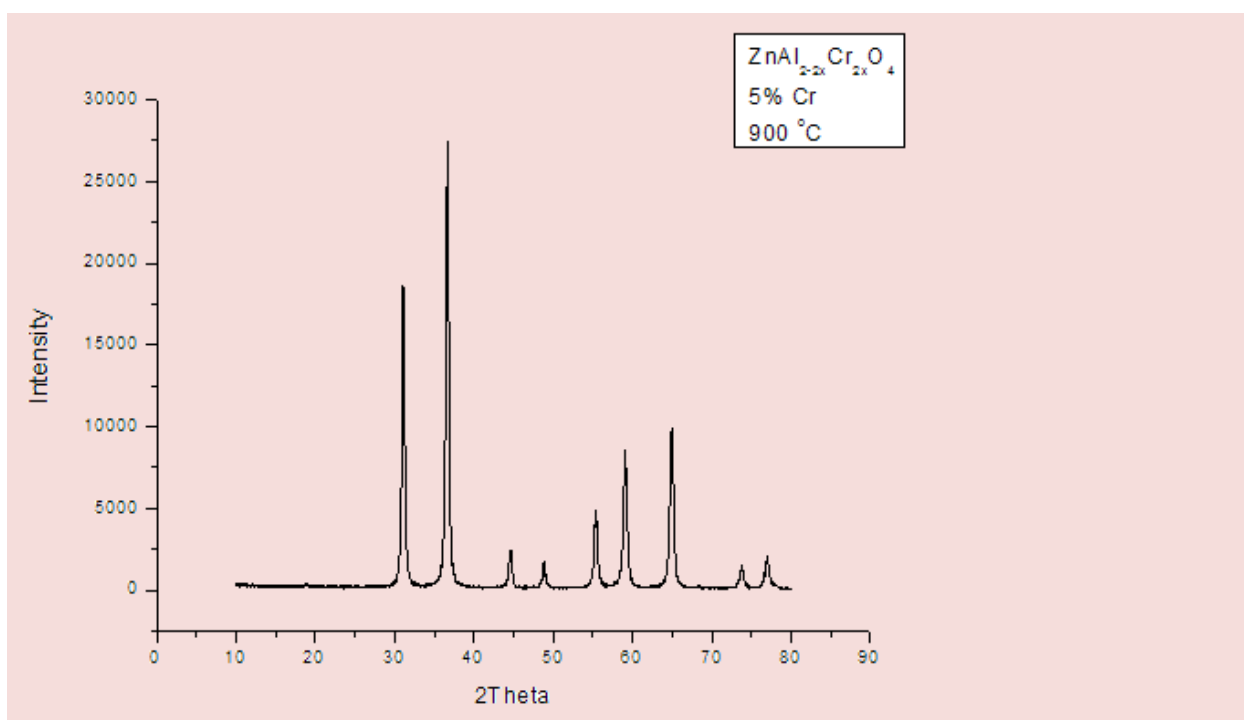
5.1 Рентгенограммы (дифрактограммы).

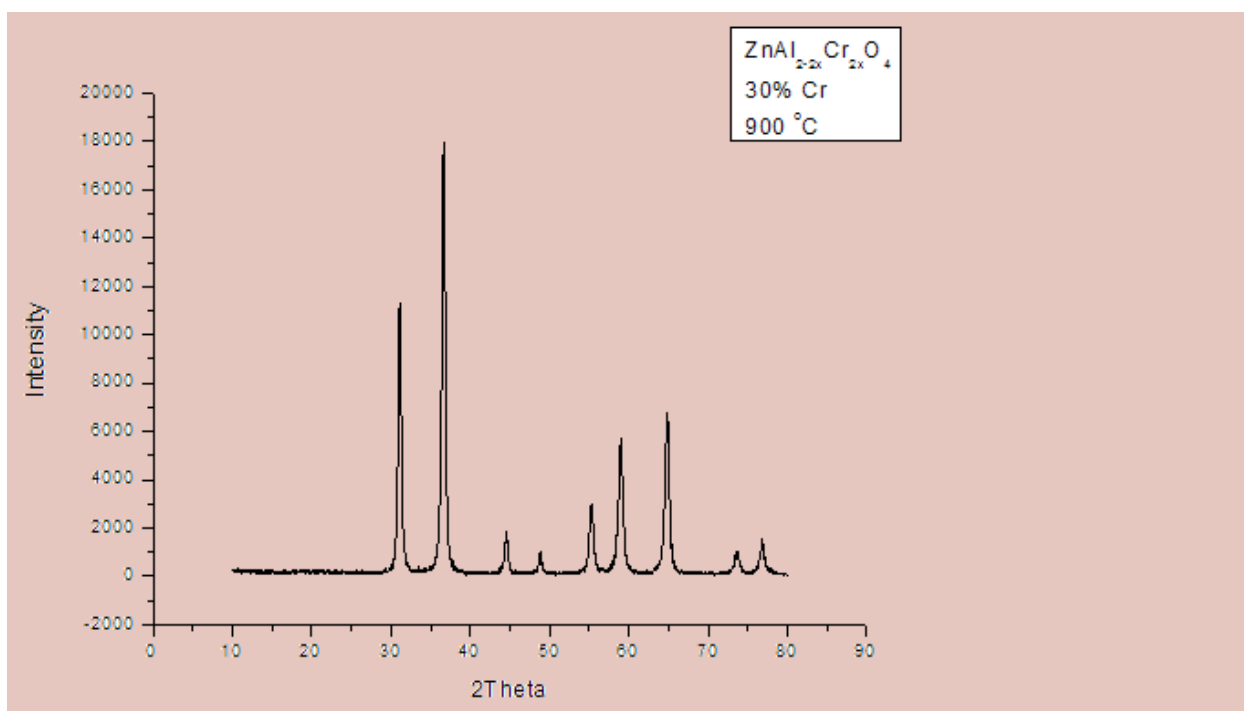
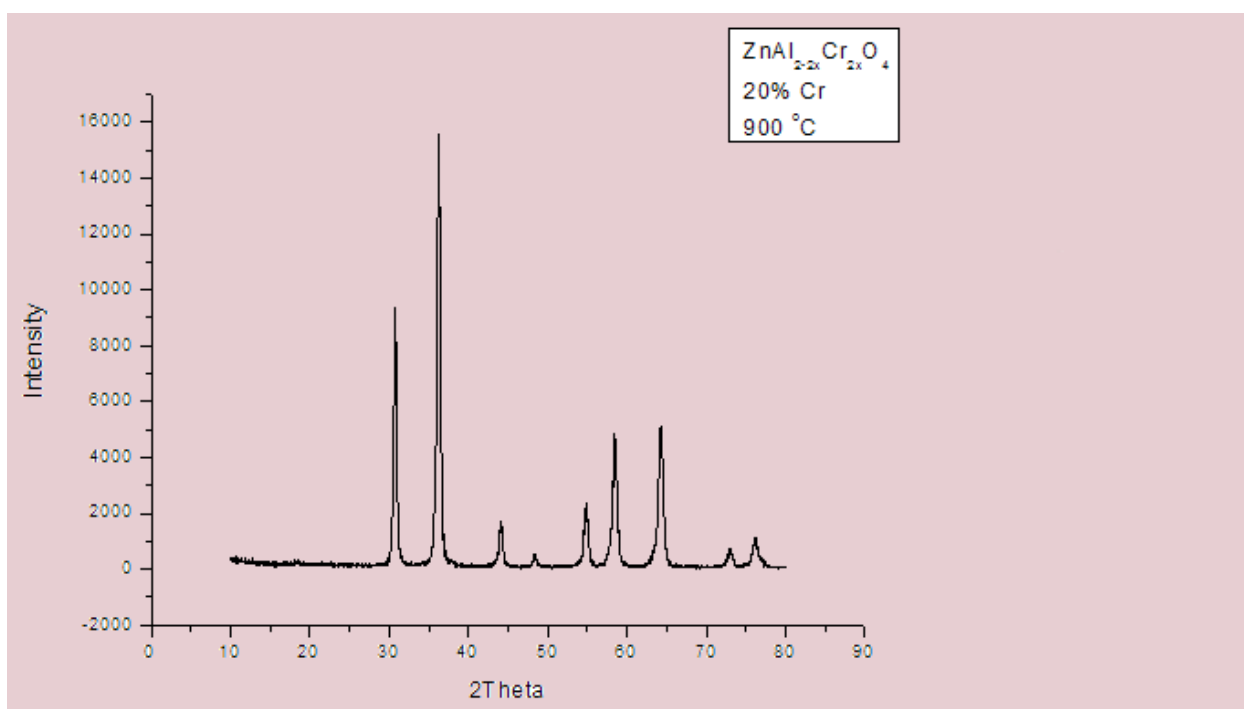


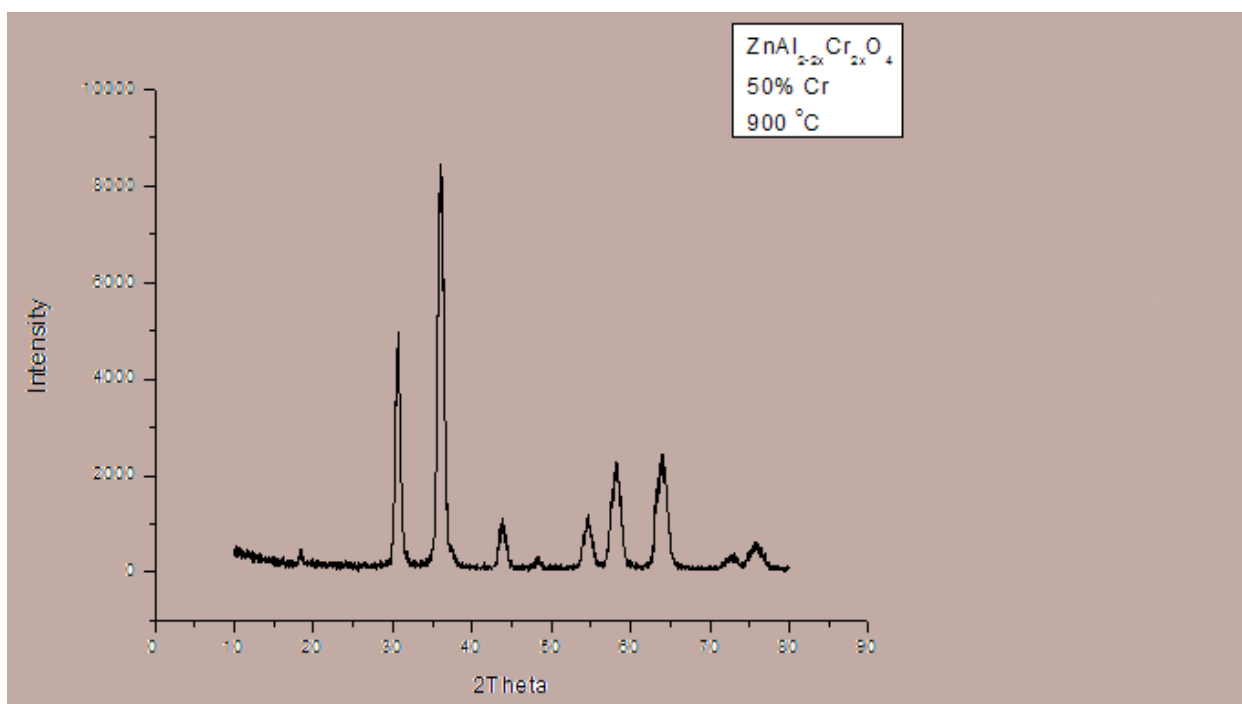
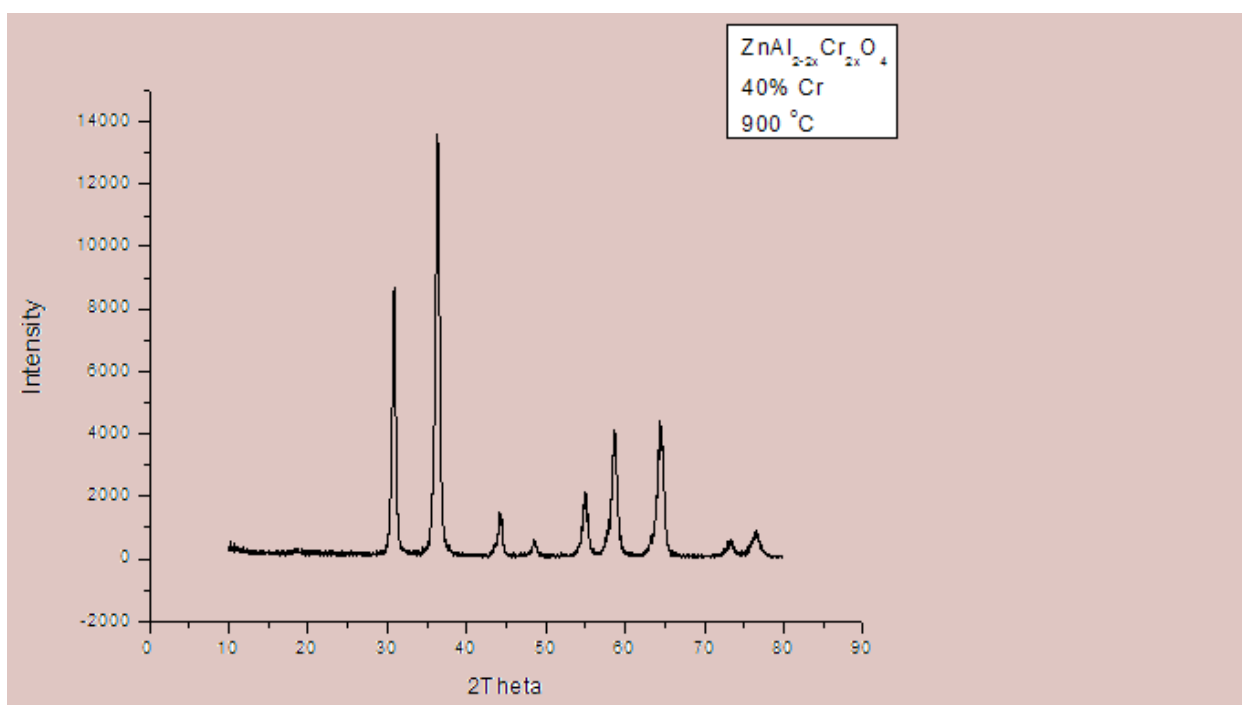


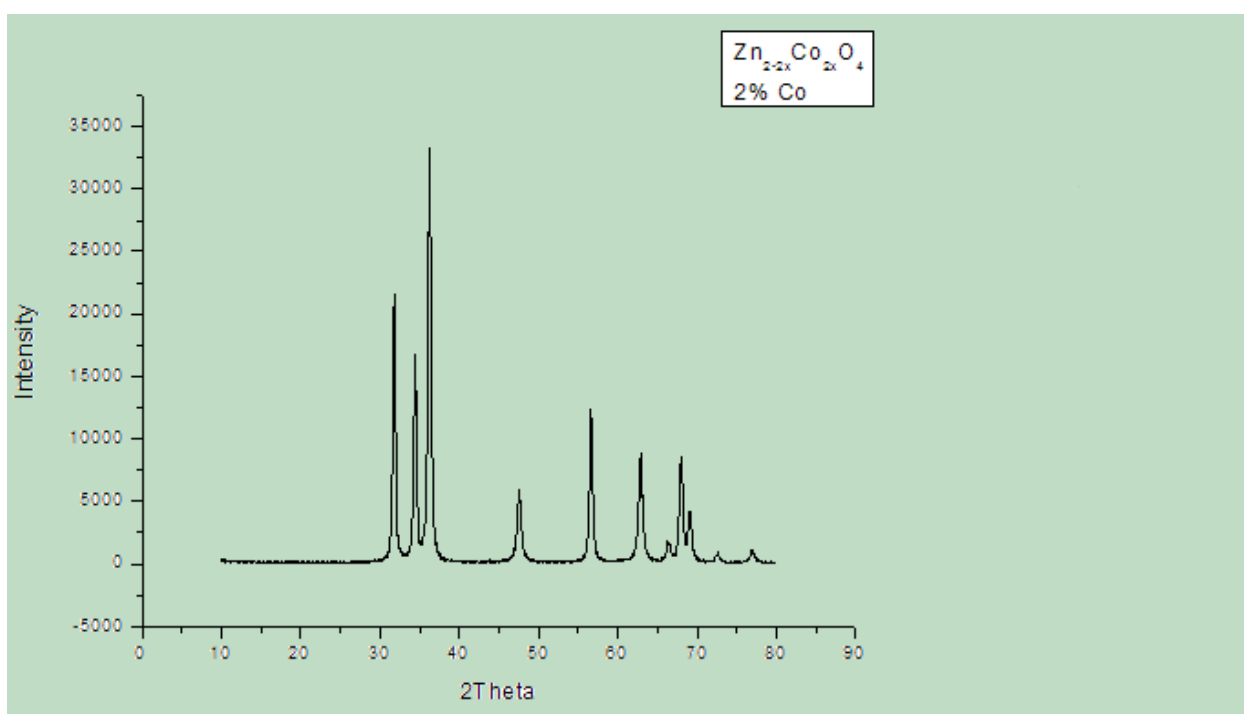
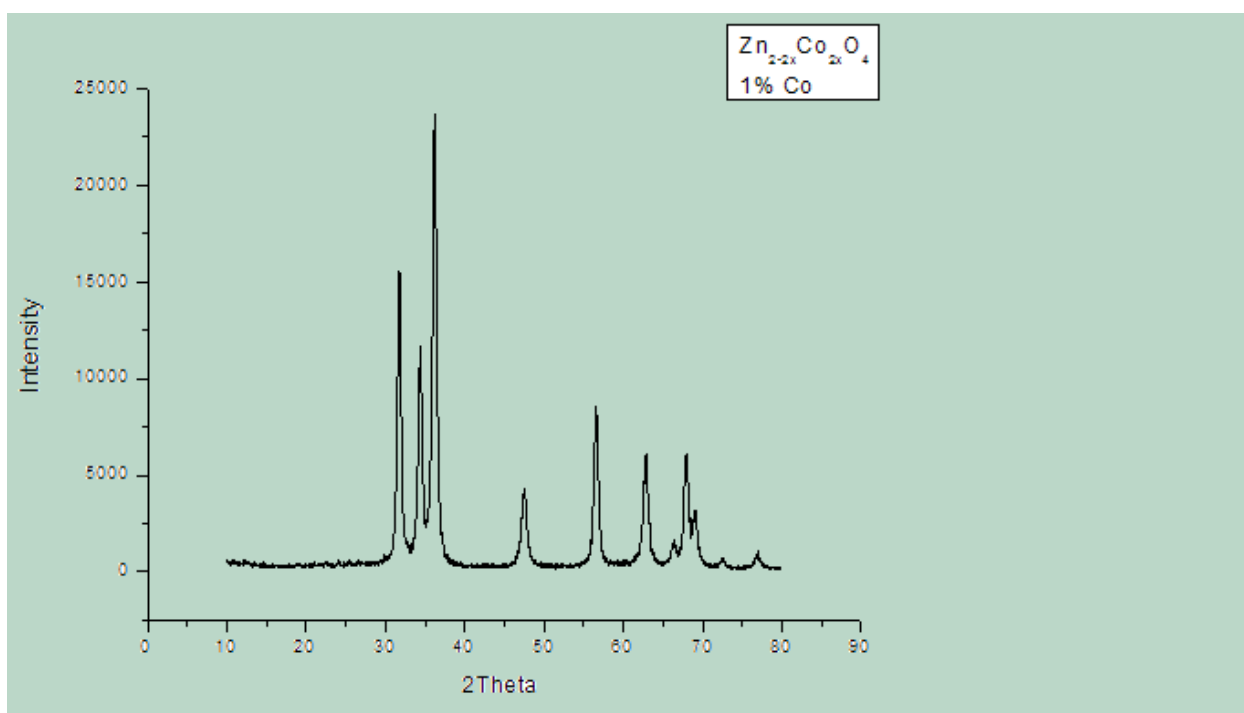


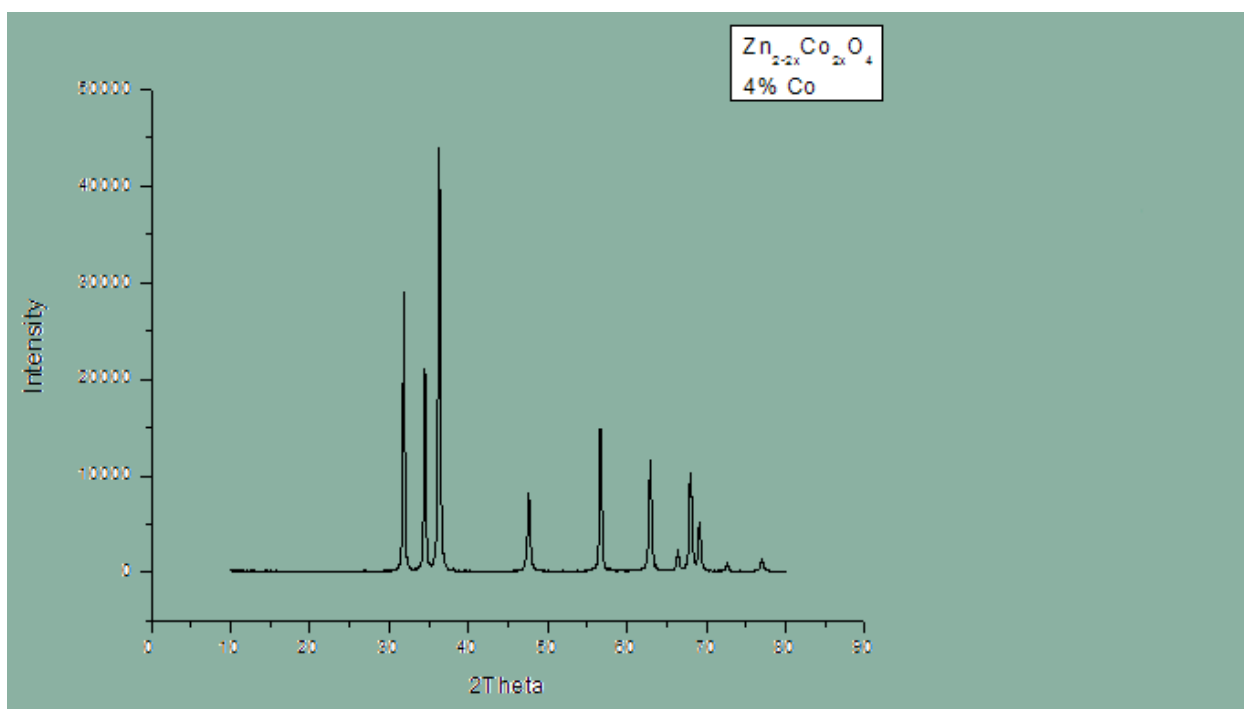
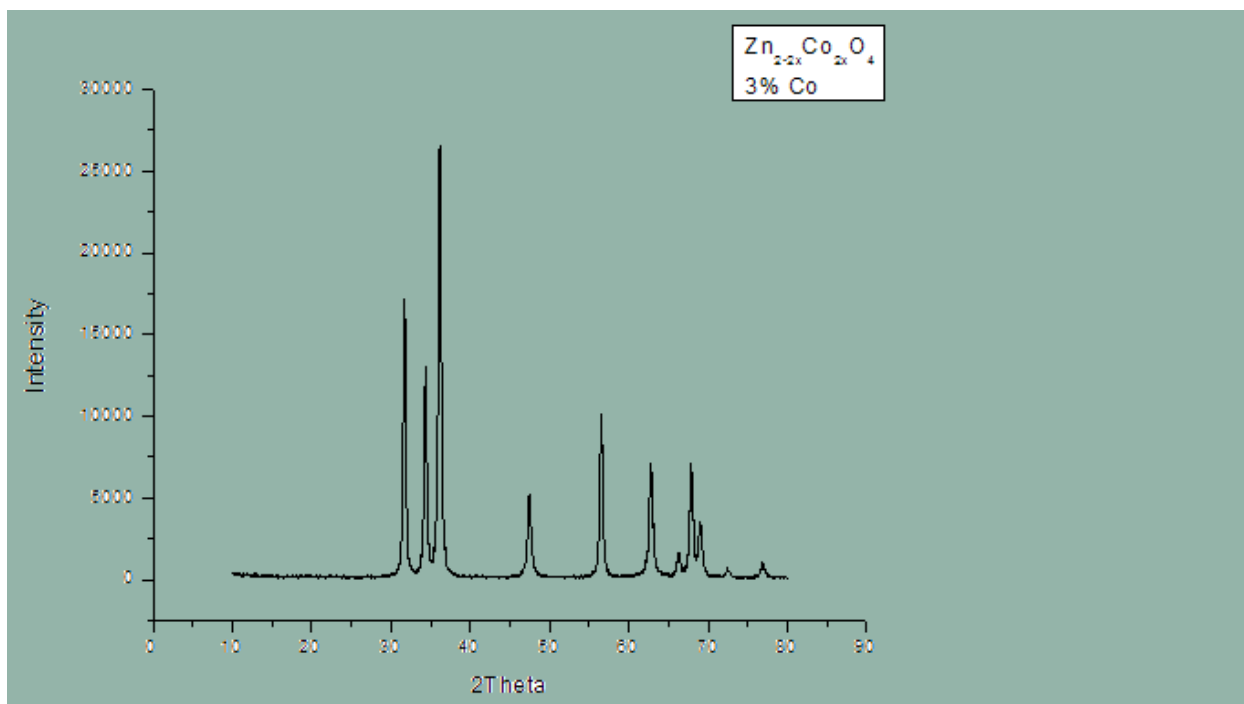


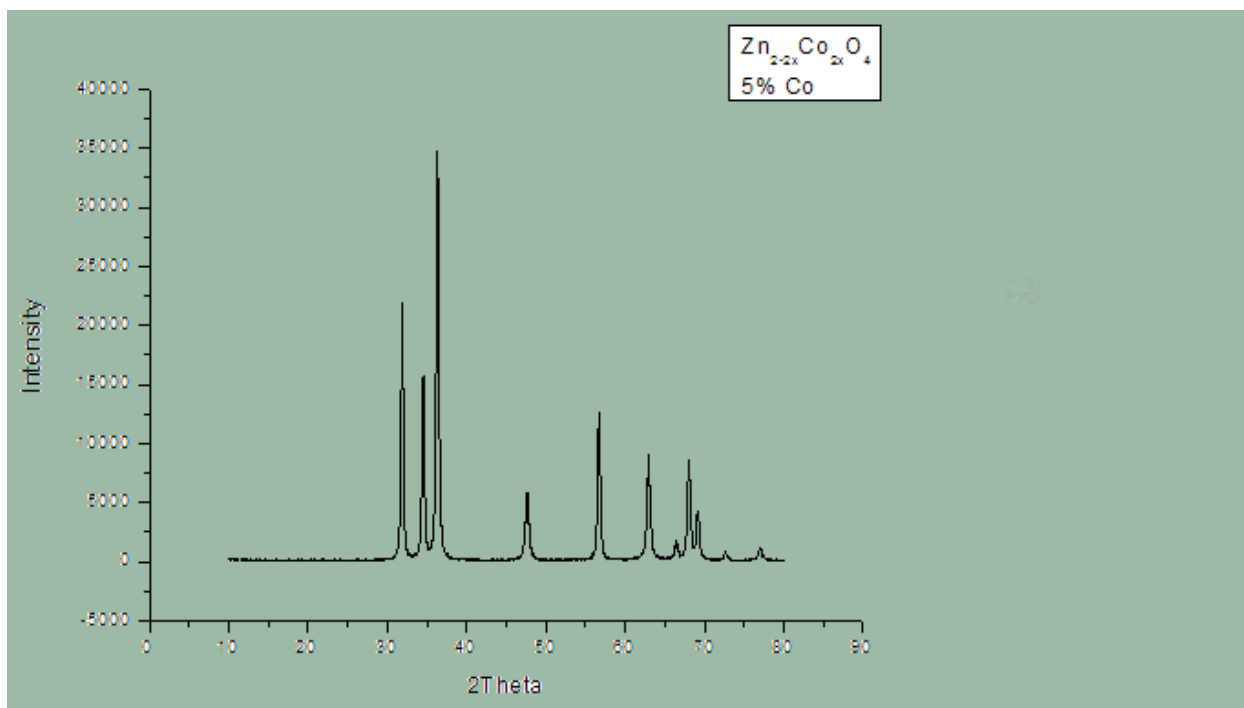












5.2. Данные по растворимостям некоторых использованных соединений.

$(NH_4)_2Zn(SO_4)_2$ - 293 Г/МОЛЬ

Температура	Растворимость, Г/100 Г ВОДЫ	$\times 10^{-2}$ МОЛЬ/100Г ВОДЫ
0	7,0	2,4
10	9,5	3,2
20	12,5	4,3
25	14,1	4,8
30	16,0	5,5
40	20,0	6,8
60	30,0	10,2
80	42	14,3

$(NH_4)_2SO_4$ - 132 Г/МОЛЬ

Температура	Растворимость, Г/100 Г ВОДЫ	$x \cdot 10^{-2}$ МОЛЬ/100Г ВОДЫ
0	70,1	53,1
10	72,7	55,1
15	74,0	56,1
20	75,4	57,1
25	76,9	58,3
30	78,1	59,2
40	81,2	61,5
50	84,3	63,9
60	87,4	66,2
70	90,6	68,6
80	94,1	71,3

$ZnSO_4$ - 161 Г/МОЛЬ

Температура	Растворимость, Г/100 Г ВОДЫ	$x \cdot 10^{-2}$ МОЛЬ/100Г ВОДЫ
0	41,8	26,0
10	47,5	29,5
20	54,1	33,6
25	58,0	36,0
30	62,1	38,6
40	70,4	43,7
51,5	77,9	48,4
60	74,8	46,5
70	70,9	44,0
80	67,2	41,7

**$(NH_4)Cr(SO_4)_2$ - 262 Г/МОЛЬ; растворимость – 12,3 Г/100Г ВОДЫ,
ТО ЕСТЬ $4,7 \cdot 10^{-2}$ МОЛЬ/100Г ВОДЫ.**

**$(NH_4)_2Cr_2O_7$ - 252 Г/МОЛЬ; растворимость – 42,6 Г/100Г ВОДЫ, ТО
ЕСТЬ $16,9 \cdot 10^{-2}$ МОЛЬ/100Г ВОДЫ.**

Список литературы.

1. Вест А. Химия твёрдого тела. Теория и приложения: в 2-х частях.
2. Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе. Неорганическая химия. Химия элементов. Тома 1 и 2.
3. Неорганическая химия в трёх томах. Под редакцией Ю.Д. Третьякова.
4. Н.Л. Глинка. Общая химия.
5. Большая советская энциклопедия.
6. Н.С. Ахметов. Общая и неорганическая химия.
7. Д.О. Чаркин, А.И. Баранов, П.С. Бердоносков. Методическая разработка «Начала химического эксперимента».
8. Справочник химика. Том третий.
9. Л. Полинг, П. Полинг. Химия.