

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

отчет по десятинедельному практикуму:

**Синтез и исследование шпинелей состава
 $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ и смешанного оксида
 $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$**

Выполнили: студенты 1-го курса

Грачева Надежда

Ефремова Мария

Сторожилова Дарья

Руководители:

Жиров А.И.

Брылёв О.А.

Коренев Ю.М.

Гаршев А.В.

МОСКВА 2009

Введение.

Цель работы: синтезировать шпинели различного состава, исследовать строение и свойства полученных образцов. Были поставлены следующие задачи:

1. Познакомиться с историей открытия шпинелей.
2. Изучить химический состав шпинелей и их кристаллическую структуру.
3. Синтезировать благородную шпинель с частичным замещением атомов магния на атомы хрома и кобальта, а также смешанный оксид магния и кобальта.
4. Исследовать зависимость окраски шпинелей от процентного содержания в них атомов хрома и кобальта
5. Выбрать наиболее подходящий способ синтеза соединений.
6. Исследовать чистоту полученных соединений методом рентгенофазного анализа.
7. Определить (оценить) границы твёрдых растворов.
8. Приобрести необходимые навыки лабораторной работы

2. Обзор литературы

2.1. Краткий обзор основных разновидностей шпинели.



Благородная шпинель

Шпинели (нем. Spinell), шпинелиды, группа минералов класса сложных окислов с общей формулой AB_2O_4 или $A(B)O_4$, где A - Mg, Zn, Mn, Fe²⁺, Co, Ni; B - Al, Fe³⁺, Cr, Mn, Ti⁴⁺, V³⁺. Шпинели представляют собой системы твёрдых растворов с широко развитым изоморфизмом катионов A и B . В зависимости от преобладания катиона различают: алюмошпинели [шпинель MgAl₂O₄, герцинит FeAl₂O₄, галаксит (Mn, Fe) Al₂O₄, ганит ZnFe₂O₄], ферришпинели (магнезиоферрит MgAl₂O₄, магнетит, якобит MnFe₂O₄, франклинит ZnFe₂O₄, треворит), хромшпинелиды, титаношпинели (ульвешпинель, магнезиальный аналог ульвешпинели MgTiO₄ и др.) и ванадишпинели (кульсонит FeV₂O₄). К структурному типу шпинели также 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 гематит (g-Fe₂O₃). Отдельно стоит упомянуть о двух нескольких соединениях кобальта, которым также посвящена наша работа. Нагревание в кислороде при 400-500 °C переводит CoO в черную закись-окись Co_3O_4 , или $CoO \cdot Co_2O_3$ - соединение типа шпинели. Соединение того же типа $CoAl_2O_4$ (алюминат) или $CoO \cdot Al_2O_3$ синего цвета (тенарова синь, открытая в 1804 году Л. Ж. Тенаром) получается при прокаливании смеси CoO и Al_2O_3 при температуре около 1000 °C. Это синие кристаллы со структурой типа шпинели (a - 0,809 нм, z = 8, пространств, группа $Fd3m$); т. пл. 1960 °C; плотность 4,44 г/см³; не растворяются в воде и растворах щелочей, разлагается горячей соляной или концентрированной серной кислотами

Для всех минералов характерны высокая твердость (5-8 по минералогической шкале), химическая и термическая устойчивость. 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 шпинели характерны высокотемпературные условия образования; к выветриванию устойчивы, сохраняются в россыпях.

2.2 История открытия.

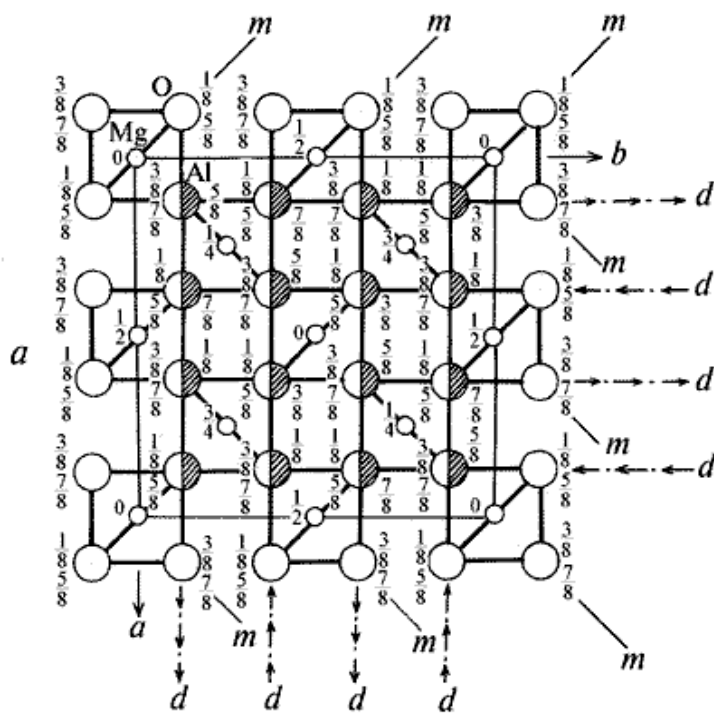
Как самостоятельный минерал шпинель стали выделять лишь полтора столетия назад. До этого ее считали рубином (тем более, что в природе они встречаются вместе). Известно, что в древности существовало еще одно название шпинели – Лал, по названию горы на Памире, где еще в IX веке добывали этот камень. Здесь в 1985 году был найден огромный кристалл розовой шпинели, имеющий массу 5,1 килограмма. К сожалению, достаточно крупные кристаллы благородной шпинели встречаются достаточно редко, их

масса составляет около 2-2,5 г. Основные месторождения: россыпи Мьянмы (район Могока) и Шри-Ланки. Значительно реже находки в Турции, Афганистане, Бразилии, Таиланде, США, Таджикистане (на Памире).

Шпинель относится к драгоценным камням I порядка. Интересны несколько исторических камней – драгоценностей английской королевы – «Рубин черного принца» (овальный 5-сантиметровый камень из Британской короны) и «Рубин Тимура» (361 кар) из нагрудной цепи. В результате последних исследований было определено, что эти камни не рубины, как считалось ранее, а красная шпинель. Исторический камень (398,72 кар) из Большой императорской короны Екатерины II также долго считался рубином.

Шпинель издавна считалась целебным камнем. Ее мелко растирали и принимали внутрь с вином, как лекарство от многих болезней «дабы придать румянец». Это лекарство было популярно вплоть до XVIII века. Знахари считали, что благородная шпинель оказывает благоприятное воздействие на темперамент владельца и ограждает от бесов.

2.3. Структура шпинелей.

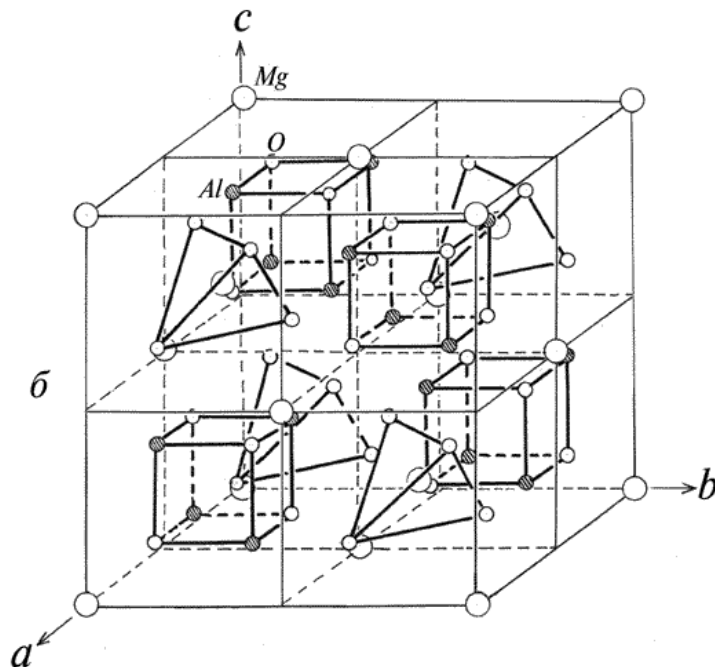


Шпинели кристаллизуются в кубической системе, образуя в основном октаэдрические кристаллы (пространственная группа $Fd\bar{3}m$). Элементарная ячейка шпинели образована плотнейшей кубической трехслойной упаковкой с 64 тетраэдрическими пустотами (катионами занято 8) и 32 октаэдрическими (катионами занято 16). В нормальной шпинельной структуре все двухвалентные катионы

Кристаллическая структура шпинели $MgAl_2O_4$

a – проекция ху структуры минерала выделены Mg-тетраэдры;

занимают тетраэдрические (Т) позиции, а трехвалентные - октаэдрические (М) позиции. В обращенной шпинельной структуре 8 атомов Y^{3+} находятся в Т-позициях, а 8 атомов X^{2+} и 8 атомов Y^{3+} беспорядочно распределены в М-позициях. Нормальная структура свойственна $MgAl_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, $FeAl_2O_4$, $(Mn, Fe) Al_2O_4$ и др. Обращенная структура характерна для $FeFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$, Fe_2TiO_4 и др. Известно большое число минералов с промежуточным типом структуры.

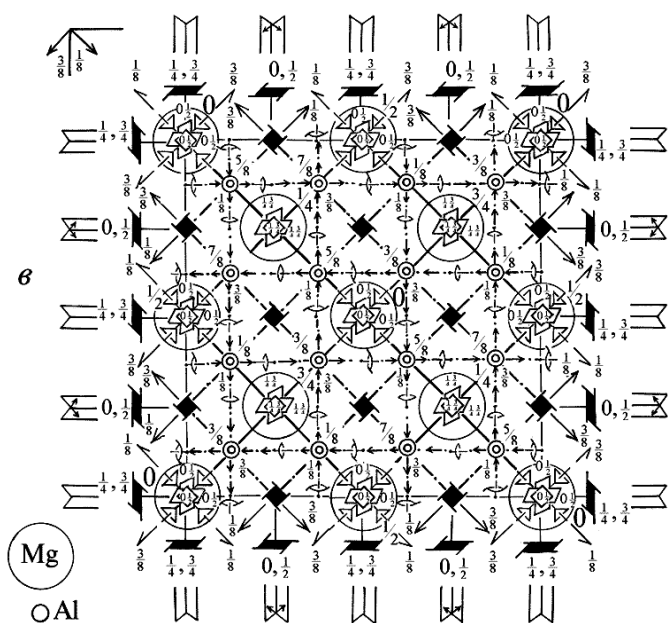


Общий вид структуры шпинели

прогноза свойств соединения. Детально структура шпинели описана как отечественными, так и зарубежными авторами. Определение катионного распределения по кристаллографическим позициям структуры шпинели очень важно для характеристики геологических и технологических материалов.

Частично обращенные шпинели описываются инверсионным параметром x , который соответствует коэффициенту заполнения трехвалентными катионами тетраэдрической позиции. Вместе с периодом элементарной ячейки a и степенью инверсии x , параметр i , определяющий координаты атомов кислорода в реальной структуре шпинели, является важнейшей характеристикой,

необходимой для расчетов и



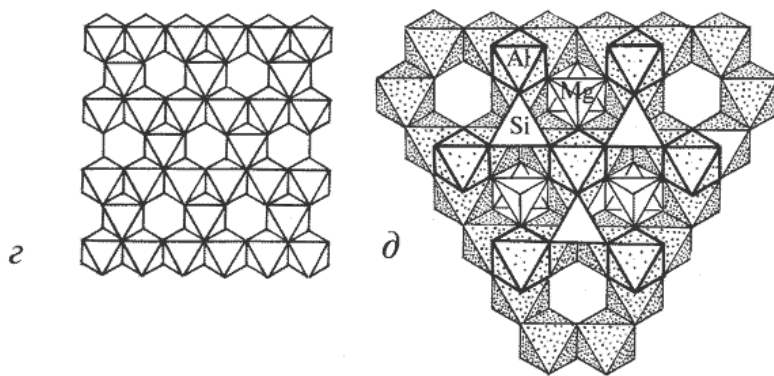
Пространственная группа $Fd\bar{3}m(O_R^T)_c$
нанесенными атомами Mg, Al и O;

Несмотря на простоту шпинельной структуры, определение катионного распределения по Т и М позициям в зависимости от температуры и давления представляет собой довольно сложную задачу. Распределение катионов (при заданных температуре и давлении) определяется термодинамической стабильностью минерала через конфигурационную энтропию. Она может быть найдена путем минимизации энергий, связанных с различным распределением катионов в график в зависимости от того, окружены они электрическим полем тетраэдра или октаэдра.

Определение катионного распределения и рационализация законов, управляющих этим процессом, представляют значительный шаг на пути корректной интерпретации термобарической истории шпинельных минералов. Различные авторы исследовали катионное распределение в структуре шпинели (в основном синтетические шпинели, содержащие Mg, Fe, и Al), применяя различные методики: нейтронографию, мессбауэровскую спектроскопию, ядерный магнитный резонанс, порошковую и монокристаллическую рентгенографию.

2.4. Строение и свойства благородной шпинели.

Формула главного представителя группы шпинели — MgAl_2O_4 . Название, вероятно, происходит от лат. “спинелла” — маленький шип, что связано с октаэдрической формой кристаллов. Химический состав — содержание (в %): MgO — 28,2; Al_2O_3 — 71,8; обычны примеси железа, хрома, цинка, марганца. Цвет — зеленовато-синий, синий до черного, розовый, красный (обусловлен примесями). По окраске и составу выделяют разновидности: благородная шпинель (балэ-рубин или рубицелл) - рубиново- и огненно-красная до сиренево-розовой (хромофор Cr^{3+}); сапфировая шпинель - голубая до синей (до 3,5% FeO); хлоршпинель - травяно- и оливково-зеленая (Fe^{3+}); плеонаст или цейлонит - непрозрачная черно-зеленая до черной (до 15% FeO); цинкосодержащая ганношпинель - голубовато-зеленая, темно-синяя, фиолетовая; пикотит - высокохромистая шпинель - непрозрачная черно-зеленая до черной. Черта — белая. Блеск — стеклянный. Прозрачность — от непрозрачной до прозрачной Твердость — 8. Плотность повышенная, несмотря на малую атомную массу магния и алюминия, — 3,6 г/см³. Излом — раковистый. Сингония — кубическая, гексоктаэдрический вид симметрии. Спайность — несовершенная.



Благородная шпинель образует идеально развитые октаэдрические, иногда более сложные кристаллы. Между тем предложенная модель кристаллического строения шпинели отчасти парадоксальна: в ней большие катионы - магний

Кристаллическая структура шпинели MgAl_2O_4 :

г - шпинелевый октаэдрический слой;

д - фрагмент структуры в проекции на плоскость располагаются в меньших (тетраэдрических) пустотах, менее крупные катионы (алюминий) наоборот — в больших (октаэдрических) пустотах).

2.5. Применение шпинелей

Шпинели являются важными минералами и промышленными материалами, так как они используются в качестве полупроводников, керамических, магнитных и огнеупорных материалов, пигментов, термоустойчивых красок и т.д. Именно шпинели обуславливают магнетизм горных пород, являются основными рудами, из которых извлекают некоторые элементы: многие шпинели - важные руды хрома, железа, марганца, титана, цинка. Шпинелиды также встречаются в вулканических и метаморфических породах в качестве аксессуарных минералов.

3. Экспериментальная часть

Вся экспериментальная часть работы подразделяется на несколько этапов:

1. Получение прекурсоров.
2. Получение шпинелей состава $Mg_xCo_{1-x}Al_2O_4$, $Mg(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$:
 - а) методом гомогенизации путём сплавления двойных солей (сульфатов)
 - б) методом гидрокарбонатного соосаждения гидроксидов (основных карбонатов). (В обоих случаях - с последующим высокотемпературным обжигом)
3. Получение смешанного оксида $Mg_{1-x}Co_xO$ методом оксалатного соосаждения с последующим высокотемпературным обжигом.
4. Рентгенофазовый анализ.
5. Обсуждение результатов, выводы.

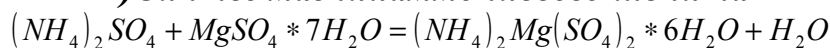
3.1 Получение прекурсоров

Для синтеза шпинелей требовались следующие прекурсоры:

1. Магнийаммониевый шенит $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2. Кобальт-аммониевый шенит $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3. Хромоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
4. Алюмоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Были предварительно синтезированы первые три вещества, а алюмоаммонийные квасцы имелись в наличии.

1) Синтез магнийаммониевого шенита



В качестве исходных веществ использовались сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и кристаллогидрат сульфата магния $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, которые были насыпаны в два стакана с водой, взятой с учетом растворимости этих веществ при 70°C (так как растворимость $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при данной температуре наибольшая). Каждый раствор нагревался при постоянном помешивании. Когда вещества полностью растворились, к насыщенному раствору MgSO_4

был прилит насыщенный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при $t \approx 70^\circ\text{C}$. Полученный раствор был охлажден в кристаллизаторе с холодной водой, по мере охлаждения стали выпадать кристаллы белого цвета. Затем осадок был отфильтрован на стеклянном фильтре с помощью водоструйного насоса, промыт и высушен. Выход составил 70,2%. Расчеты в общем виде:

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})_{\text{общ}} = 43.2\text{г} \text{ (в растворе + осадок)}$$

$$\nu((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})_{\text{общ}} = \frac{43.2}{360} = 0.12 \text{ моль}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2)_{\text{общ}} = 0.12 \times 252 = 30\text{г}$$

$$s(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 59.2\text{г}$$

$$s((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 90.6\text{г}$$

$$s((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2) = 42.5\text{г}$$

$$m(\text{MgSO}_4) = 0.12 \times 120 = 14.4\text{г} \Rightarrow m(\text{H}_2\text{O})_{\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 24.3\text{г}$$

$$((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 0.12 \times 132 = 15.84\text{г} \Rightarrow m(\text{H}_2\text{O})_{((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)} = 17.5\text{г}$$

$$\Rightarrow m(\text{H}_2\text{O})_{\text{в-ра}} = 41.8\text{г}$$

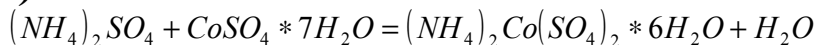
Пусть выпадает в осадок x моль $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (часть остается в растворе), тогда

$$\frac{s((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2)}{100\text{г}(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2)_{\text{общ}} - x \times M((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2)}{m(\text{H}_2\text{O})_{\text{в-ра}} - x \times 6M(\text{H}_2\text{O})}$$

$$\frac{42.5}{100} = \frac{30 - 252x}{41.8 - 108x} \Rightarrow x = 0.06 \text{ моль}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.06 \times 360 = 21.6\text{г}$$

2) Синтез кобальтаммониевого шенита



Получение аналогично получению магниево-аммониевого шенита: были приготовлены насыщенные растворы $(NH_4)_2SO_4$ и $CoSO_4$, слиты при $t \approx 40^\circ C$ (так как растворимость $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ при данной температуре выше). В кристаллизаторе с холодной водой раствор был охлажден, по мере охлаждения стали выпадать кристаллы розового цвета. Получение чистого кристаллогидрата было

осуществлено путём многократного насыщения и кристаллизации полученного раствора.

Выход продукта составил около 75%.

Расчеты в общем виде:

$$m((NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)_{общ} = 27.65 \text{ г (в растворе + осадок)}$$

$$\nu((NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)_{общ} = \frac{27.65}{387} = 0.07 \text{ моль}$$

$$m((NH_4)_2Co(SO_4)_2)_{общ} = 0.07 \times 279 = 20 \text{ г}$$

$$s(CoSO_4 \cdot 7H_2O) = 60 \text{ г}$$

$$s((NH_4)_2SO_4) = 90.6 \text{ г}$$

$$s((NH_4)_2Co(SO_4)_2) = 18.5 \text{ г}$$

$$m(CoSO_4) = 0.07 \times 155 = 10.85 \text{ г} \Rightarrow m(H_2O)_{CoSO_4 \cdot 7H_2O} = 18.1 \text{ г}$$

$$m((NH_4)_2SO_4) = 0.07 \times 132 = 9.24 \text{ г} \Rightarrow m(H_2O)_{(NH_4)_2SO_4} = 10.2 \text{ г}$$

$$\Rightarrow m(H_2O)_{в-р-е} = 28.3 \text{ г}$$

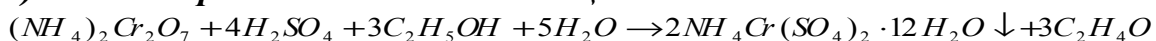
Пусть выпадает в осадок x моль $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (часть остается в растворе), тогда

$$\frac{s((NH_4)_2Co(SO_4)_2)}{100 \text{ г}(H_2O)} = \frac{m((NH_4)_2Co(SO_4)_2)_{общ} - x \times M((NH_4)_2Co(SO_4)_2)}{m(H_2O)_{в-р-е} - x \times 6M(H_2O)}$$

$$\frac{18.5}{100} = \frac{20 - 281x}{28.3 - 108x} \Rightarrow x = 0.05 \text{ моль}$$

$$m((NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) = 0.05 \times 387 = 19.35 \text{ г}$$

3) Синтез хромоаммонийных квасцов



К раствору дихромата аммония вначале приливалась концентрированная серная кислота. Стакан с раствором был помещен в кристаллизатор с холодной водой, затем по каплям был добавлен этиловый спирт при постоянном помешивании, причем постоянно

осуществлялся контроль за тем, чтобы температура смеси не превышала 40 °С, так как выше этой температуры образуются ионы, состава $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)]^+$, которые окрашивают раствор в зеленый цвет. Весь процесс синтеза хромоаммонийных квасцов проводился под тягой. Выпавшие через некоторое время в осадок кристаллы фиолетового цвета (фиолетовую окраску дают октаэдрические ионы $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, которые входят в кристаллическую структуру квасцов) были отфильтрованы на пористом стеклянном фильтре, промыты дистиллированной водой и высушены в течение двух суток при комнатной температуре. Выход продукта составил около 80% (проводилось упаривание маточного раствора на водяной бане).

Расчеты в общем виде:

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 20 \text{ г} :$$

$$\nu((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{20}{252} = 0,079365 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = 6\nu((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.47619 \text{ моль (50\% избыток)}$$

$$\nu(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 6\nu((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.47619 \text{ моль (100\% избыток)}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.47619 \times 98 = 46.7 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4)_{p-p} = \frac{46.7}{0.98} = 47.619 \text{ г}$$

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4)_{p-p} = \frac{47.619}{1.8} = 26.455 \text{ мл}$$

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0.47619 \times 46 = 21.90474 \text{ г}$$

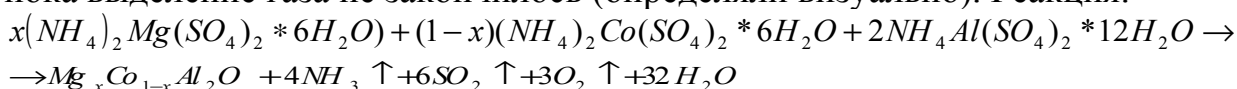
$$V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{21.90474}{0.8} = 27.380925 \text{ мл}$$

3.2. Получение шпинелей состава $Mg_xCo_{1-x}Al_2O_4$, $Mg(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$

3.2.1 Получение методом гомогенизации путём сплавления двойных солей



Необходимые количества алюмоаммонийных квасцов, шенитов кобальта и магния были взвешены и тщательно растерты в фарфоровой ступке. Смесь (розовый порошок) была помещена в фарфоровый тигель и поставлена прокаливаться на газовую горелку в вытяжном шкафу. Порошок стал оплавляться с краёв, затем вещество оплавилось целиком и потемнело, началось выделение газов. Процесс прокаливания продолжали до тех пор, пока выделение газа не закончилось (определяли визуально). Реакция:



Вещество в тигле превратилось в пористую структуру светло-фиолетового цвета, которая после охлаждения была растёрта в фарфоровой ступке. В некоторых случаях порошок ставился прокаливаться на газовую горелку повторно. Затем данная смесь пересыпалась в алундовый тигель и подвергалась прокаливанию на воздуходувной горелке, после чего она приобретала синий цвет, характерный для кобальта в тетраэдрическом окружении. Остывшие образцы были перетерты в ступке и отожжены в муфельной печи при $t=900^\circ C$, при этом их цвет стал более насыщенным. Интенсивность цвета изменялась от светло-голубого до насыщенно синего с увеличением доли Co и уменьшением доли Mg. Были получены образцы составов: $Mg_{0.15}Co_{0.85}Al_2O_4$, $Mg_{0.3}Co_{0.7}Al_2O_4$, $Mg_{0.45}Co_{0.55}Al_2O_4$, $Mg_{0.6}Co_{0.4}Al_2O_4$, $Mg_{0.75}Co_{0.25}Al_2O_4$, $Mg_{0.9}Co_{0.1}Al_2O_4$ (6 образцов)

Расчеты в общем виде:

$$m(Mg_xCo_{1-x}Al_2O_4) = 0.5z :$$

$$\nu(Mg_xCo_{1-x}Al_2O_4) = \frac{0.5}{24x + 59 - 59x + 27 \cdot 2 + 64} = \frac{0.5}{177 - 35x} \text{ моль}$$

$$\nu((NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) = x \cdot \frac{0.5}{177 - 35x} = \frac{0.5x}{177 - 35x} \text{ моль}$$

$$\nu((NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) = \frac{(1-x) \cdot 0.5}{177 - 35x} \text{ моль}$$

$$\nu(NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O) = \frac{1}{177 - 35x} \text{ моль}$$

$$m((NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) = \frac{0.5x \cdot 360}{177 - 35x} = \frac{180x}{177 - 35x} \text{ г}$$

$$m((NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) = \frac{(1-x) \cdot 0.5 \cdot 395}{177 - 35x} = \frac{197.5 \cdot (1-x)}{177 - 35x} \text{ г}$$

$$m(NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O) = \frac{453}{177 - 35x} \text{ г}$$

«Многоступенчатость» прокаливания объясняется большей полнотой протекания реакции, а также тем, что в процессе синтеза происходит выделение большого количества газов, которое нельзя допустить в

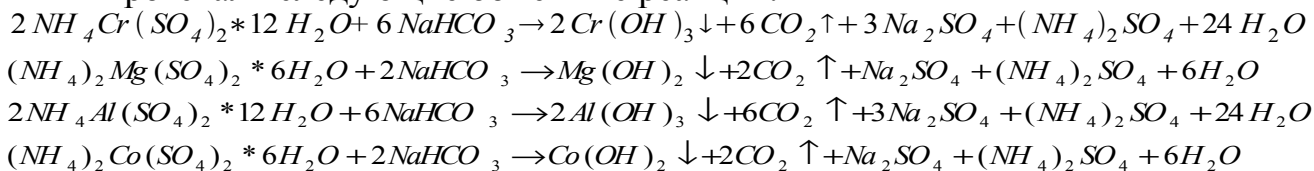
муфельной печи. Преимущество данного метода в том, что не требуется промывать и фильтровать получившееся вещество, а также сушить осадок.

3.2.2 Получение методом гомогенизации путем гидрокарбонатного соосаждения

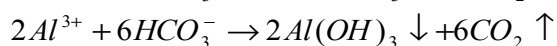
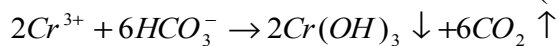
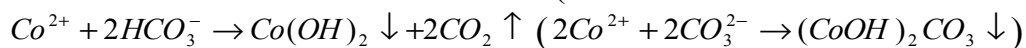
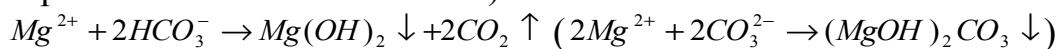


Смесь рассчитанного количества прекурсоров и избытка гидрокарбоната натрия была перетерта в фарфоровой ступке, затем небольшими порциями добавлялась в большой стакан с горячей водой, поставленный на магнитную мешалку. Сразу же после добавления приготовленной смеси измерялся pH среды, который должен быть сильнощелочным для более полного осаждения гидроксидов (при необходимости добавлялся избыток NaHCO_3). Через некоторое время начинал выпадать хлопьевидный осадок, розовый для одной шпинели и голубой - для другой. Для удаления растворимых карбонатов и сульфатов натрия осадок был осторожно декантирован (сливаемый раствор проверялся на наличие карбонат- и сульфат-ионов пробой с хлоридом бария, до прекращения выпадения белого осадка) и вновь залит кипящей водой. Таким образом осадок промывался 4-5 раз. Затем он был отфильтрован на бумажном фильтре, высушен в сушильном шкафу при $t=70^\circ\text{C}$. После перетирания в ступке полученная смесь прокаливалась на газовой горелке, а затем подвергалась обжигу в муфельной печи: в случае получения шпинели с допированием кобальтом при $t=900^\circ\text{C}$, в случае допирования хромом - при $t=1200^\circ\text{C}$.

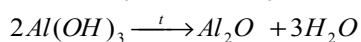
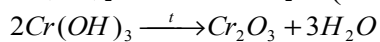
Протекали следующие обменные реакции:



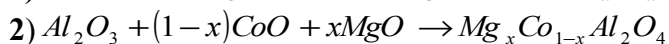
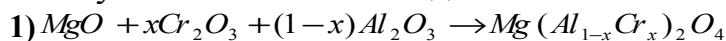
(в сокращенно-ионном виде, возможно также получение основных карбонатов магния и кобальта)



При прокаливании на газовой горелке и в муфельной печи протекали следующие реакции разложения:



и получались искомые соединения:



Расчеты в общем виде: (брался избыток NaHCO_3 30%)

$$1) m(\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4) = 0.25 \text{ г} :$$

$$\nu(\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4) = \frac{0.25}{88 + 54 - 54x + 104x} = \frac{0.25}{142 + 50x} = \frac{1}{(284 + 100x) \times 2} \text{ моль}$$

$$\nu((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 * 6\text{H}_2\text{O}) = \nu(\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4) = \frac{1}{(284 + 100x) \times 2} \text{ моль}$$

$$\nu(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 * 12\text{H}_2\text{O}) = 2x\nu(\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4) = \frac{x}{284 + 100x} \text{ моль}$$

$$\nu(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 * 12\text{H}_2\text{O}) = 2(1-x)\nu(\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4) = \frac{1-x}{284 + 100x} \text{ моль}$$

$$\nu(\text{NaHCO}_3) = 8\nu(\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4) = \frac{8}{(284 + 100x) \times 2} = \frac{2}{142 + 50x} * 1.3 = \frac{2.6}{142 + 50x} \text{ моль}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 * 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{284 + 100x} * 180 = \frac{45}{71 + 25x} \text{ г}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 * 12\text{H}_2\text{O}) = \frac{x}{142 + 50x} * 239 = \frac{239x}{142 + 50x} \text{ г}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 * 12\text{H}_2\text{O}) = \frac{1-x}{284 + 100x} * 453 = \frac{453(1-x)}{284 + 100x} \text{ г}$$

$$m(\text{NaHCO}_3) = \frac{2.6}{71 + 25x} * 84 = \frac{218.4}{71 + 25x} \text{ г}$$

$$2) m(\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4) = 0.5 \text{ г} :$$

$$\nu(\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4) = \frac{0.5}{24x + 59 - 59x + 27 * 2 + 64} = \frac{0.5}{177 - 35x} \text{ моль}$$

$$\nu((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 * 6\text{H}_2\text{O}) = x \times \frac{0.5}{177 - 35x} = \frac{0.5x}{177 - 35x} \text{ моль}$$

$$\nu((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 * 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{(1-x) \times 0.5}{177 - 35x} \text{ моль}$$

$$\nu(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 * 12\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{177 - 35x} \text{ моль}$$

$$\nu(\text{NaHCO}_3) = 8\nu(\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4) = \frac{4}{177 - 35x} \times 1.3 = \frac{5.2}{177 - 35x} \text{ моль}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 * 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{0.5x * 360}{177 - 35x} = \frac{180x}{177 - 35x} \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 * 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{(1-x) * 0.5 * 395}{177 - 35x} = \frac{197.5 * (1-x)}{177 - 35x} \text{ г}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 * 12\text{H}_2\text{O}) = \frac{453}{177 - 35x} \text{ г}$$

$$m(\text{NaHCO}_3) = \frac{5.2}{177 - 35x} \times 84 = \frac{436.8}{177 - 35x} \text{ г}$$

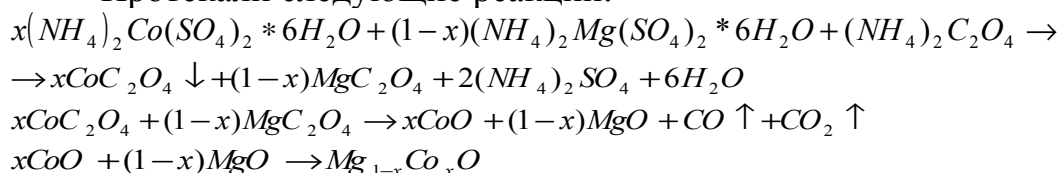
Полученные формулы позволяют легко вычислить массы исходных веществ для разных x . Таким способом были получены образцы следующего состава: $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ для $x=0,15$; $x=0,30$, $x=0,45$; $x=0,60$; $x=0,90$ (5 образцов) $\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ для $x=0,1$ до $x=0,9$ с шагом $0,05$ (всего 17 образцов)

Преимущество этого способа, прежде всего в том, что, как оказалось, получается более гомогенная система, чем при твердофазном синтезе. Недостаток способа состоит в том, что требуется немало времени для кипячения большого объема воды, промывания и фильтрования осадка.

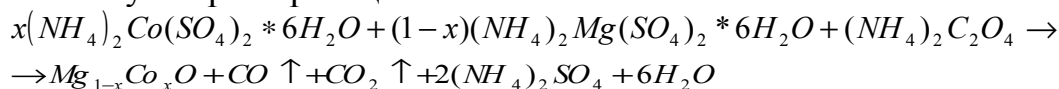
3. Получение смешанного оксида $Mg_{1-x}Co_xO$ методом оксалатного соосаждения

Были приготовлены два раствора: магниевый и кобальтовый шенитов и раствор оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4$. К горячему раствору смеси шенитов приливался горячий раствор оксалата аммония. Полученный раствор был охлажден в кристаллизаторе с холодной водой, при этом выпадал осадок светло-розового цвета, представляющий собой смесь оксалатов кобальта и магния, который был отфильтрован на пористом стеклянном фильтре и высушен. Высушенный образец был перетерт в ступке, прокален на газовой горелке (цвет изменялся от грязно-розового до серо-коричневого), а затем отожжен в печи при $t=1200\text{ }^{\circ}C$. Были получены образцы состава $Mg_{1-x}Co_xO$ с 20-, 40- и 60-% замещением Co, причем цвет меняется от розового до темно-коричневого (почти черного, т.к. образуется оксид кобальта Co_3O_4). Выход продукта составил 72%.

Протекали следующие реакции:



Суммарная реакция:



Расчеты в общем виде: $m(Mg_{1-x}Co_xO) = 0,25 \text{ г}$

$$\nu(Mg_{1-x}Co_xO) = \frac{0,25}{24 - 24x + 59x + 16} = \frac{0,25}{40 + 35x} \text{ моль}$$

$$\nu((NH_4)_2Co(SO_4)_2 * 6H_2O) = x * \frac{0,25}{40 + 35x} \text{ моль}$$

$$\nu((NH_4)_2Mg(SO_4)_2 * 6H_2O) = \frac{(1-x) * 0,25}{40 + 35x} \text{ моль}$$

$$\nu((NH_4)_2C_2O_4) = \frac{0,25}{40 + 35x} \text{ моль}$$

$$m((NH_4)_2Co(SO_4)_2 * 6H_2O) = \frac{0,25x * 395}{40 + 35x} = \frac{98,75x}{40 + 35x} \text{ г}$$

$$m((NH_4)_2Mg(SO_4)_2 * 6H_2O) = \frac{0,25(1-x) * 360}{40 + 35x} = \frac{90(1-x)}{40 + 35x} \text{ г}$$

$$m((NH_4)_2C_2O_4) = \frac{0,25 * 124}{40 + 35x} = \frac{31}{40 + 35x} \text{ г}$$

Этим способом были получены образцы следующего состава:

$Mg_{0,8}Co_{0,2}O$, $Mg_{0,6}Co_{0,4}O$, $Mg_{0,4}Co_{0,6}O$ (3 образца).

4. Рентгенофазовый анализ

Практически все полученные образцы шпинели прошли рентгенофазовый анализ. Полученные данные были обработаны в программе WinXpow: определены индексы Миллера, посчитан параметр a кристаллической решетки, определена погрешность при его вычислении.

$Mg(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$. Образцы представляют собой гетерофазную систему, однако на всех рентгенограммах были зафиксированы пики, принадлежащие искомому твердому раствору (соответствующим образом выделены и помечены индексами h,k,l). Помимо них присутствуют пики смешанного оксида $Cr_2O_3-Al_2O_3$ (особенно интенсивные при малых содержаниях хрома), корунда Al_2O_3 и оксида магния MgO . По мере замещения атомов алюминия на хром пики, соответствующие шпинели, сдвигались влево относительно эталонной магниевой, что соответствует закону Брэгга-Вульфа.

$Mg_xCo_{1-x}Al_2O_4$. При обработке данных рентгенофазового анализа образцов, полученных гидрокарбонатным соосаждением, можно было считать, что они представляют собой достаточно гомогенную систему, однако про шпинели, полученные методом сплавления двойных солей, такого сказать было нельзя, присутствовали соответственно пики MgO , CoO , Al_2O_3 , а также оксида хрома Co_3O_4 , имеющего кристаллическую структуру типа шпинели. В случае гидрокарбонатного соосаждения прослеживалась ожидаемая закономерность монотонного уменьшения параметра a кристаллической решетки, а в случае сплавления двойных солей — нет. По мере замещения атомов кобальта на магний пики, соответствующие шпинели, сдвигались вправо относительно эталонной кобальтовой шпинели, что также согласуется с законом Брэгга-Вульфа.

$Mg_{1-x}Co_xO$. Несмотря на то, что ожидалась образование системы с неограниченной растворимостью компонентов друг в друге, на каждой из 3 рентгенограмм наблюдаются по три «двухвершинных» пика, принадлежащие, как мы предполагаем, твердым растворам MgO в CoO и CoO в MgO с *ограниченной* растворимостью компонентов друг в друге, т.е. спекание произошло не до конца. В последнем образце с 60% замещением кобальтом особенно велико содержание Co_3O_4 , вследствие чего образец имеет характерный коричнево-черный цвет. Кроме того, на рентгенограммах двух из трех образцов присутствовала также аморфная область, т.е., кристаллизация прошла не полностью.

5. Обсуждение результатов

Исследование системы твердых растворов.

В системе шпинели $\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ компоненты образуют твердый раствор с ограниченной растворимостью компонентов друг в друге: предельная растворимость наблюдается при 12,5 % замещении хромом (суммарно, т.е. $x=0,25$ в расчетах) и при 35 % замещении (также суммарно, $x=0,7$ в расчетах). При суммарном содержании хрома от 12,5 до 35% система представляет собой механическую смесь оксидов. Это наблюдалось визуально: образцы с небольшим содержанием хрома имели светло-розовый цвет, далее, по мере увеличения содержания хрома наблюдалась область механической смеси оксидов (серый, серо-коричневый цвет). Затем, при дальнейшем увеличении содержания хрома они приобретали зеленый цвет с варьированием оттенков от нежно-салатового до изумрудного. Происходило замещение хромом в октаэдрические позиции. Кроме того, ограниченную растворимость компонентов друг в друге можно было зафиксировать по изменению параметра кристаллической решетки, который вначале рос, потом выходил на плато, затем снова увеличивался с той или иной скоростью. Такая закономерность изменения параметра решетки имеет место в связи с большим атомным радиусом хрома по сравнению с алюминием.

В системе шпинели $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ и MgO-CoO образуется непрерывный ряд твердых растворов, что было подтверждено визуально. Цвет постепенно изменялся от насыщенно-синего до светло-голубого (кобальтовая шпинель) или имел различные оттенки розового (оксалаты) без бесцветной/серой области, как в случае «хромовой шпинели». Параметр а кристаллической решетки монотонно уменьшался по мере увеличения содержания магния, имеющего меньший атомный радиус по сравнению с кобальтом. По цвету образцов было определено, что в случае кобальтовой шпинели происходит замещение кобальтом в тетраэдрические позиции, поэтому образцы имеют характерный синий оттенок. В случае же смешанного оксида происходит замещение кобальтом в октаэдрические позиции, поэтому цвет образцов изменяется от розового до бордового.

Цвет 2 образцов $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ соответствует цвету твердого раствора (при содержании Co 40 %насыщеннее, чем при 20%), а цвет последнего образца черный вследствие высокого содержания оксида Co_3O_4 .

В целом ожидаемую картину до конца увидеть не удалось в связи с погрешностями при проведении синтеза, и главным образом, из-за недостаточно высокой температуры при обжиге. Плавление оксида магния происходит при достаточно высокой температуре. При образовании твердого раствора с оксидами алюминия, кобальта или хрома она понижается, однако не очень сильно (для полного спекания оксидов температура должна была быть порядка 1500 градусов). В связи с этим достаточно большое количество образцов представляли собой двух- или трехфазную систему, что можно видеть из рентгенограммы (большое количество пиков, соответствующих разным фазам, как правило, оксидам соответствующих металлов).

Описанную закономерность в изменении цвета шпинелей можно наблюдать в следующей таблице:

Анализ изменения цвета образцов с различным содержанием хромофора

1. Шпинель состава $Mg_xCo_{1-x}Al_2O_4$

<i>Состав образцов/ метод гомогенизации</i>	<i>Сплавление двойных солей</i>	<i>Гидрокарбонатное соосаждение</i>
x=0,15		
x=0,30		
x=0,45		
x=0,60		
x=0,75		
x=0,90		

2. Шпинель состава $Mg(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$

<i>Состав образцов/ метод гомогенизации</i>	<i>Гидрокарбонатное соосаждение</i>
x=0,10	
x=0,15	
x=0,20	
x=0,25	
x=0,30	
x=0,35	
x=0,40	
x=0,45	
x=0,50	
x=0,55	
x=0,60	
x=0,65	
x=0,70	
x=0,75	
x=0,80	
x=0,85	
x=0,90	

3. Смешанный оксид $Mg_{1-x}Co_xO$

<i>Состав образцов/ метод гомогенизации</i>	<i>Оксалатное соосаждение</i>
x=0,20	
x=0,40	
x=0,60	

Сравнение методов синтеза.

Как уже было сказано, большинство образцов не представляли собой гомогенную систему. Однако достаточно четко просматривалась зависимость степени гомогенности от метода синтеза шпинелей. При использовании метода гидрокарбонатного соосаждения образцы гораздо больше напоминали гомогенную систему, это наблюдалось как по изменению параметра решетки, так и визуально: цвет образцов при любом содержании кобальта был более ярким, чем цвет аналогичных образцов, полученных методом спекания солей.

Выводы

1. Методом гидрокарбонатного соосаждения образцы шпинели кристаллизуются значительно лучше.
2. Цвета шпинелей, полученных с использованием метода гидрокарбонатного соосаждения, получаются ярче, чем при сплавлении двойных солей.
3. Вероятно, отжиг шпинелей, полученных методом сплавления двойных солей, следует проводить при температуре выше 900 градусов.
4. Образцы, полученные гидрокарбонатным соосаждением, представляют собой однофазную систему при любом содержании кобальта. 4 из 6 образцов, полученных сплавлением двойных солей, содержат как твердый раствор, так и некоторое количество оксида кобальта, имеющего сходную структуру (ему соответствуют пики на фазовой диаграмме). Образцы смешанных оксидов состава $Mg_{1-x}Co_xO$, прошедшие отжиг при 1200 градусах, также двухфазны.
5. В системе $MgO-Cr_2O_3-Al_2O_3$ образуется твердый раствор при содержании хрома от 0 до 12,5% и от 35 до 50% (суммарно). При его промежуточном содержании образцы представляют собой механическую смесь оксидов.
6. Выявлена закономерность монотонного уменьшения параметра кристаллической решетки по мере замещения атомов кобальта на магний, а также его немонотонное увеличение по мере замещения атомов алюминия на хром.

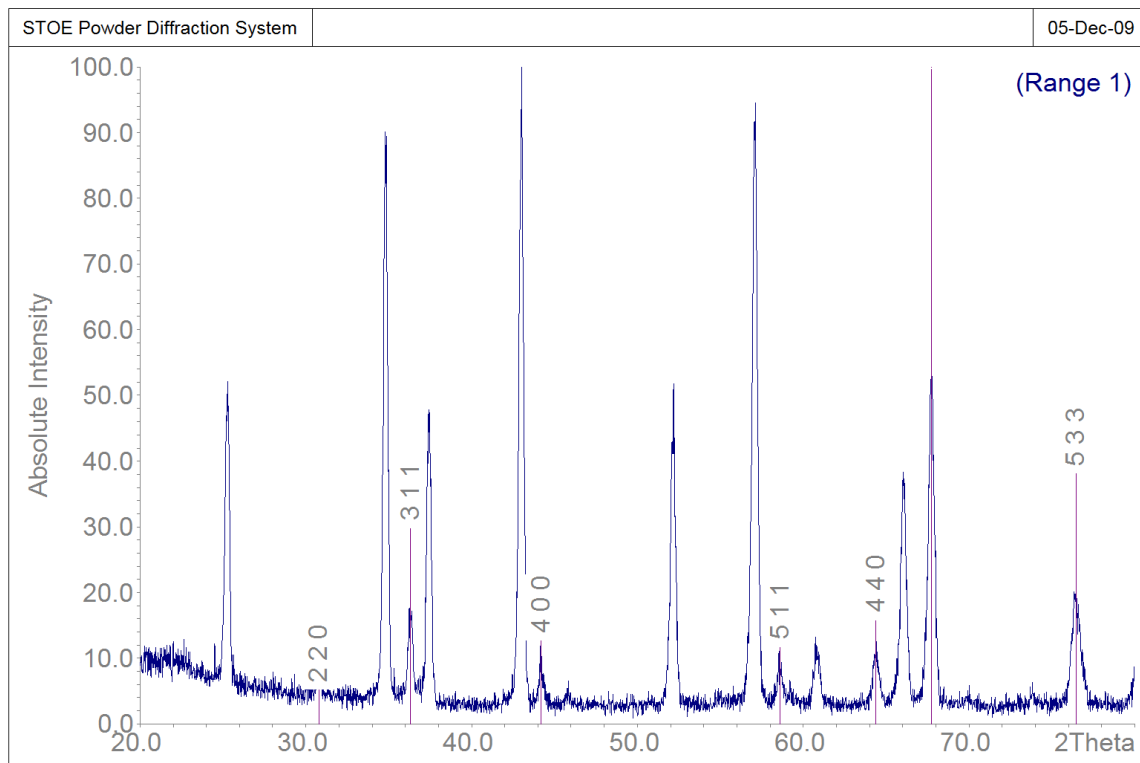
Благодарности

Авторы выражают благодарность преподавателям: Жирову А.И., Брылёву О.А., Кореневу Ю.М., Гаршеву А.В. за неоценимую помощь в проведении исследования и разъяснение практически всех непонятных моментов, Дорофееву С.Г. за проведение обжига образцов, а также Уточниковой В.В., Лебедеву Василию, которые научили обрабатывать данные РФА и поддерживали морально.

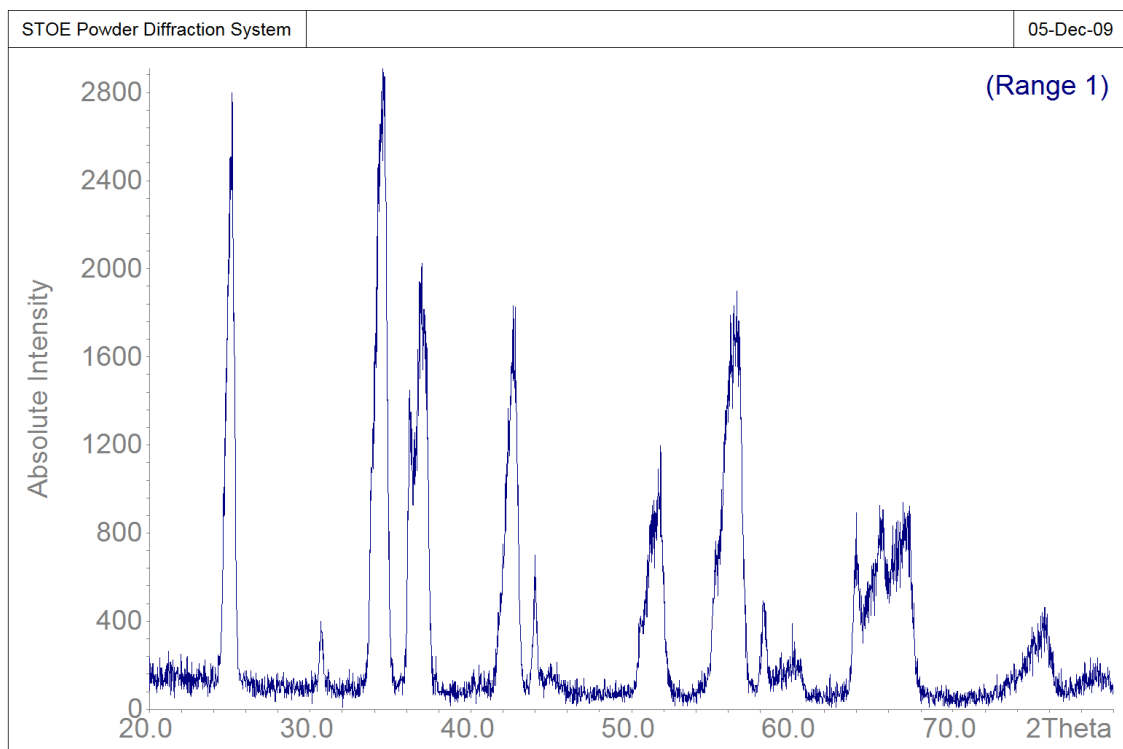
Приложение.

Рентгенофазовый анализ

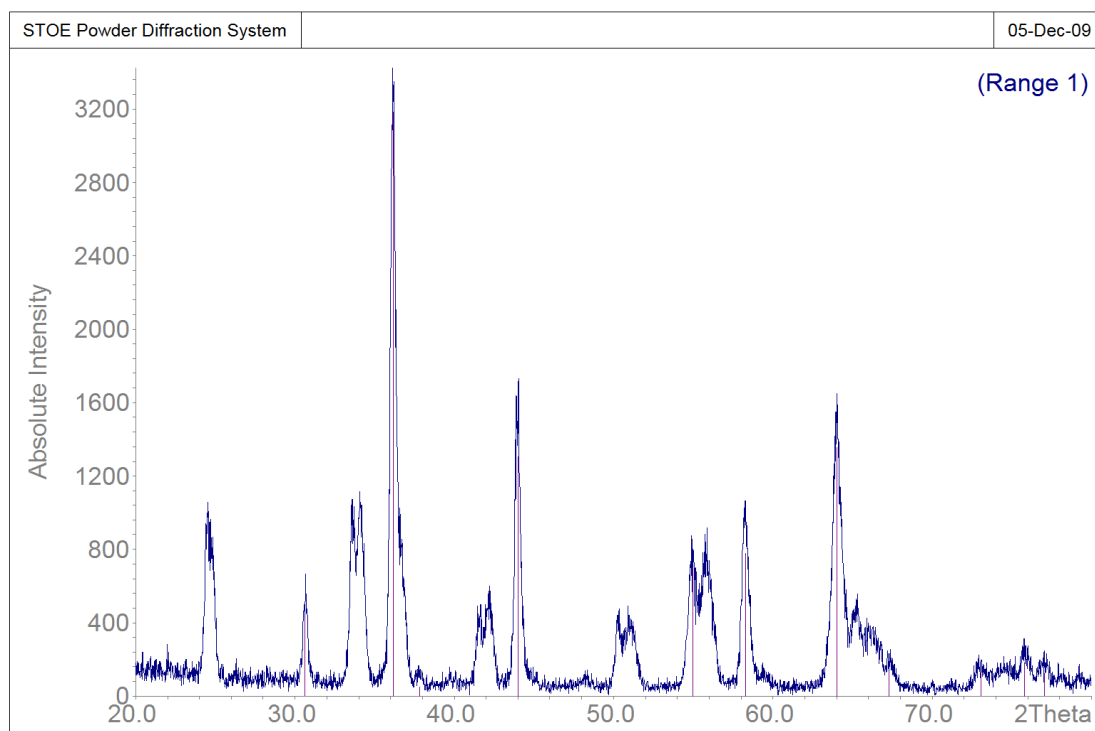
1. $\text{Mg}(\text{Al}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})_2\text{O}_4$. Наиболее интенсивные пики принадлежат смешанному оксиду $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, однако присутствуют и пики шпинели.



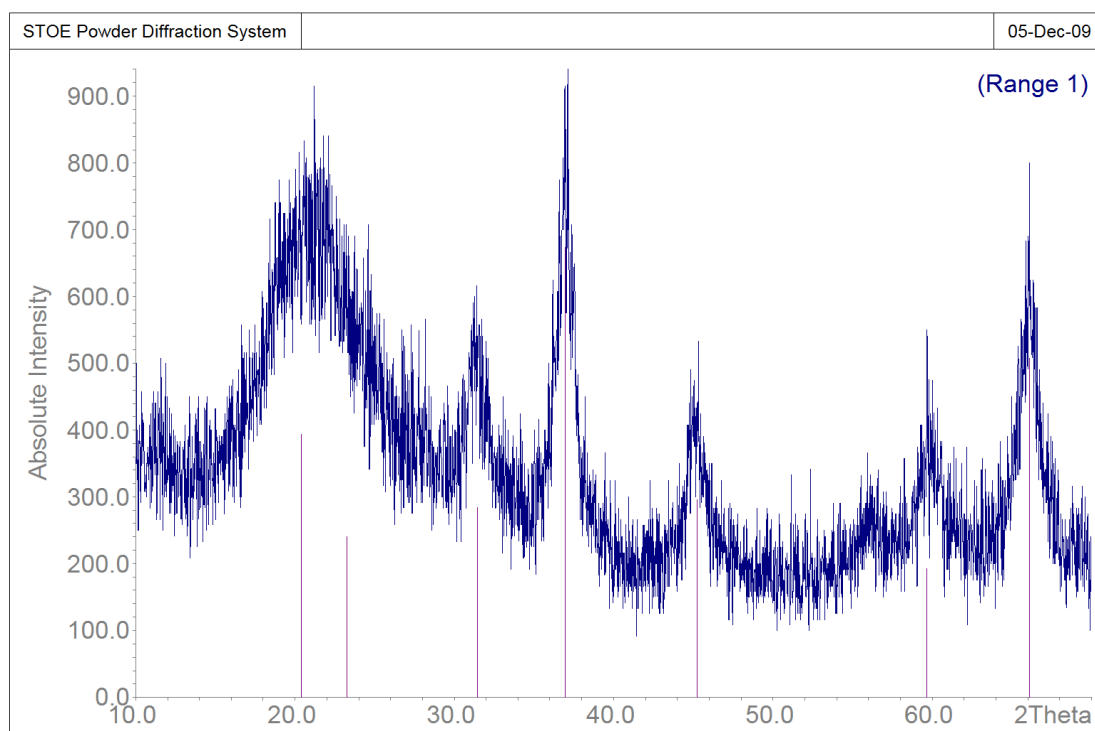
2. $\text{Mg}(\text{Al}_{0,6}\text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_4$. Механическая смесь оксидов



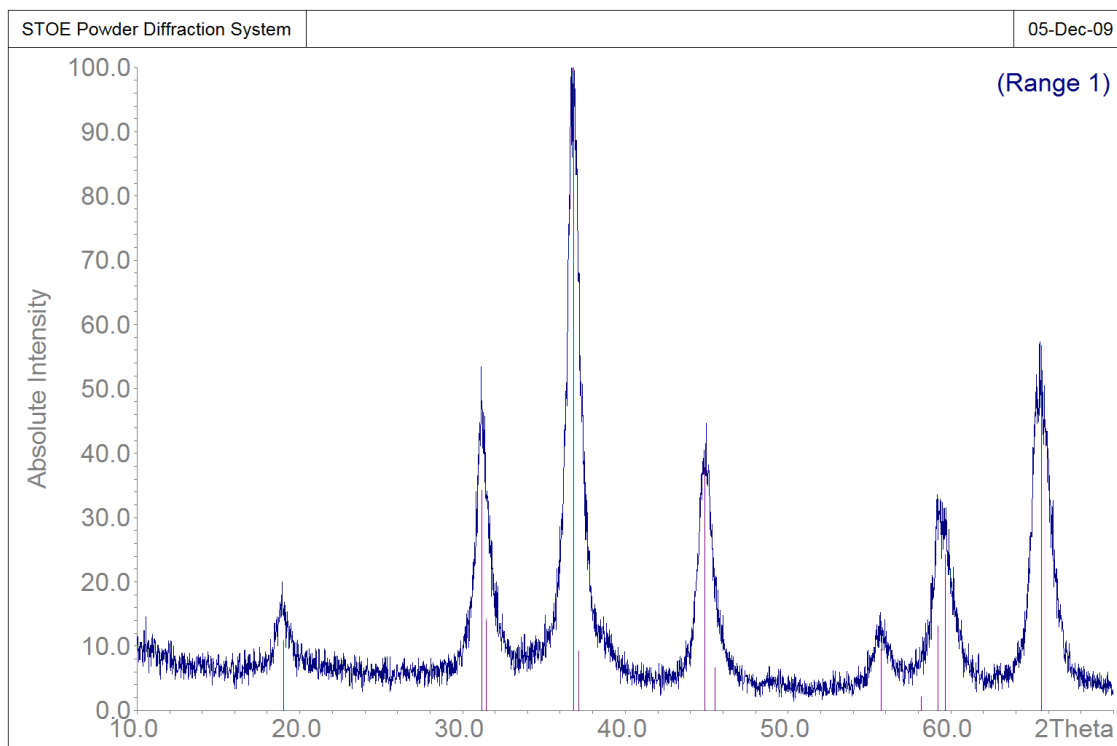
3. $\text{Mg}(\text{Al}_{0,1}\text{Cr}_{0,9})_2\text{O}_4$. Наиболее хорошо закристаллизованный образец по сравнению с остальными, большая часть пиков принадлежат шпинели, причем они в точности совпадают по интенсивности. Присутствуют «примесные» пики оксида алюминия.



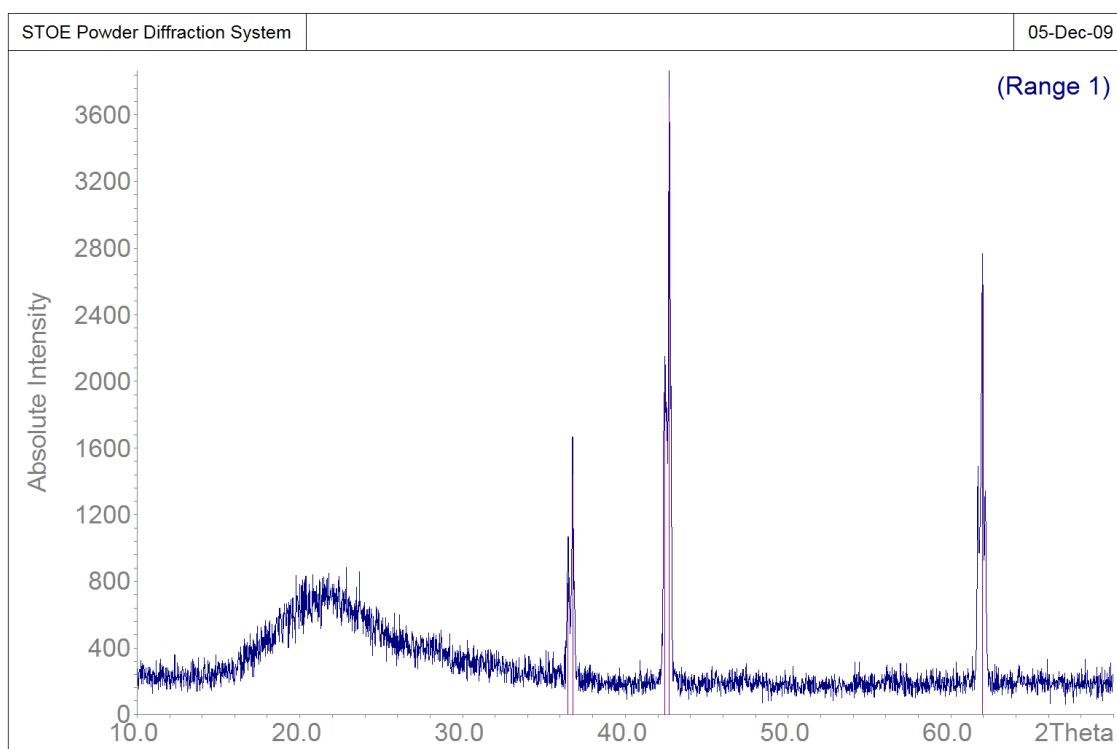
4. $\text{Mg}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{Al}_2\text{O}_4$. (сплавление двойных солей). Образец плохо закристаллизован, присутствует аморфная фаза, пики оксида кобальта.



5. $\text{Mg}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4$. (гидрокарбонатное соосаждение). Практически однофазный образец, все интенсивные пики принадлежат искомому твердому раствору.

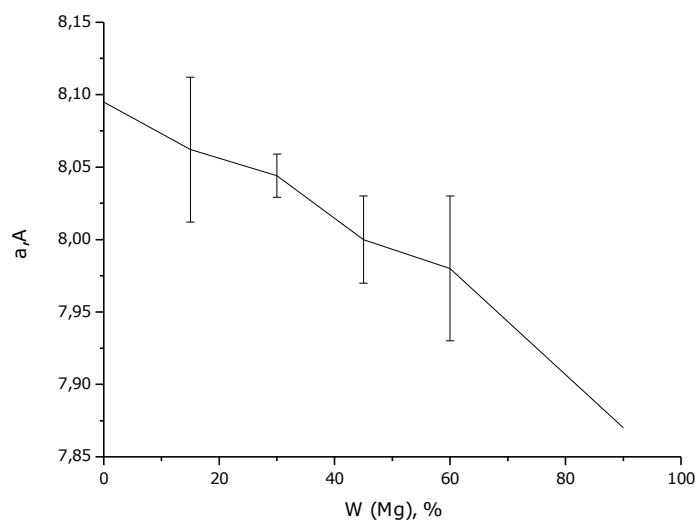


6. $\text{Mg}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}$ (оксалатное соосаждение). Слева видна аморфная фаза, кристаллизация прошла не полностью. Присутствуют пики твердого раствора оксида магния MgO и кобальта CoO .

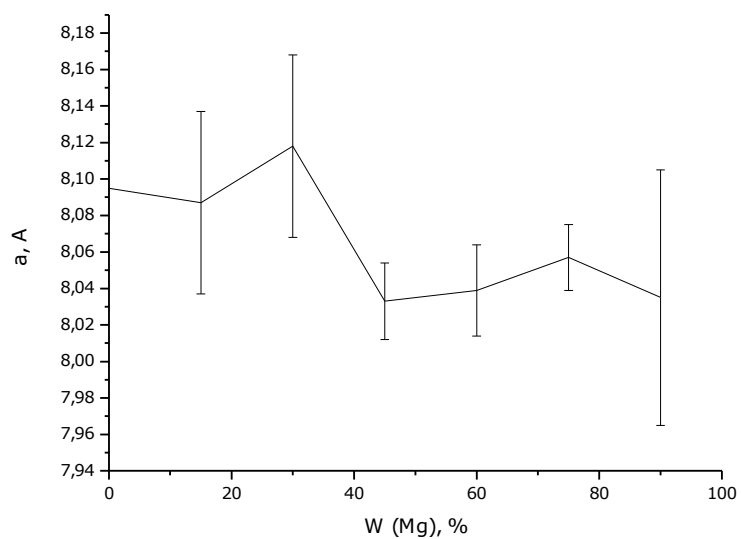


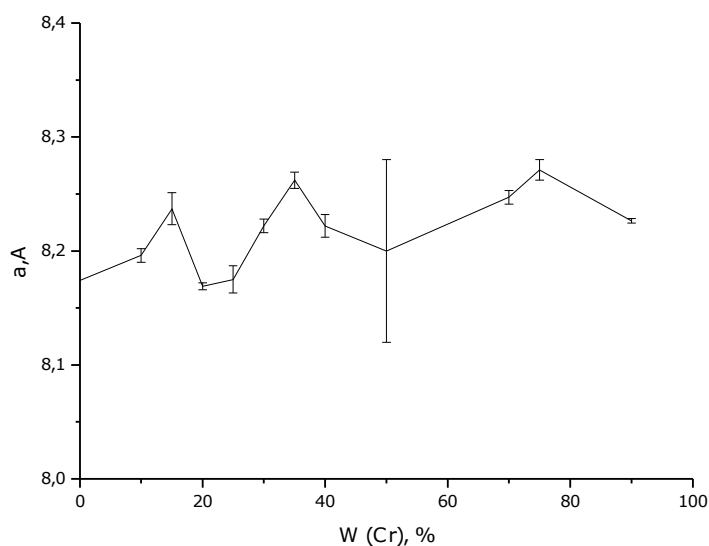
Параметр a кристаллической решетки

$\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ (гидрокарбонатное соосаждение)

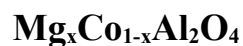


$\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ (сплавление двойных солей)





Расчеты. Гомогенизация методом сплавления двойных солей



1. $x=0,15, 1-x=0,85$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 * 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{27}{177 - 5,25} = 0,1572 \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 * 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{197,5 * 0,85}{177 - 5,25} = 0,977 \text{ г}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 * 12\text{H}_2\text{O}) = \frac{453}{177 - 5,25} = 2,638 \text{ г}$$

2. $x=0,3, 1-x=0,7$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 * 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{180 * 0,3}{177 - 35 * 0,3} = 0,324 \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 * 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{138,25}{166,5} = 0,83 \text{ г}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 * 12\text{H}_2\text{O}) = \frac{453}{166,5} = 2,72 \text{ г}$$

3. $x=0,45, 1-x=0,55$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 * 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{180 * 0,45}{161,25} = 0,5 \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 * 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{108,625}{161,25} = 0,674 \text{ г}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 * 12\text{H}_2\text{O}) = \frac{453}{161,25} = 2,81 \text{ г}$$

4. $x=0,6, 1-x=0,4$

$$m((NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) = \frac{180 \cdot 0,6}{156} = 0,69 \text{ г}$$

$$m((NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) = \frac{79}{156} = 0,51 \text{ г}$$

$$m(NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O) = \frac{453}{156} = 2,9 \text{ г}$$

$$5. \quad x=0,75, 1-x=0,25$$

$$m((NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) = \frac{180 \cdot 0,75}{150,75} = 0,89 \text{ г}$$

$$m((NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) = \frac{49,375}{150,75} = 0,328 \text{ г}$$

$$m(NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O) = \frac{453}{150,75} = 3 \text{ г}$$

$$6. \quad x=0,9, 1-x=0,1$$

$$m((NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) = \frac{180 \cdot 0,9}{145,5} = 1,1134 \text{ г}$$

$$m((NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) = \frac{19,5}{145,5} = 0,134 \text{ г}$$

$$m(NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O) = \frac{453}{145,5} = 3,1134 \text{ г}$$

Гидрокарбонатное соосаждение

$Mg_xCo_{1-x}Al_2O_4$

Расчеты для получения шпинели состава $Mg_xCo_{1-x}Al_2O_4$ путем гидрокарбонатного соосаждения совпадают с расчетами для получения шпинели того же состава сплавлением двойных солей. Дополнительные расчеты для $NaHCO_3$:

$$1. \quad x=0,15, 1-x=0,85$$

$$m(NaHCO_3) = \frac{436,8}{177 - 35 \times 0,15} = 2,54 \text{ г}$$

$$2. \quad x=0,3, 1-x=0,7$$

$$m(NaHCO_3) = \frac{436,8}{177 - 35 \times 0,3} = 2,62 \text{ г}$$

$$3. \quad x=0,45, 1-x=0,55$$

$$m(NaHCO_3) = \frac{436,8}{177 - 35 \times 0,45} = 2,71 \text{ г}$$

$$4. \quad x=0,6, 1-x=0,4$$

$$m(NaHCO_3) = \frac{436,8}{177 - 35 \times 0,6} = 2,8 \text{ г}$$

$$5. \quad x=0,9, 1-x=0,1$$

$$m(NaHCO_3) = \frac{436,8}{177 - 35 \times 0,9} = 3 \text{ г}$$

Mg(Al_{1-x}Cr_x)₂O₄

1. $x=10\%$, $Mg(Al_{0,9}Cr_{0,1})_2O_4$

$$m((NH_4)_2Mg(SO_4)_2 * 6H_2O) = 0.6125 \text{ г}$$

$$m(NH_4Cr(SO_4)_2 * 12H_2O) = 0.1625 \text{ г}$$

$$m(NH_4Al(SO_4)_2 * 12H_2O) = 1.387 \text{ г}$$

$$m(NaHCO_3) = 1,4855 \text{ г}$$

2. $x=15\%$, $Mg(Al_{0,85}Cr_{0,15})_2O_4$

$$m((NH_4)_2Mg(SO_4)_2 * 6H_2O) = 0.6 \text{ г}$$

$$m(NH_4Cr(SO_4)_2 * 12H_2O) = 0.24 \text{ г}$$

$$m(NH_4Al(SO_4)_2 * 12H_2O) = 1.288 \text{ г}$$

$$m(NaHCO_3) = 1,461 \text{ г}$$

3. $x=20\%$, $Mg(Al_{0,8}Cr_{0,2})_2O_4$

$$m((NH_4)_2Mg(SO_4)_2 * 6H_2O) = 0.592 \text{ г}$$

$$m(NH_4Cr(SO_4)_2 * 12H_2O) = 0.3145 \text{ г}$$

$$m(NH_4Al(SO_4)_2 * 12H_2O) = 1.192 \text{ г}$$

$$m(NaHCO_3) = 1,437 \text{ г}$$

4. $x=25\%$, $Mg(Al_{0,75}Cr_{0,25})_2O_4$

$$m((NH_4)_2Mg(SO_4)_2 * 6H_2O) = 0.5825 \text{ г}$$

$$m(NH_4Cr(SO_4)_2 * 12H_2O) = 0.385 \text{ г}$$

$$m(NH_4Al(SO_4)_2 * 12H_2O) = 1.1 \text{ г}$$

$$m(NaHCO_3) = 1,4135 \text{ г}$$

5. $x=30\%$, $Mg(Al_{0,7}Cr_{0,3})_2O_4$

$$m((NH_4)_2Mg(SO_4)_2 * 6H_2O) = 0.573 \text{ г}$$

$$m(NH_4Cr(SO_4)_2 * 12H_2O) = 0.4565 \text{ г}$$

$$m(NH_4Al(SO_4)_2 * 12H_2O) = 1.01 \text{ г}$$

$$m(NaHCO_3) = 1,391 \text{ г}$$

6. $x=35\%$, $Mg(Al_{0,65}Cr_{0,35})_2O_4$

$$m((NH_4)_2Mg(SO_4)_2 * 6H_2O) = 0.5645 \text{ г}$$

$$m(NH_4Cr(SO_4)_2 * 12H_2O) = 0.525 \text{ г}$$

$$m(NH_4Al(SO_4)_2 * 12H_2O) = 0.925 \text{ г}$$

$$m(NaHCO_3) = 1,3695 \text{ г}$$

$$7. \quad x=40\%, \quad Mg (Al_{0,6}Cr_{0,4})_2 O_4$$

$$m((NH_4)_2 Mg(SO_4)_2 * 6H_2O) = 0.556 \text{ z}$$

$$m(NH_4Cr(SO_4)_2 * 12H_2O) = 0.59 \text{ z}$$

$$m(NH_4Al(SO_4)_2 * 12H_2O) = 0.84 \text{ z}$$

$$m(NaHCO_3) = 1,348 \text{ z}$$

$$8. \quad x=45\%, \quad Mg (Al_{0,55}Cr_{0,45})_2 O_4$$

$$m((NH_4)_2 Mg(SO_4)_2 * 6H_2O) = 0.547 \text{ z}$$

$$m(NH_4Cr(SO_4)_2 * 12H_2O) = 0.65 \text{ z}$$

$$m(NH_4Al(SO_4)_2 * 12H_2O) = 0.76 \text{ z}$$

$$m(NaHCO_3) = 1,328 \text{ z}$$

$$9. \quad x=50\%, \quad Mg (Al_{0,5}Cr_{0,5})_2 O_4$$

$$m((NH_4)_2 Mg(SO_4)_2 * 6H_2O) = 0.539 \text{ z}$$

$$m(NH_4Cr(SO_4)_2 * 12H_2O) = 0.716 \text{ z}$$

$$m(NH_4Al(SO_4)_2 * 12H_2O) = 0.768 \text{ z}$$

$$m(NaHCO_3) = 1,3078 \text{ z}$$

$$10. \quad x=55\%, \quad Mg (Al_{0,45}Cr_{0,55})_2 O_4$$

$$m((NH_4)_2 Mg(SO_4)_2 * 6H_2O) = 0.531 \text{ z}$$

$$m(NH_4Cr(SO_4)_2 * 12H_2O) = 0.7755 \text{ z}$$

$$m(NH_4Al(SO_4)_2 * 12H_2O) = 0.601 \text{ z}$$

$$m(NaHCO_3) = 1,2885 \text{ z}$$

$$11. \quad x=60\%, \quad Mg (Al_{0,4}Cr_{0,6})_2 O_4$$

$$m((NH_4)_2 Mg(SO_4)_2 * 6H_2O) = 0.523 \text{ z}$$

$$m(NH_4Cr(SO_4)_2 * 12H_2O) = 0.834 \text{ z}$$

$$m(NH_4Al(SO_4)_2 * 12H_2O) = 0.527 \text{ z}$$

$$m(NaHCO_3) = 1,27 \text{ z}$$

$$12. \quad x=65\%, \quad Mg (Al_{0,35}Cr_{0,65})_2 O_4$$

$$m((NH_4)_2 Mg(SO_4)_2 * 6H_2O) = 0.51575 \text{ z}$$

$$m(NH_4Cr(SO_4)_2 * 12H_2O) = 0.89 \text{ z}$$

$$m(NH_4Al(SO_4)_2 * 12H_2O) = 0.455 \text{ z}$$

$$m(NaHCO_3) = 1,2515 \text{ z}$$

$$13. \quad x=70\%, \quad Mg (Al_{0,3}Cr_{0,7})_2 O_4$$

$$m((NH_4)_2 Mg(SO_4)_2 * 6H_2O) = 0.5085 \text{ z}$$

$$m(NH_4Cr(SO_4)_2 * 12H_2O) = 0.945 \text{ г}$$

$$m(NH_4Al(SO_4)_2 * 12H_2O) = 0.385 \text{ г}$$

$$m(NaHCO_3) = 1,2339 \text{ г}$$

$$14. x=75\%, \text{ Mg } (Al_{0,25}Cr_{0,75})_2O_4$$

$$m((NH_4)_2Mg(SO_4)_2 * 6H_2O) = 0.5 \text{ г}$$

$$m(NH_4Cr(SO_4)_2 * 12H_2O) = 1 \text{ г}$$

$$m(NH_4Al(SO_4)_2 * 12H_2O) = 0.3155 \text{ г}$$

$$m(NaHCO_3) = 1,2167 \text{ г}$$

$$15. x=80\%, \text{ Mg } (Al_{0,2}Cr_{0,8})_2O_4$$

$$m((NH_4)_2Mg(SO_4)_2 * 6H_2O) = 0.4945 \text{ г}$$

$$m(NH_4Cr(SO_4)_2 * 12H_2O) = 1.05 \text{ г}$$

$$m(NH_4Al(SO_4)_2 * 12H_2O) = 0.249 \text{ г}$$

$$m(NaHCO_3) = 1,2167 \text{ г}$$

$$16. x=85\%, \text{ Mg } (Al_{0,15}Cr_{0,85})_2O_4$$

$$m((NH_4)_2Mg(SO_4)_2 * 6H_2O) = 0.488 \text{ г}$$

$$m(NH_4Cr(SO_4)_2 * 12H_2O) = 1.101 \text{ г}$$

$$m(NH_4Al(SO_4)_2 * 12H_2O) = 0.185 \text{ г}$$

$$m(NaHCO_3) = 1,18375 \text{ г}$$

$$17. x=90\%, \text{ Mg } (Al_{0,1}Cr_{0,9})_2O_4$$

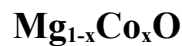
$$m((NH_4)_2Mg(SO_4)_2 * 6H_2O) = 0.48 \text{ г}$$

$$m(NH_4Cr(SO_4)_2 * 12H_2O) = 1.15 \text{ г}$$

$$m(NH_4Al(SO_4)_2 * 12H_2O) = 0.12 \text{ г}$$

$$m(NaHCO_3) = 1,168 \text{ г}$$

Оксалатное соосаждение



$$1. x=0,2, 1-x=0,8$$

$$m((NH_4)_2Co(SO_4)_2 * 6H_2O) = \frac{98,75 * 0,2}{40 + 35 * 0,2} = 0,42 \text{ г}$$

$$m((NH_4)_2Mg(SO_4)_2 * 6H_2O) = \frac{90 * 0,8}{40 + 35 * 0,2} = 1,53 \text{ г}$$

$$m((NH_4)_2C_2O_4) = \frac{31}{40 + 35 * 0,2} = 0,66 + 10 = 0,73 \text{ з (у3б) }$$

$$2. \quad x=0,4, \quad 1-x=0,6$$

$$m((NH_4)_2Co(SO_4)_2 * 6H_2O) = \frac{39,5}{40 + 35 * 0,4} = 0,07315 \text{ з}$$

$$m((NH_4)_2Mg(SO_4)_2 * 6H_2O) = \frac{90 * 0,6}{40 + 35 * 0,4} = 1 \text{ г}$$

$$m((NH_4)_2C_2O_4) = \frac{31}{40 + 35 * 0,4} = 0,575 + 10 = 0,63 \text{ з (у3б) }$$

$$3. \quad x=0,6, \quad 1-x=0,4$$

$$m((NH_4)_2Co(SO_4)_2 * 6H_2O) = \frac{98,75 * 0,6}{40 + 35 * 0,6} = 0,97 \text{ з}$$

$$m((NH_4)_2Mg(SO_4)_2 * 6H_2O) = \frac{90 * 0,4}{40 + 35 * 0,6} = 0,59 \text{ з}$$

$$m((NH_4)_2C_2O_4) = \frac{0,5 * 124}{40 + 35 x} = \frac{31}{40 + 35 * 0,6} = 0,51 \text{ з}$$

$$m((NH_4)_2C_2O_4) = \frac{0,5 * 124}{40 + 35 x} = \frac{31}{40 + 35 * 0,6} = 0,51 + 10 = 0,561 \text{ з (у3б) }$$

Список литературы

1. Большая Советская энциклопедия. БСЭ. Изд. 1978 г.
2. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. Москва «Мир» 1988 г.
3. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. Издательство «Мир». Москва 1979 г.
4. Справочник химика. Т 3. М. 1965 г.