

Московский Государственный Университет  
имени М.В. Ломоносова

Факультет Наук О Материалах

отчёт

по десятинедельному практикуму:

**Синтез и исследование шпинелей состава**



**и смешанного оксида  $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$**

Выполнили: студенты 1-го курса  
Берекчиян Михаил  
Куимов Александр  
Марчевский Андрей

Руководители:  
Брылёв О.А.  
Гаршев А.В.  
Жиров А.И.  
Колесник И.В.

**Москва 2010**

## Введение.

Цель работы: синтезировать шпинели различного состава, исследовать строение и свойства полученных образцов.

Для выполнения поставленной задачи необходимо:

1. Познакомиться с разновидностями природных шпинелей, изучить их химический состав и кристаллическую структуру.

2. Синтезировать благородную шпинель с частичным замещением атомов магния и алюминия на атомы кобальта и хрома соответственно.

Кроме того, получить смешанный оксид магния и кобальта.

3. Исследовать зависимость окраски шпинелей от процентного содержания в них атомов кобальта и хрома.

4. Выбрать наиболее подходящий способ синтеза соединений.

5. Исследовать чистоту полученных соединений методом рентгенофазного анализа.

6. Определить границы твёрдых растворов.

7. Приобрести необходимые навыки работы в лаборатории.

# 1. Справочные данные

## 1.1. Шпинели и их разновидности.

**Шпинели** (нем. Spinell) - группа минералов класса сложных оксидов с общей формулой  $AB_2O_4$  или  $A(A,B)O_4$ , где А –  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ; В –  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ . Шпинели представляют собой системы твёрдых растворов с широко развитым изоморфизмом катионов А и В. К структурному типу шпинели также относятся структуры некоторых сульфидов состава  $RX_2S_4$ , где R -  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , а X –  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ . Искажённую структуру шпинели имеет гематит ( $\gamma-Fe_2O_3$ ).



## 1.2. Интересные факты о шпинели.

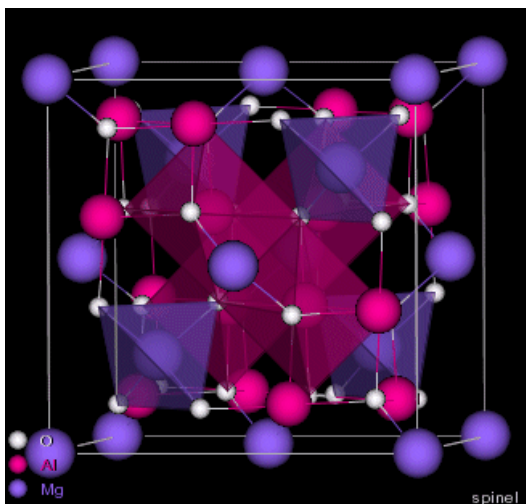
Для всех минералов характерны высокая химическая и термическая устойчивость. Плотность, отражательная способность, твёрдость, параметр элементарной ячейки, магнитные и электрические свойства существенно зависят от состава и характера распределения катионов и заметно колеблются в пределах каждой группы. Для шпинели характерны высокотемпературные условия образования; к выветриванию устойчивы, сохраняются в россыпях.

Шпинель часто встречается в виде остроконечных кристаллов. Форма кристаллов шпинели позволяет отличить её от похожего по цвету рубина. Прозрачные разновидности шпинели именуют благородной шпинелью и используют в ювелирном деле. Для минерала характерна высокая твёрдость – около 8 по шкале Мооса.



Шпинель часто путали с другими красными камнями, и некоторые исторические самоцветы, считавшиеся рубинами, на поверку оказались шпинелью. К их числу относится, например, знаменитый камень из короны британских монархов – “Рубин Чёрного Принца”.

### 1.3. Структура шпинели



Кристалл шпинели имеет ГЦК-решетку, в узлах которой расположены анионы, образующие плотнейшую кубическую трехслойную упаковку. Катионы расположены в междуузлиях, заполняя их частично. Элементарная ячейка шпинели – куб с удвоенным ребром: она состоит из 8 катионов X, 16 катионов Y и 32 анионов, т.е. на элементарную ячейку приходится восемь формульных единиц. Каждый анион окружен одним X- и тремя Y-катионами. В структуре шпинели

имеются две различные катионные подрешетки: тетраэдрическая или А-подрешетка, и октаэдрическая, или В-подрешетка. Координационное число аниона в решетке шпинели равно 12, координационное число катиона в тетраэдрическом положении 4, в октаэдрическом положении 6. Катионное распределение по подрешеткам А и В определяется типом химических связей, которые возникают между атомами катионов и атомами кислорода, т.е. природой катиона.

Существуют разновидности структуры шпинели: нормальные и обращенные. В нормальных шпинелях катионы  $X^{2+}$  занимают тетраэдрические А-, а катионы  $Y^{3+}$  октаэдрические В-междуузлия, так что общая формула  $X^{2+}Y^{3+}_2O^{2-}_4$ , в обращенных шпинелях октаэдрические междуузлия заняты двумя сортами катионов: все катионы  $X^{2+}$  занимают В-положения, половина катионов  $Y^{3+}$  тоже находится в В-положениях, а вторая половина — в А-положениях, так что общая формула будет  $X^{4+}_4Y^{2+}_2O^{2-}_4$ . К обращенным шпинелям относятся  $MgFe_2O_4$ ,  $CoFe_2O_4$ ,  $Fe_3O_4(Fe \cdot Fe_2O_4)$ ,  $NiFe_2O_4$ . Существует ряд шпинелей, промежуточный между нормальными и обращенными.

## 2. Экспериментальная часть

Вся экспериментальная часть работы подразделяется на несколько этапов:

1. Получение прекурсоров.
2. Получение шпинелей состава  $Mg_{1-x}Co_x(Al_{1-y}Cr_y)_2O_4$ :
  - 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.

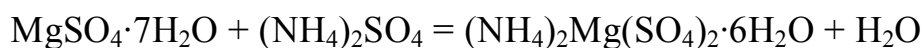
### 2.1. Получение прекурсоров

Для синтеза шпинелей требовались следующие прекурсоры:

1. Магнийаммонийный шенит  $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
2. Кобальт-аммонийный шенит  $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
3. Хромоаммонийные квасцы  $NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
4. Алюмоаммонийные квасцы  $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

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

## I. Синтез магнийаммонийного шенита



В качестве исходных веществ использовались сульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и гептагидрат сульфата магния  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .



Табличные данные растворимости на 100 г раствора			
	$\text{MgSO}_4$ (1)	$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (2)
80°C	35,8%	32,58%	48,47%

Определим массы солей, необходимых для получения 32,58 г двойной соли в 100 г раствора при  $t = 80^\circ\text{C}$ .

$$v(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = v((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = v((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$$

$$m(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = \frac{32,58 \cdot 246}{252} = 31,82 \text{ г.}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = \frac{32,58 \cdot 132}{252} = 17,06 \text{ г.}$$

Рассчитаем объёмы воды, необходимые для растворения солей при  $80^\circ\text{C}$ :

$$m_1(\text{H}_2\text{O}) = \frac{(100 - 35,8) \cdot 15,52}{35,8} - (31,82 - 15,52) = 27,8 - 16,3 = 11,5 \text{ г. } V(\text{H}_2\text{O}) = 11,5 \text{ мл.}$$

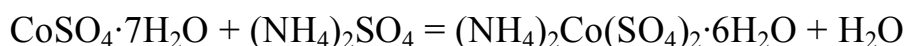
$$m_2(\text{H}_2\text{O}) = \frac{(100 - 48,47) \cdot 17,06}{48,47} = 18,1 \text{ г. } V(\text{H}_2\text{O}) = 18,1 \text{ мл.}$$

Так как при нагревании некоторая часть воды будет испаряться, возьмём

$$V_1 = 15 \text{ мл, } V_2 = 20 \text{ мл.}$$

Нагреем в двух кварцевых стаканах рассчитанные объёмы воды до  $\approx 80^\circ\text{C}$ . Растворим соли в нагретой воде и смешаем растворы. Помешивая полученный раствор стеклянной палочкой (для предотвращения слипания кристалликов), охладим его до комнатной температуры и отфильтруем на стеклянном фильтре с помощью водоструйного насоса. Полученный белый гексагидрат сульфата магния-аммония высушим.  $m(\text{сухой соли}) = 26,37 \text{ г.}$

## I. Синтез кобальтаммонийного шенита



Табличные данные растворимости на 100 г раствора		
	$\text{CoSO}_4$ (1)	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (2)
80°C	35,8%	48,47%



Пусть  $m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 20$  г. Рассчитаем массу сульфата кобальта.

$$m(\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = \frac{20 \cdot 281}{132} = 42,6 \text{ г.}$$

Определим объёмы воды, необходимые для растворения солей при 80°C.

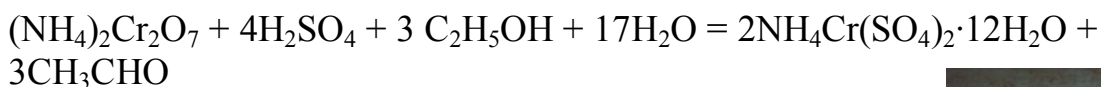
$$m_1(\text{H}_2\text{O}) = \frac{(100 - 49,2) \cdot 23,5}{49,2} - (42,6 - 23,5) = 5 \text{ г. } V_1(\text{H}_2\text{O}) = 5 \text{ мл.}$$

$$m_2(\text{H}_2\text{O}) = \frac{100 - 48,47}{48,47} \cdot 20 = 21 \text{ г. } V_2(\text{H}_2\text{O}) = 21 \text{ мл.}$$

Так как, во-первых, при нагревании некоторое количество воды будет испаряться, во-вторых, в 5 мл воды физически сложно растворить 42,6 г соли, возьмём  $V_1(\text{H}_2\text{O}) = 15$  мл и  $V_2(\text{H}_2\text{O}) = 25$  мл.

Получаем кристаллический гептагидрат сульфата кобальта-аммония аналогично гептагидрату сульфата магния-аммония;  $m(\text{соли}) = 44,47$  г.

## II. Синтез хромоаммонийных квасцов



Табличные данные растворимости на 100 г раствора	
	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
20°C	35,8%

Возьмём 26,5 г  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Рассчитаем объёмы  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.})$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

$$m_{\text{теор}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{26,5 \cdot 98 \cdot 4}{252} = 41,2 \text{ г.}$$



По методике рекомендуется брать полуторное количество  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , поэтому  $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 41,2 \cdot 1,5 = 61,8 \approx 62$  г.

$$V = \frac{62}{1,83} = 33,9 \approx 34 \text{ мл, где } \rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,83 \text{ г/мл.}$$

$$m_{\text{теор}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{26,5 \cdot 46 \cdot 3}{252} = 14,5 \text{ г.}$$

По методике рекомендуется брать двойное количество  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , поэтому  $m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 14,5 \cdot 2 = 29$  г.

$$V = \frac{29}{0,8} = 36,25 \text{ мл} \approx 36 \text{ мл.}$$

Растворим предварительно взвешенную навеску дихромата аммония в соответствующем объёме воды ( $V = 100 - 26,5 = 73,5$  мл; объём воды отмеряли мерным стаканом, поэтому  $V \approx 70 - 80$  мл). Аккуратно, тонкой струйкой прильём 34 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , охлаждая нагревающийся раствор в кристаллизаторе. Затем по каплям прибавим 36 мл этилового спирта, непрерывно помешивая раствор стеклянной палочкой и продолжая охлаждать раствор. Оставим раствор стоять 120 часов. Полученный тёмно-зелёный осадок хромовых квасцов отфильтровали (в две стадии).

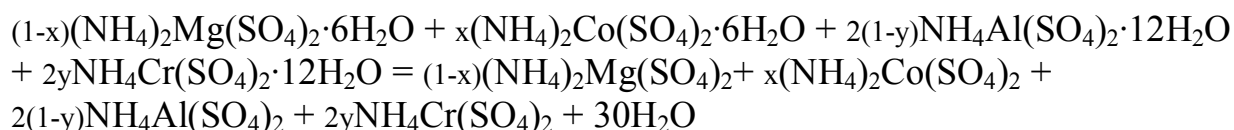
$$m(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 36,67 \text{ г.}$$



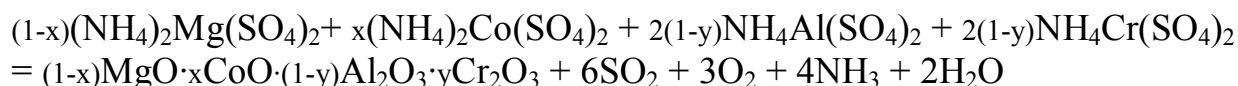
## 2.2. Получение шпинелей состава $Mg_{1-x}Co_x(Al_{1-y}Cr_y)_2O_4$

### 2.2.1. Получение методом гомогенизации путём сплавления двойных солей.

Необходимые количества алюмоаммонийных, хромаммонийных квасцов, шенитов кобальта и магния были взвешены и тщательно растерты в фарфоровой ступке. Смесь была помещена в фарфоровый тигель и поставлена прокаливаться на газовую горелку в вытяжном шкафу. Порошок начал плавиться с краёв, затем смесь расплавилась целиком; началось выделение газов и увеличение объёма вещества. Процесс прокаливания продолжали до тех пор, пока выделение газа не закончилось (определяли визуально). Уравнение реакции:



Вещество в тигле превратилось в пористую структуру серо-сиреневого цвета, которая после охлаждения была растёрта в фарфоровой ступке. После этого полученная смесь пересыпалась в алундовый тигель и подвергалась прокаливанию на воздушодувной горелке, после чего она приобретала цвет, изменяющийся от синего до зелёного (в зависимости от относительного содержания кобальта и хрома). Уравнение реакции:



Остывшие образцы были перетёрты в ступке и отожжены в печи при  $t=1200^\circ C$ , при этом их цвет стал более насыщенным. Были получены образцы следующих составов:

$Mg_{0,8}Co_{0,2}(Al_{0,8}Cr_{0,2})_2O_4$ ,		
$Mg_{0,8}Co_{0,2}(Al_{0,4}Cr_{0,6})_2O_4$ ,	$Mg_{0,6}Co_{0,4}(Al_{0,8}Cr_{0,2})_2O_4$ ,	$Mg_{0,6}Co_{0,4}(Al_{0,6}Cr_{0,4})_2O_4$ ,
$Mg_{0,6}Co_{0,4}(Al_{0,4}Cr_{0,6})_2O_4$ ,	$Mg_{0,4}Co_{0,6}(Al_{0,8}Cr_{0,2})_2O_4$ ,	$Mg_{0,4}Co_{0,6}(Al_{0,6}Cr_{0,4})_2O_4$ ,
$Mg_{0,4}Co_{0,6}(Al_{0,4}Cr_{0,6})_2O_4$ .		

Приведём расчёты для образца  $Mg_{0,6}Co_{0,4}(Al_{0,8}Cr_{0,2})_2O_4$ .

Пусть  $m(\text{Mg}_{0,6}\text{Co}_{0,4}(\text{Al}_{0,8}\text{Cr}_{0,2})_2\text{O}_4) = 0,5\text{г}$ .

$$M(\text{Mg}_{0,6}\text{Co}_{0,4}(\text{Al}_{0,8}\text{Cr}_{0,2})_2\text{O}_4) = 166 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \rightarrow$$

$$v(\text{Mg}_{0,6}\text{Co}_{0,4}(\text{Al}_{0,8}\text{Cr}_{0,2})_2\text{O}_4) = \frac{1}{332} \text{моль}.$$

$$v((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{332} \cdot 0,6 = \frac{3}{1660} \text{моль}.$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{3}{1660} \cdot 360 = 0,65\text{г},$$

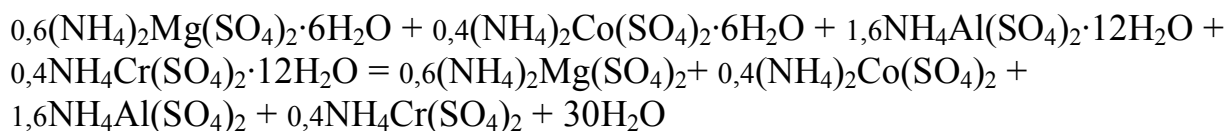
где  $360 = M((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,4}{332} \cdot 395 = 0,48 \text{г}.$$

$$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = \frac{1,6}{332} \cdot 453 = 2,18 \text{г}.$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,4}{332} \cdot 478 = 0,58 \text{г}.$$

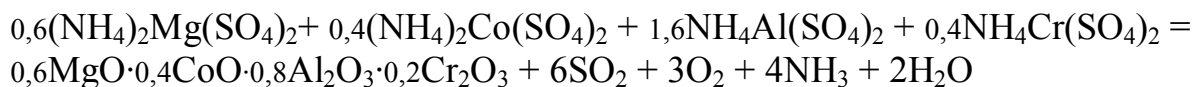
Прокаливание на газовой горелке:



$$m_{\text{теор}}(\text{H}_2\text{O}) = 18 \cdot \frac{30 \cdot 3}{0,6 \cdot 1660} = 1,63 \text{г}.$$

$$\Delta m_{\text{практ}} = 1,65\text{г} \rightarrow \Delta m_{\text{практ}} \approx m(\text{H}_2\text{O}).$$

Прокаливание на воздуходувной горелке:



$$m_{\text{теор}}(\text{газов}) = \frac{3 \cdot (6 \cdot 64 + 3 \cdot 32 + 4 \cdot 17 + 2 \cdot 18)}{1660 \cdot 0,6} = 1,76 \text{г}.$$

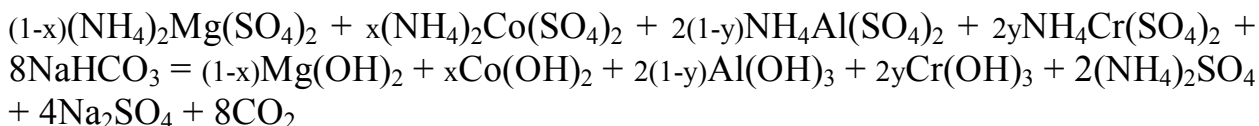
$$\Delta m_{\text{практ}} = 1,74\text{г} \rightarrow \Delta m_{\text{практ}} \approx m(\text{газов})$$

При прокаливании при  $1200^\circ\text{C}$  масса образца не изменилась.

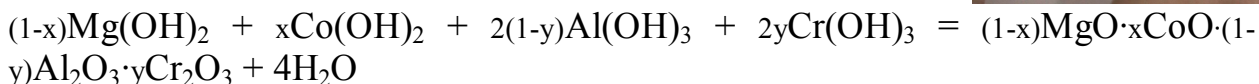
Преимущество данного метода в том, что не требуется промывать и фильтровать получившееся вещество, а также сушить осадок.

## 2.2.2. Получение методом гомогенизации путём гидрокарбонатного соосаждения

Смесь рассчитанного количества прекурсоров и гидрокарбоната натрия была перетёрта в фарфоровой ступке, затем небольшими порциями добавлялась в литровый стакан с горячей водой, поставленный на магнитную мешалку. Сразу же начинали выпадать серо-синие хлопья гидроксидов. Уравнение реакции:



Для удаления растворимых сульфатов аммония и натрия осадок был осторожно декантирован (сливаемый раствор проверялся на наличие сульфат-ионов пробой с хлоридом бария, до прекращения выпадения белого осадка) и вновь залит кипящей водой. Таким образом осадок промывался 3-4 раза. Затем он был отфильтрован на бумажном фильтре. После перетирания в ступке полученная смесь прокаливалась на воздушной горелке. Уравнение реакции:



Затем смесь подвергалась обжигу в муфельной печи при 1200°C.

Были получены 8 образцов с теми же составами, что и в п.2.2.1. Количество прекурсоров брались также такие же, что и в предыдущем пункте.

Пример расчёта массы гидрокарбоната натрия, необходимого для синтеза  $\text{Mg}_{0,6}\text{Co}_{0,4}(\text{Al}_{0,8}\text{Cr}_{0,2})_2\text{O}_4$ .

$$v(\text{NaHCO}_3) = \frac{1}{332} \cdot 8 = \frac{2}{83} \text{ моль}$$

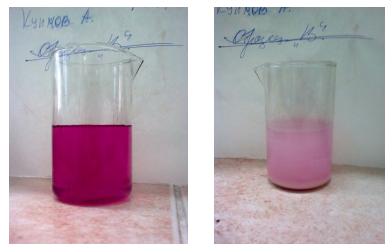
$$v_{\text{практик}}(\text{NaHCO}_3) = 1,1 \cdot \frac{2}{83} = \frac{11}{415} \text{ моль (так как необходимо брать избыток гидрокарбоната для того, чтобы повысить pH).}$$

$$m_{\text{практик}}(\text{NaHCO}_3) = 84 \cdot \frac{11}{415} = 2,23 \text{ г.}$$

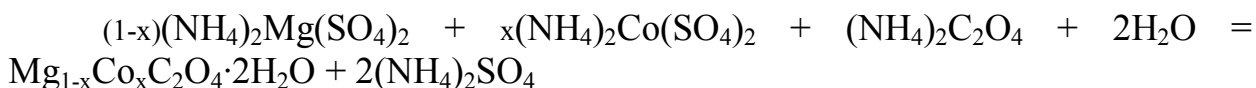
Недостаток способа состоит в том, что требуется немало времени для кипячения большого объема воды, промывания и фильтрования осадка.

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

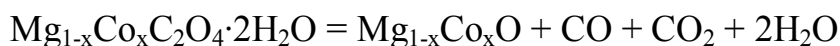
Предварительно взвешенные навески магниевого и кобальтового шенитов растворили в  $\approx 30$ мл воды. Оксалат аммония  $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$  также растворили в  $\approx 30$ мл воды. Оба раствора нагрели до  $\approx 60^\circ C$ . Затем к горячему раствору шенитов прилили раствор оксалата аммония.



Полученный раствор охладили в кристаллизаторе, при этом выпадал осадок светло-розового цвета, представляющий собой смесь оксалатов магния и кобальта, который был отфильтрован на пористом стеклянном фильтре и высушен. Уравнение реакции:



Полученный образец был перетёрт в фарфоровой ступке и прокалён на газовой горелке, при этом цвет изменялся от светло-розового к сиреневому, светло-коричневому и в конце концов к тёмно-коричневому, причём изменение цвета шло “кольцом” от стенок тигля к центру смеси (так как смесь лучше прогревалась возле стенок, значит, именно там и начиналось очередное изменение цвета). Возможно, подобное странное изменение цвета обусловлено поэтапным разложением смеси оксалатов. Суммарное уравнение реакции:



Далее образец прокаливался в муфельной печи при  $900^\circ C$  или  $1200^\circ C$ . Таким образом были получены следующие смешанные оксиды:  $Mg_{0,8}Co_{0,2}O$ ,  $Mg_{0,6}Co_{0,4}O$ ,  $Mg_{0,4}Co_{0,6}O$ ,  $Mg_{0,2}Co_{0,8}O$ , причём первые два оксида прокаливались и при  $900^\circ C$ , и при  $1200^\circ C$ , а последние два – только при  $1200^\circ C$ .

Приводим расчёты для  $Mg_{0,6}Co_{0,4}O$ .

Пусть  $m(Mg_{0,6}Co_{0,4}C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 1,5$ г.

$$M(Mg_{0,6}Co_{0,4}C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 162 \frac{г}{\text{моль}} \rightarrow$$

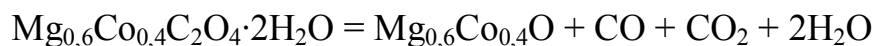
$$v(Mg_{1-x}Co_xC_2O_4 \cdot 2H_2O) = \frac{1,5}{162} = \frac{1}{108} \text{ моль}$$

$$m((NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) = \frac{0,6}{108} \cdot 360 = 2,00 \text{ г.}$$

$$m((NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) = \frac{0,4}{108} \cdot 395 = 1,46 \text{ г.}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{108} \cdot 142 = 1,31 \text{ г.}$$

$$m_{\text{практ}}(\text{Mg}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,93 \text{ г}$$



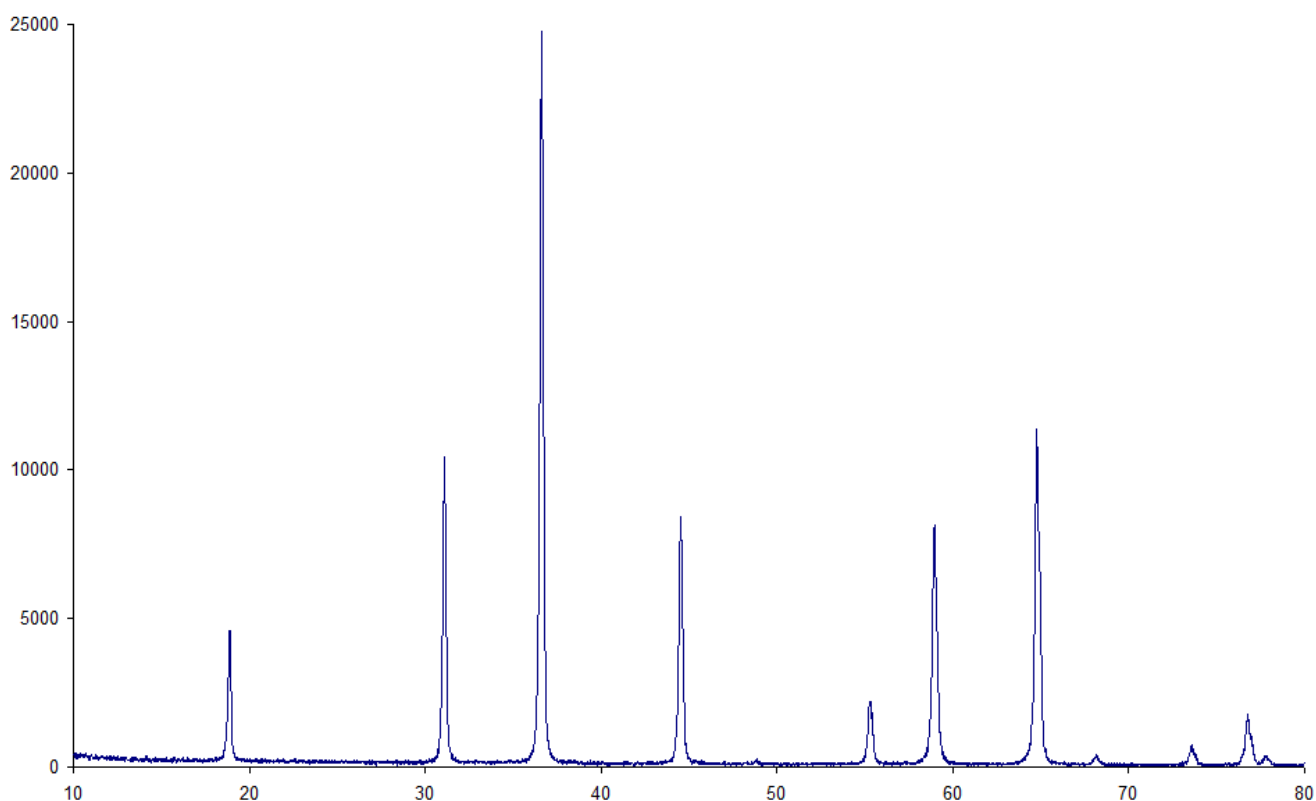
$$m(\text{газов}) = \frac{0,93 \cdot (28 + 44 + 2 \cdot 18)}{162} = 0,62 \text{ г.}$$

$$\Delta m_{\text{практ}} = 0,60 \text{ г} \rightarrow \Delta m_{\text{практ}} \approx m(\text{газов}).$$

### 3. Рентгенофазовый анализ.

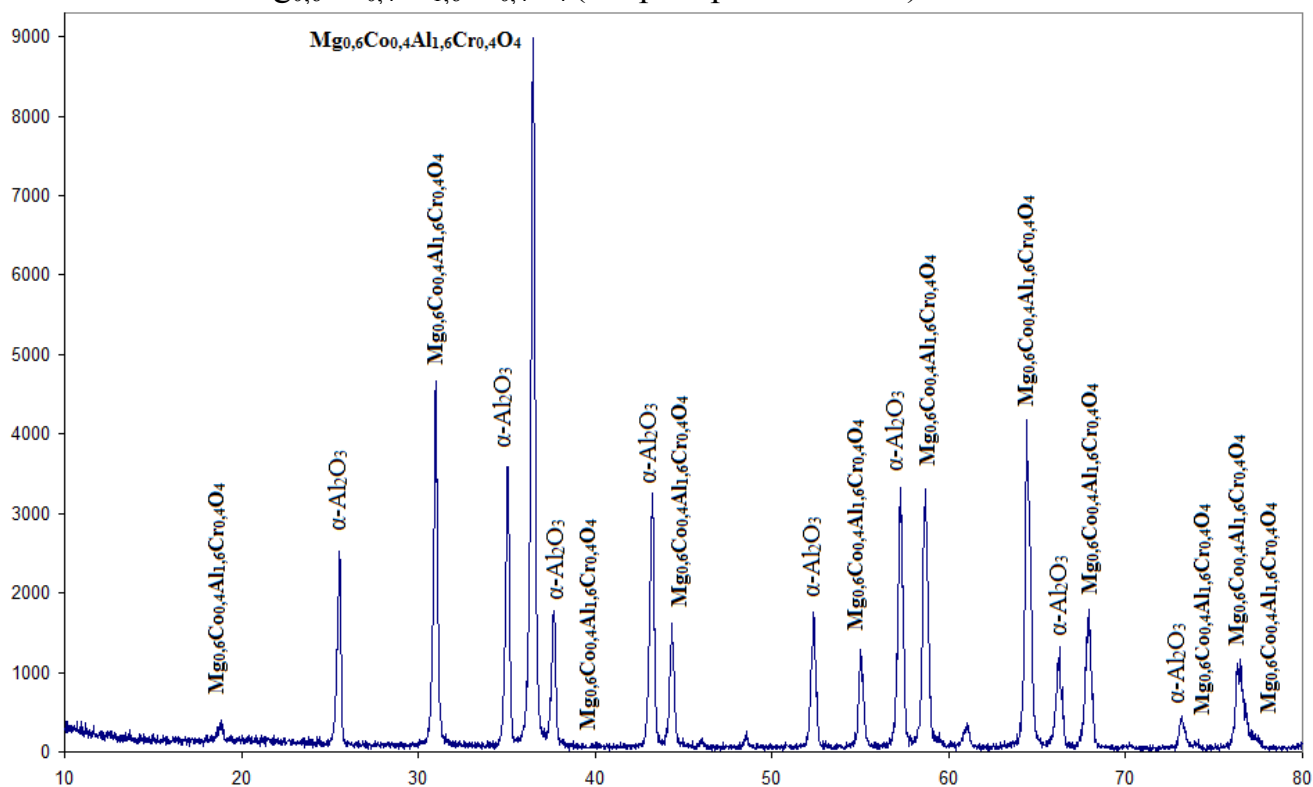
Практически все полученные образцы прошли рентгенофазовый анализ (РФА). Полученные результаты были обработаны в программе WinXPOW: посчитан параметр кристаллической решётки.

#### 1. $\text{Mg}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{Al}_{1,6}\text{Cr}_{0,4}\text{O}_4$ (гомоген.)



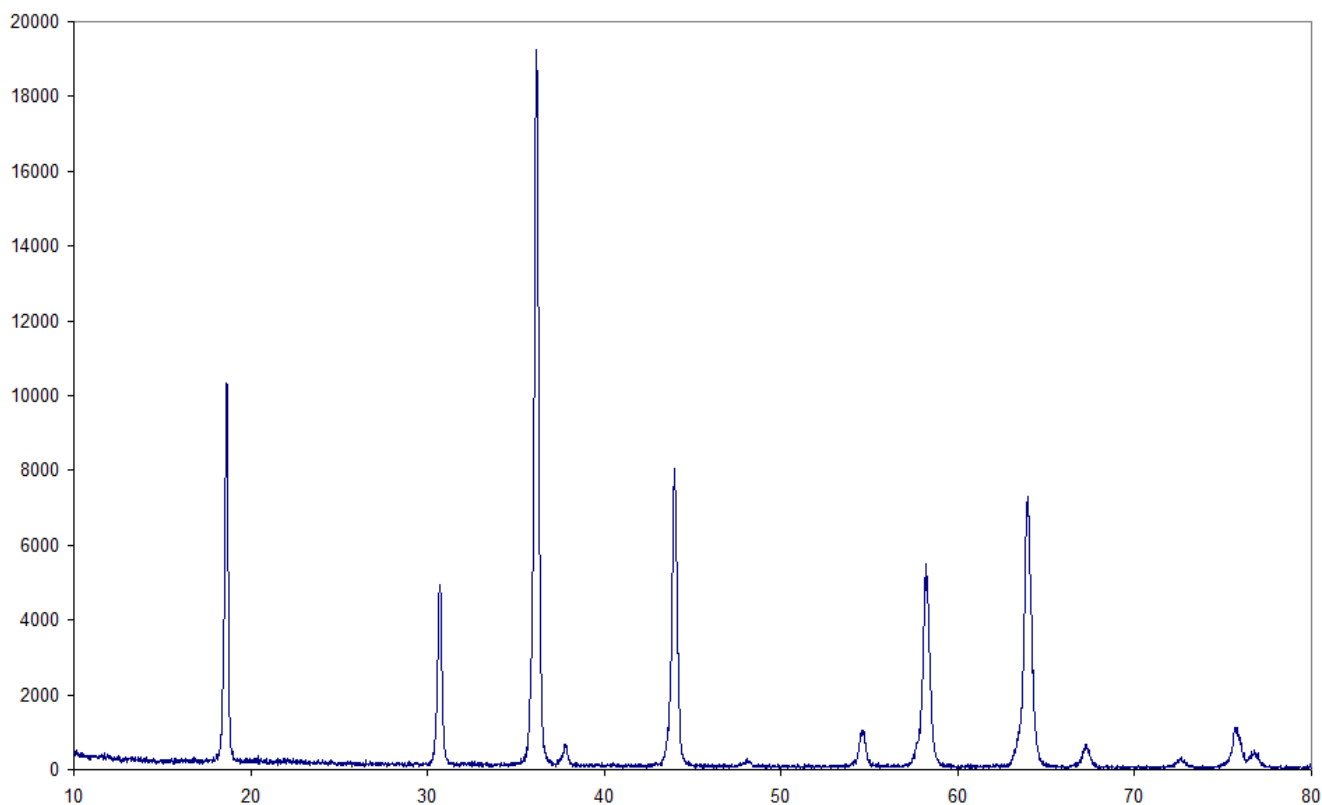
Все пики данного графика соответствуют одному соединению – шпинели состава  $\text{Mg}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{Al}_{1,6}\text{Cr}_{0,4}\text{O}_4$ . Параметр ячейки  $a = 8,1373 \text{ \AA}$ . По мере замещения атомов магния и алюминия на атомы кобальта и хрома соответственно пики шпинели сдвигались влево относительно эталонной магниевой шпинели (что согласуется с законом Вегарда; в последующих диаграммах данный закон также выполняется).

## 2. $Mg_{0,6}Co_{0,4}Al_{1,6}Cr_{0,4}O_4$ (гидрокарб. соосажд.)



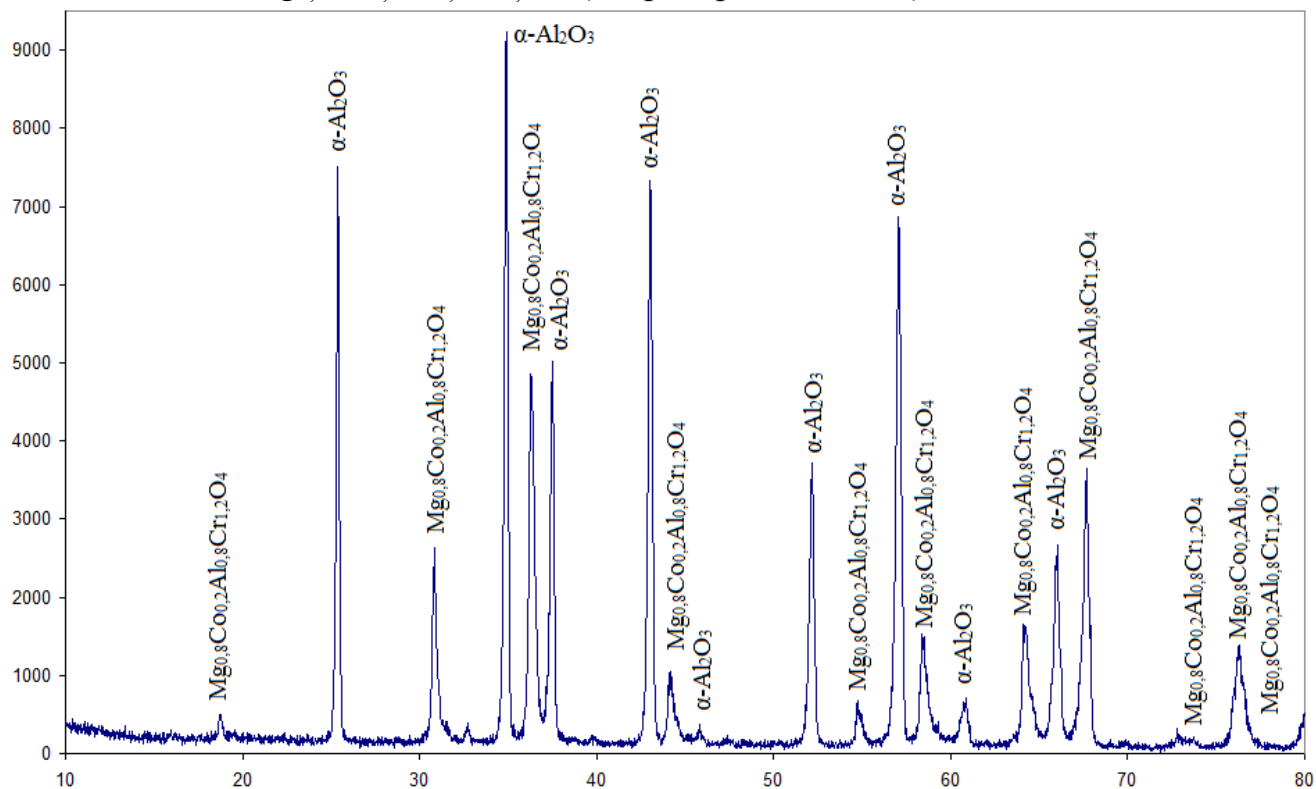
Обработав данную рентгенофазовую диаграмму, мы обнаружили, что образец помимо искомой шпинели также содержит  $\alpha-Al_2O_3$  (корунд). Данное явление наблюдается вследствие ограниченной растворимости  $Cr_2O_3$  в  $Al_2O_3$ , то есть оксид алюминия присутствует в виде отдельной фазы. Параметр ячейки для шпинели  $a = 8,1403 \text{ \AA}$ .

## 3. $Mg_{0,8}Co_{0,2}Al_{0,8}Cr_{1,2}O_4$ (гомоген.)



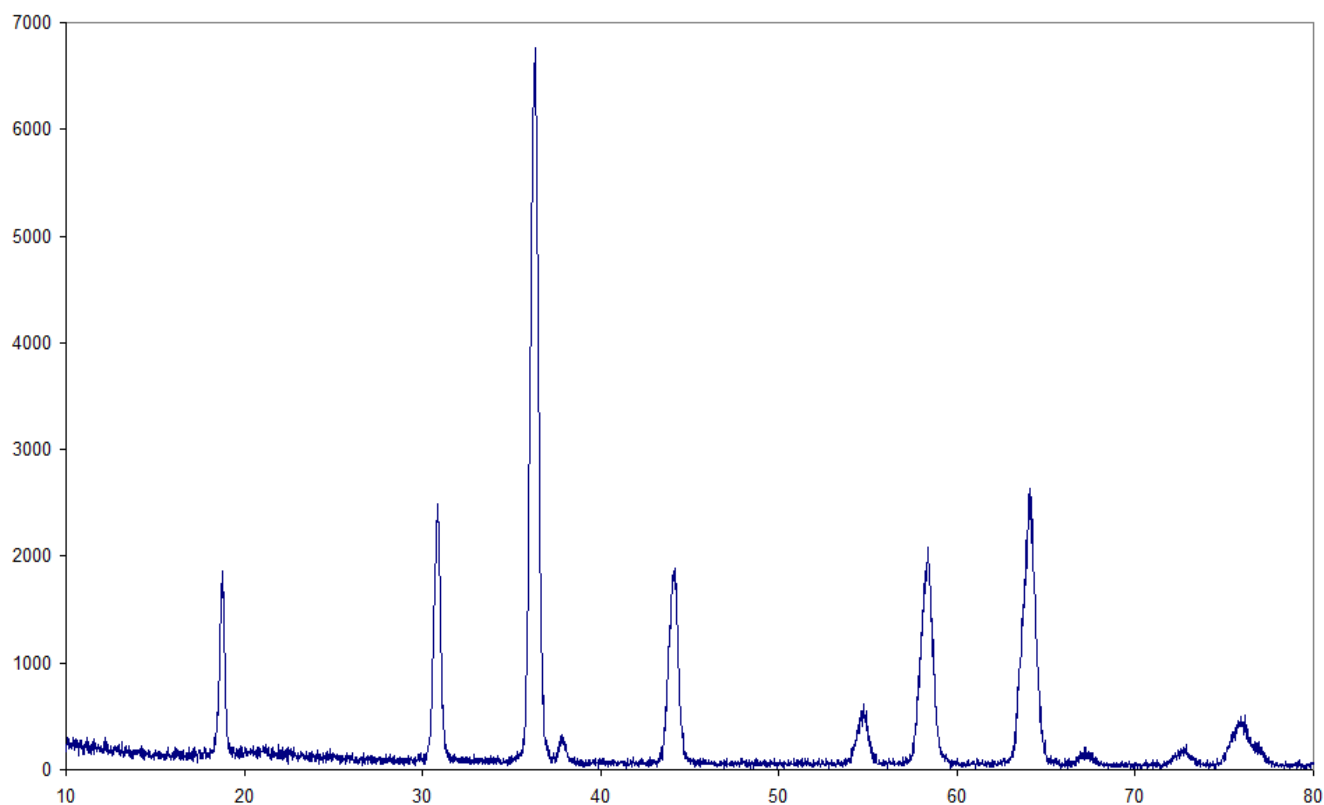
Все пики данного графика соответствуют одному соединению – шпинели состава  $Mg_{0,8}Co_{0,2}Al_{0,8}Cr_{1,2}O_4$ . Параметр ячейки  $a = 8,2337 \text{ \AA}$ .

#### 4. $Mg_{0,8}Co_{0,2}Al_{0,8}Cr_{1,2}O_4$ (гидрокарб. соосажд.)



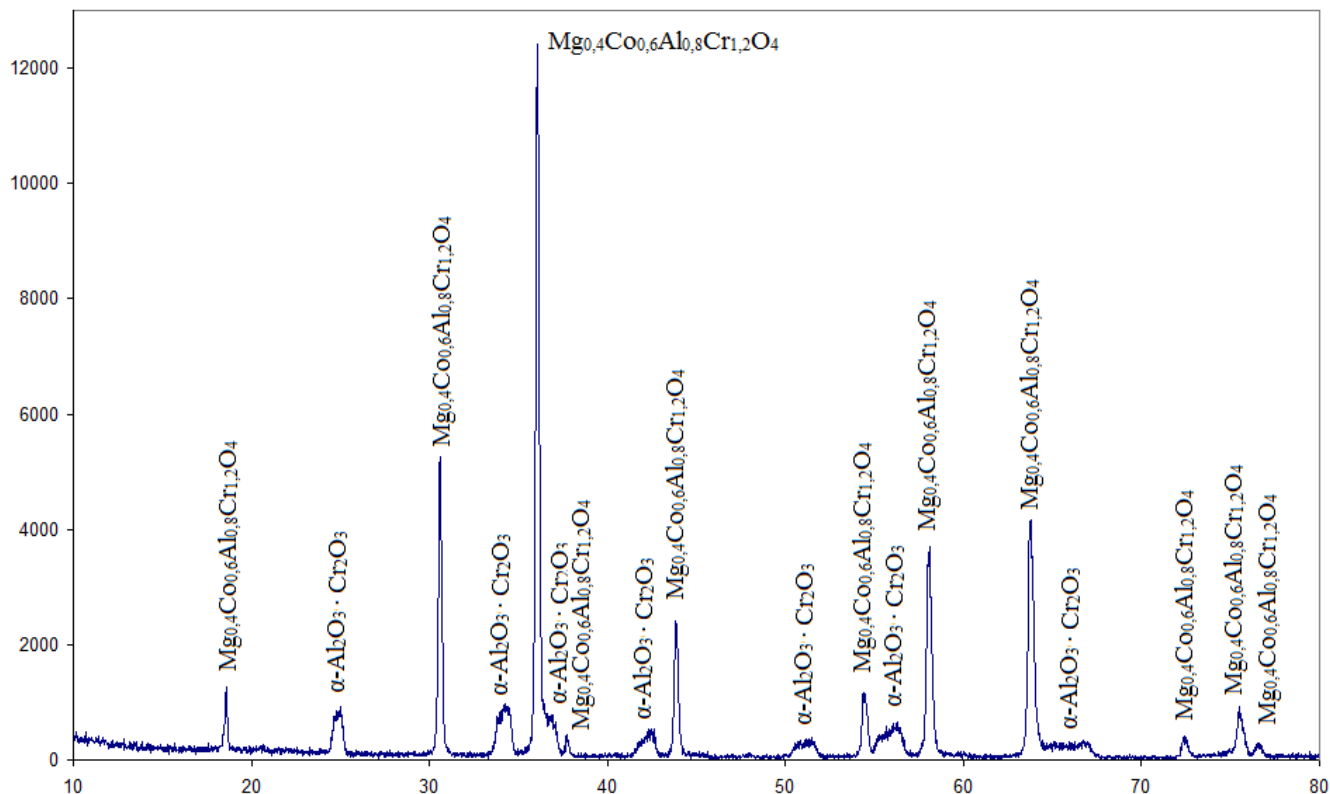
Обработав данную рентгенофазовую диаграмму, мы обнаружили, что образец помимо искомой шпинели также содержит  $\alpha-Al_2O_3$  (корунд). Параметр ячейки для шпинели  $a = 8,1953 \text{ \AA}$ .

#### 5. $Mg_{0,4}Co_{0,6}Al_{0,8}Cr_{1,2}O_4$ (гомоген.)



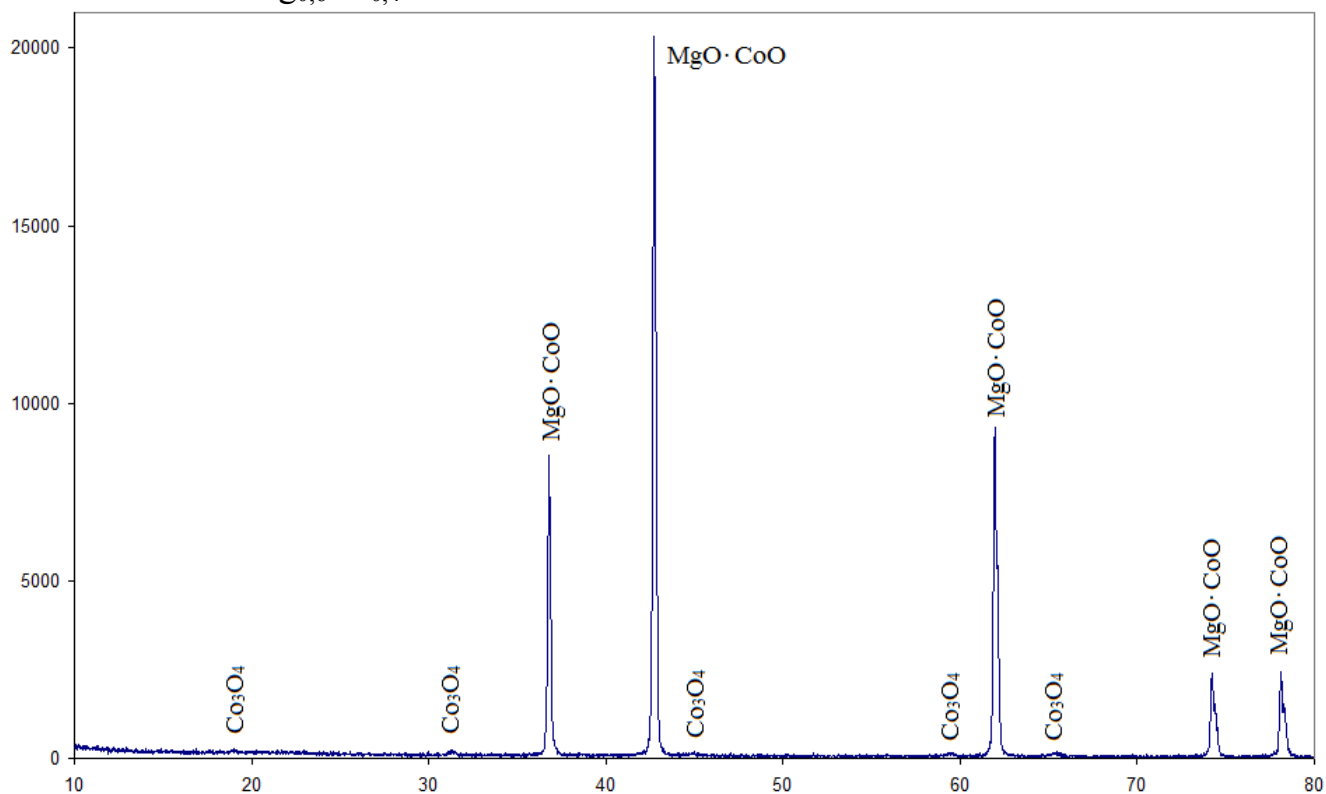
Все пики данного графика соответствуют одному соединению – шпинели состава  $Mg_{0,4}Co_{0,6}Al_{0,8}Cr_{1,2}O_4$ . Параметр ячейки  $a = 8,2213 \text{ \AA}$ .

## 6. $Mg_{0,4}Co_{0,6}Al_{0,8}Cr_{1,2}O_4$ (гидрокарб. соосажд.)



На данном графике присутствуют пики искомой шпинели  $Mg_{0,4}Co_{0,6}Al_{0,8}Cr_{1,2}O_4$  и сведенные пики смешанного оксида  $\alpha-Al_2O_3 \cdot Cr_2O_3$ . Это явление наблюдается вследствие того, что, в отличие от предыдущих образцов, в данном образце повышенное содержание не только хрома, но и кобальта. Так как оба катиона превосходят по размерам катионы алюминия и магния, размер элементарной ячейки эталонной магниевой шпинели оказывается недостаточным для того, чтобы вместить такое количество атомов хрома и алюминия. Поэтому соответствующие оксиды Cr и Al в виде твердого раствора образуют отдельную фазу. Параметр ячейки для шпинели  $a = 8,2540 \text{ \AA}$ .

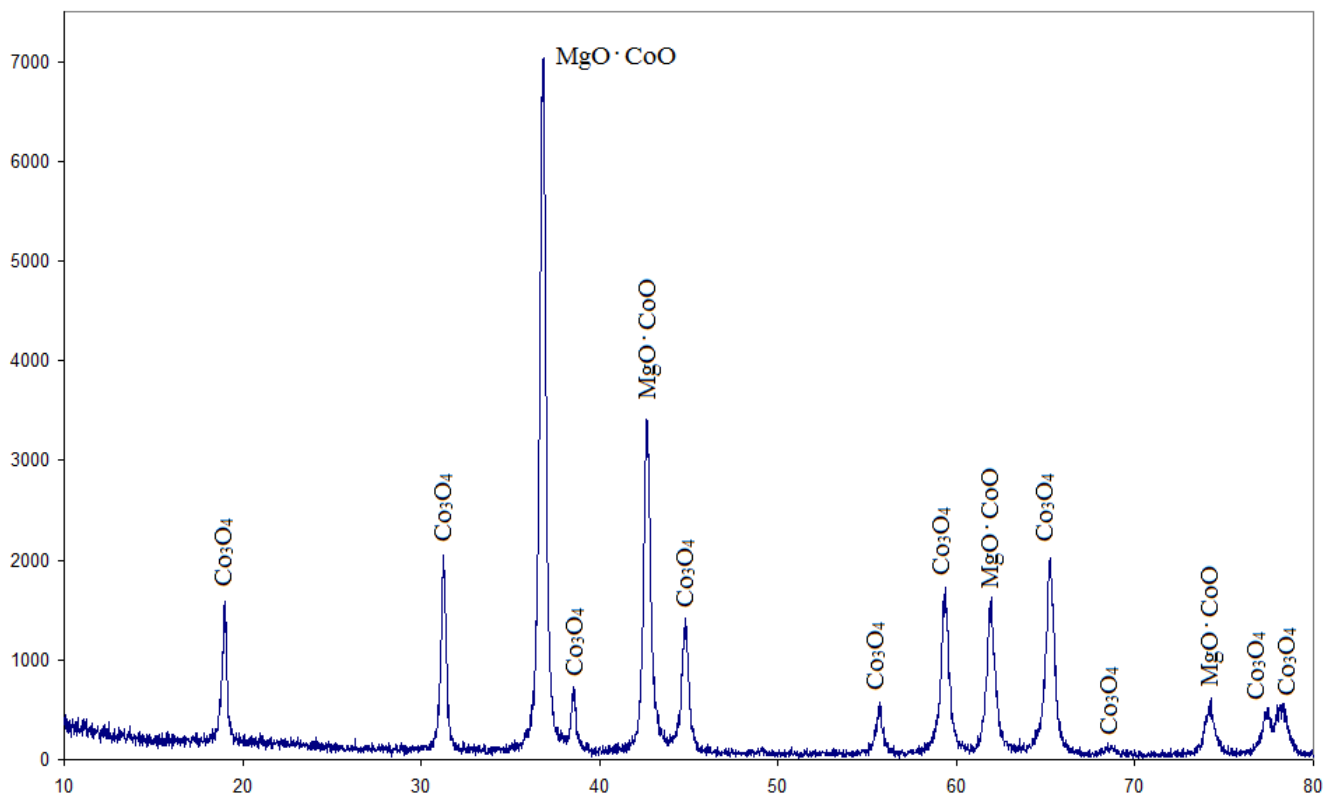
## 7. $Mg_{0,6}Co_{0,4}O$





На данном графике присутствуют пики, соответствующие двум соединениям. Одно из них – смешанный оксид магния-кобальта, другое –  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Структуры  $\text{CoO}$  и  $\text{MgO}$  идентичны, поэтому растворимость этих оксидов друг в друге не ограничена. Отдельная фаза  $\text{Co}_3\text{O}_4$  присутствует вследствие неполного разложения полученного оксалата.

#### 8. $\text{Mg}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}$



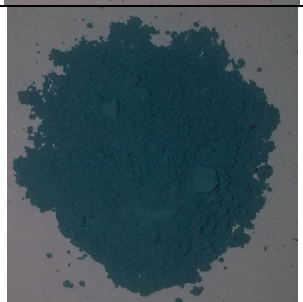


На данном графике также присутствуют пики, соответствующие двум фазам: твёрдому раствору  $\text{CoO} \cdot \text{MgO}$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Интенсивность пиков, соответствующих  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , заметно больше, чем на предыдущем графике. Это согласуется с увеличением содержания кобальта в образце.

## 4. Обсуждение результатов

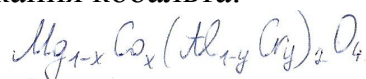
Параметр элементарной ячейки шпинели возрастал в зависимости от относительного содержания  $\text{Co}$  и  $\text{Cr}$  и для всех замещённых шпинелей был больше параметра ячейки эталонной магниевой шпинели ( $a = 8,0831 \text{ \AA}$ ). Это можно объяснить, используя правило Вегарда (ионные радиусы  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  больше ионных радиусов  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  соответственно).

Цвет полученных образцов мало зависел от содержания кобальта и главным образом определялся содержанием хрома (синий для малого содержания, зелёный для большого). В ходе анализа полученных данных из графиков РФА было замечено, что цвет образца коррелирует с параметром элементарной ячейки, то есть чем больше параметр, тем больше длина волны отражаемого света (смещение от синего к зелёному).

x	y	a, Å	Фото
0,4	0,2	8,1373	
0,6	0,6	8,2213	
0,2	0,6	8,2337	

Примечание: x, y из  $Mg_{1-x}Co_x(Al_{1-y}Cr_y)_2O_4$ ; a – параметр ячейки.

Общая зависимость изменения цвета в зависимости от содержаний примесей наиболее ярко проявляется, когда берутся образцы с одинаковой долей хрома: окраска переходит от менее насыщенной к более насыщенной при увеличении содержания кобальта.



x=0,2  
y=0,2



x=0,4  
y=0,2



x=0,6  
y=0,2



x=0,4  
y=0,4



x=0,6  
y=0,4



x=0,2  
y=0,6



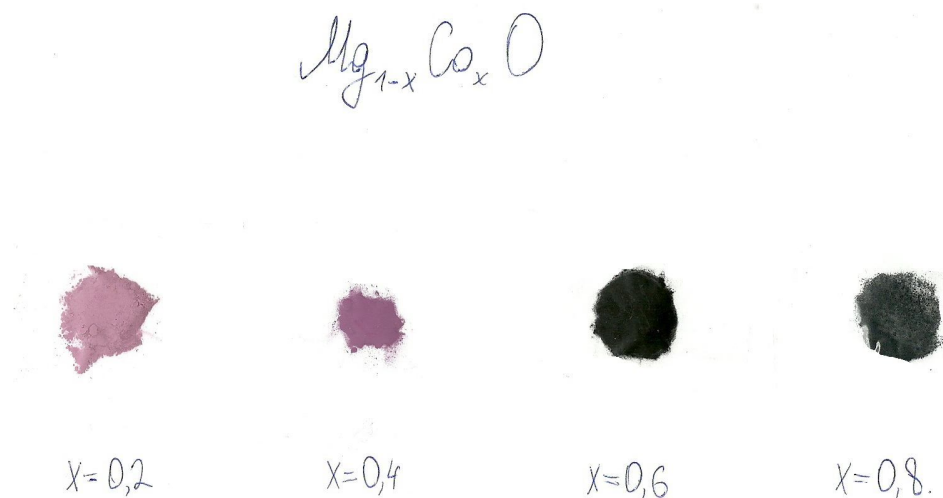
x=0,4  
y=0,6



x=0,6  
y=0,6



У смешанных оксидов магния-кобальта закономерность изменения цвета следующая: при увеличении содержания кобальта цвет переходит от розового через фиолетовый к чёрному (чёрный цвет вызван не вошедшим в состав твёрдого раствора  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ).



## 5. Выводы

1. Шпинель значительно лучше получается методом гомогенизации путём сплавления двойных солей.
2. Отжиг целесообразней проводить при  $t = 1200^\circ\text{C}$ , так как  $t = 900^\circ\text{C}$  недостаточна для образования твёрдых растворов, следовательно, присутствует несколько фаз.
3. Образцы, полученные методом гомогенизации путём сплавления двойных солей, представляют собой однофазную систему при любых содержаниях кобальта и хрома, а образцы, полученные методом гидрокарбонатного соосаждения, представляют собой двухфазную систему, состоящую из соответствующей шпинели и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (для шпинели с большим содержанием кобальта и хрома – твёрдого раствора  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).
4. Параметр элементарной ячейки монотонно увеличивался по мере замещения атомов магния и алюминия на атомы кобальта и хрома соответственно.
5. Цвета шпинелей, синтезированных методом гомогенизации, получаются насыщеннее, чем при гидрокарбонатном соосаждении.

## **Благодарности**

Авторы выражают благодарность преподавателям: Брылёву О.А., Гаршеву А.В., Жирову А.И., Колесник И.В. за неустанную моральную поддержку и разъяснение почти всех возникавших вопросов; Чижову А.С. за огромную помощь в обработке данных РФА и оформлении отчёта.

## **Список литературы**

1. Справочник химика, том 3. М. 1965 год.
2. Большая Советская Энциклопедия. БСЭ. изд. 1978 год.
3. Вест А. “Химия твёрдого тела. Теория и приложения”. М., изд. Мир, 1988 год.
4. Дж. Хьюи. “Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность”. М., изд. Химия, 1987 год.

## **Пожелания**

1. На 10-недельном практикуме по химии следует заниматься химией, а не другими дисциплинами, изучаемыми на факультете наук о материалах!
2. Не создавать очереди возле весов, водоструйного насоса и воздуходувной горелки.
3. Работать на практикуме следует начать уже с первого занятия, а не ждать непонятно чего первые 2-3 занятия.
4. Вовремя возвращать тигли (особенно алундовые!).