

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Факультет наук о материалах

Отчет по десятидневному практикуму.

**Синтез шпинелей состава $Zn_{(1-x)}Co_xAl_2O_4$,
 $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$, $ZnNi_xAl_{(2-x)}O_4$**

Работу выполнили
студенты 1 курса ФНМ:

Белич Н.А.

Гордеева А.С.

Лазарева Е.

Руководители:

Брылев О.А.

Гаршев А.В.

Григорьева А.В.

Жиров А.И.

Москва
2011 г.

Оглавление

1. Введение
2. Литературный обзор
3. Цели и задачи
4. Синтез прекурсоров
5. Синтез целевых продуктов
6. Рентгенофазовый анализ
7. Обсуждение результатов
8. Выводы.
9. Благодарности.
10. Пожелания.
11. Литература.

1. Введение

Шпинель (лал) камень небесных светил - Солнца, Венеры, Юпитера. Название этого камня пришло к нам из латинского языка, где слово *spinella* обозначало маленький шип. Это связано с внешним видом камня, форма кристаллов которого чрезвычайно заострена.

С древних времен шпинели привлекали к себе внимание людей. Еще известный целитель Парацельс (1493 – 1541 г.) использовал порошок из этого камня для профилактики различных заболеваний. Также камню приписывали магические свойства, в странах Европы изделия из них носили как амулет, но главное, за что полюбили шпинели, - их красота. Камни отличаются очень насыщенными цветами. В старинных русских описях и торговых книгах шпинель называли лалом, очевидно, за алый цвет. По преданию, именно лал первоначально украшал шапку Мономаха. Красный является ведущим оттенком шпинели, но чаще встречаются камни, окрас которых неоднороден. Так, различают фиолетово-красные, оранжево-красные и розово-красные шпинели. Менее распространены шпинели иных оттенков. Например, желтые, голубые, зеленые и черные.

Современные литотерапевты используют шпинель для лечения глазных заболеваний. Камни активно используются для изготовления украшений и различных поделок. Также шпинели являются важными рудами хрома, железа, марганца, титана, цинка. Применяются при производстве керамики, огнеупоров, термоустойчивых красок. Искусственные шпинелевые ферриты лежат в основе многих магнитных материалов и широко используются в приборостроении, радиотехнической и керамической промышленности.

Как самостоятельный минерал шпинель стали классифицировать только 150 лет тому назад. До этого времени ее относили к рубинам. Поэтому розово-красную шпинель называли «рубин-балэ». Фиолетовые камни ошибочно именовали «восточным аметистом», а синие — «сапфир-шпинелью».

Основные месторождения: остров Шри-Ланка, Афганистан, Индия, а также Таиланд. Ювелирную шпинель добывают в Таджикистане и США. Источником ювелирной шпинели являются, главным образом, россыпные месторождения.

2. Литературный обзор

Шпинель — система твёрдых растворов с широко развитым изоморфизмом катионов А и В, входящих в состав минералов (класса сложных оксидов) с общей формулой AB_2O_4 [или $A(A, B)O_4$]. Где А — Mg, Zn, Mn, Fe(II), Co, Ni; и В — Al, Fe(III), Cr, Mn, Ti(IV), V(III).

Изоморфизм — способность атомов, ионов или молекул замещать друг друга в кристаллических структурах.

2.1. Строение

Шпинели имеют гранцентрированную кубическую кристаллическую решетку, элементарная ячейка которых включает 32 аниона O, образующих плотнейшую кубическую упаковку с тетраэдрическими и октаэдрическими пустотами, окружения которых состоят из 4 и 6 атомов кислорода, соответственно.

Чтобы построить элементарную ячейку шпинели надо взять гранцентрированную кубическую ячейку из атомов кислорода (передние атомы кислорода, красные кружочки на рисунке 1, выделены для большей наглядности).

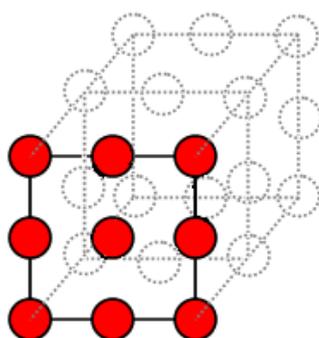


Рисунок 1

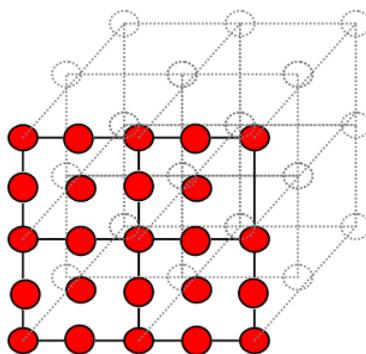


Рисунок 2

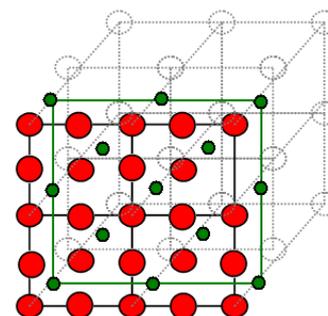


Рисунок 3

Удвоить ребра этой ячейки (Рисунок 2). Полученная «удвоенная» ячейка состоит из 32 атомов кислорода.

Перенести начало координат в тетраэдрическую пустоту (1/8, 1/8, 1/8). (Новое расположение обозначено на рисунке 3 зелеными кружочками)

В новой ячейке заполнить катионами А тетраэдрические пустоты (8 штук) по «алмазному» закону, как показано на рисунке 4.

В незанятых октантах заполнить катионами В все октаэдрические пустоты (16 штук).

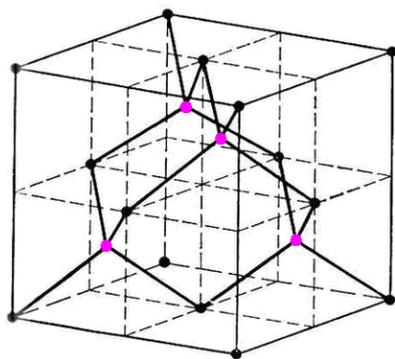


Рисунок 4

В итоге получим элементарную ячейку



Внедрение ионов в идеальную кислородную решетку приводит к ее изменениям: тетраэдр увеличивается, но остается правильным, а октаэдр уменьшается с небольшими искажениями.

2.2. Свойства

Цвет шпинелей определяется степенью окисления основных катионов и количественным и качественным составом примесей. Все они обладают высокой твердостью (5-8 по минералогической шкале), термической и химической стойкостью. Для шпинелей характерны высокотемпературные условия образования; они устойчивы к выветриванию. Плотность, отражательная способность, твердость, параметр элементарной ячейки, магнитные и электрические свойства существенно зависят от состава и характера распределения катионов и заметно колеблются в пределах каждой группы.

3. Цели и задачи

Основной целью нашей работы являлось получение твердых растворов состава $Zn_{(1-x)}Co_xAl_2O_4$, $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$, $ZnNi_xAl_{(2-x)}O_4$. За основу была взята шпинель $ZnAl_2O_4$. В качестве замещающих ионов были взяты ионы Co^{2+} и Cr^{3+}

Перед нами были поставлены задачи:

- Получить твердые растворы состава $Zn_{1-x}Co_xAlO_4$, $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$
- Исследовать их истинность методом рентгено-фазового анализа
- Выявление наилучшего метода получения продуктов
- Исследование зависимости изменения окраски конечных соединений от концентрации иона-заместителя в структуре исходной шпинели.

Растворы были получены методами:

- Прокаливание соответствующих прекурсоров под тягой на горелке
- Химическая гомогенизация

4. Синтез прекурсоров.

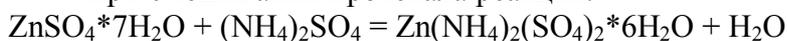
4.1. Синтез цинкаммонийного шенита — $Zn(NH_4)_2(SO_4)_2$

Для приготовления данного вещества мы воспользовались сухими солями $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и $(NH_4)_2SO_4$.

Проведение синтеза:

К приготовленному горячему концентрированному раствору сульфата аммония прилили горячий концентрированный раствор сульфата цинка. После чего смесь медленно охладили до комнатной температуры. Растворимость шенита меньше растворимости сульфатов, поэтому при охлаждении выпадает белый осадок $Zn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Далее продукт был отфильтрован на водоструйном насосе и оставлен сушиться.

При смешивании протекала реакция:



Расчеты:

$$M(Zn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) = 401,55 \text{ г/моль}$$

$$\nu(Zn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) = 25/401,55 \text{ моль} = \nu(ZnSO_4 \cdot 7H_2O) = 0,0622 \text{ моль}$$

$$\nu((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 0,0622 \text{ моль}$$

$$m(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 17,87 \text{ г.}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 8,23 \text{ г.}$$

Растворимость $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при 20°C равна $165\text{г}/100\text{г}(\text{H}_2\text{O})$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 13 \text{ мл.}$$

Теоретический выход $m_{\text{теор}} = 25 \text{ г.}$

Практический выход составил $22,03 \text{ г}$ шенита, значит,

$$\eta = m_{\text{прак}}/m_{\text{теор}} = 22,03/25 = 0,88 \text{ (88\%)}$$

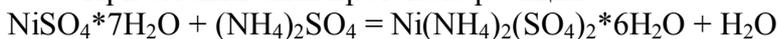
4.2. Синтез никельаммонийного шенита $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Для приготовления никельаммонийного шенита мы воспользовались сухими солями $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Проведение синтеза:

К приготовленному горячему концентрированному раствору сульфата аммония прилили горячий концентрированный раствор сульфата никеля. После чего смесь была медленно охлаждена до комнатной температуры. Растворимость шенита меньше растворимости сульфатов, поэтому при охлаждении выпадает осадок цвета светлой морской воды $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Далее продукт был отфильтрован под водоструйным насосом и поставлен сушиться.

При смешивании протекала реакция:



Расчеты:

$$M(\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 394,94 \text{ г/моль}$$

$$\nu(\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 25/394,94 \text{ моль} = \nu(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 0,0633 \text{ моль}$$

$$\nu((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 0,0633 \text{ моль}$$

$$m(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 17,77 \text{ г.}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 8,37 \text{ г.}$$

Теоретический выход $m_{\text{теор}} = 25 \text{ г.}$

Практический выход составил $21,31 \text{ г}$ шенита, значит,

$$\eta = m_{\text{прак}}/m_{\text{теор}} = 21,31/25 = 0,8524 \text{ (85,24\%)}$$

4.3. Синтез магнийаммонийного шенита $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

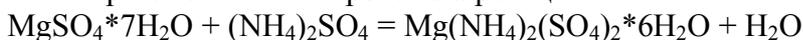
Впоследствии магнийаммонийный шенит не использовался в синтезе шпинелей. Он был приготовлен для пополнения запасов лаборатории.

Для приготовления этой двойной соли мы воспользовались сухими солями $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Проведение синтеза:

К приготовленному горячему концентрированному раствору сульфата аммония прилили горячий концентрированный раствор сульфата магния. После чего смесь была медленно охлаждена до комнатной температуры. Растворимость шенита меньше растворимости сульфатов, поэтому при охлаждении выпадает осадок белого цвета $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Далее продукт был отфильтрован под водоструйным насосом и поставлен сушиться.

При смешивании протекала реакция:



Расчеты:

$$M(\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 360,22 \text{ г/моль}$$

$$\nu(\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 25/360,22 \text{ моль} = \nu(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 0,069 \text{ моль}$$

$$\nu((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 0,069 \text{ моль}$$

$$m(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 17,08 \text{ г.}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 8,37 \text{ г.}$$

Растворимость $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при 30°C равна $35,5\text{г}/100\text{г}(\text{H}_2\text{O})$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 31,04 \text{ мл.}$$

Теоретический выход $m_{\text{теор}} = 25 \text{ г.}$

Практический выход составил $21,31 \text{ г}$ шенита, значит,

$$\eta = m_{\text{прак}}/m_{\text{теор}} = 19,48/25 = 0,7792 (77,92\%).$$

5. Синтез целевых продуктов.

Для получения шпинелей применялось 2 метода: прокаливание соответствующих прекурсоров под тягой на горелке и гидрокарбонатное соосаждение (химическая гомогенизация)

Навески шенитов и квасцов брались из расчета на $0,002$ моль конечного вещества.

5.1. Прокаливание соответствующих прекурсоров под тягой на горелке

Смесь шенитов и квасцов перетиралась в ступке, далее происходил трехстадийный нагрев:

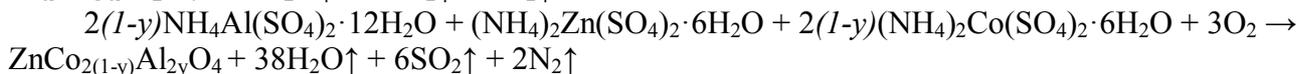
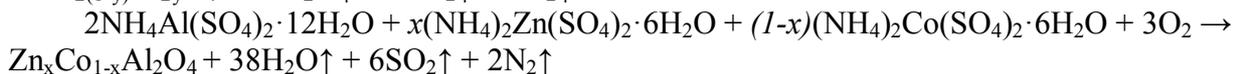
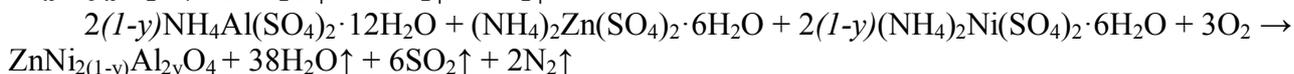
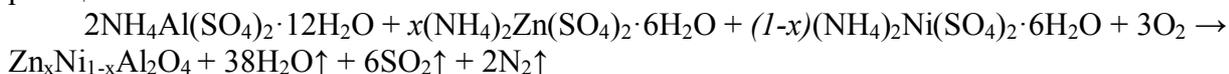
1. Прокаливание смеси на газовой горелке в фарфоровом тигле. Во время чего происходило изменение цвета (в случае замещения цинка на никель наблюдался переход от цвета морской волны до светло-желтого через «эффект созревания апельсина» (зелёный – жёлтый-оранжевый), образование «зефирины» (пористой реакционной смеси) и выделение газов — в основном SO_2 и NH_3)

2. По окончании выделения газов прокаливали в алундовом тигле на воздуходувной горелке.

Происходило выделение газа SO_2 . Окончание выделения газа определялось по обесцвечиванию бумаги, смоченной подкисленным раствором перманганата калия..

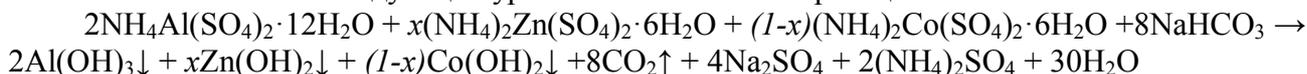
3. Далее полученный порошок перетирался и ставился на отжиг на 12 ч. при 900°C и 1200°C

Для расчетов масс реагентов синтеза использовали следующие уравнения химических реакций:

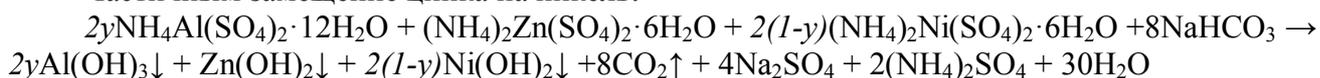


5.2. Гидрокарбонатное соосаждение.

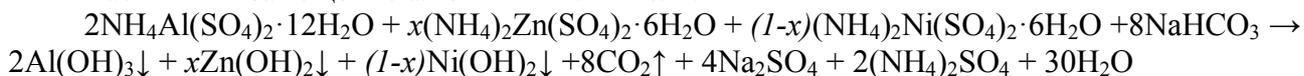
Для расчетов масс реагентов синтеза шпинелей с частичным замещением цинка на кобальт использовали следующие уравнения химических реакций:



Частичным замещение цинка на никель:



Частичным замещение алюминия на никель:



5.3.Расчеты

В нижерасположенных таблицах приведены массы взятых веществ при различных соотношениях замещающих катионов для двух разных способов получения.

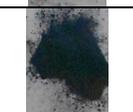
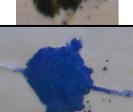
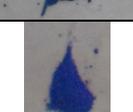
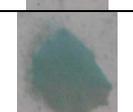
Прокаливание соответствующих прекурсоров под тягой на горелке

Шпинель, 0,002 моль	$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NaHCO_3
$\text{Zn}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$	1,81	0,16	-	0,63	1,35
$\text{Zn}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4$	1,81	0,32	-	0,48	
$\text{ZnCo}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$	0,18	0,81	-	1,42	
$\text{Zn}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4$	1,81	0,32	0,47	-	

Гидрокарбонатное соосаждение

Шпинель, 0,002 моль	$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{Zn}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$	1,81	0,16	-	0,63
$\text{Zn}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4$		0,32	-	0,47
$\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$		0,41	-	0,39
$\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{Al}_2\text{O}_4$		0,48	-	0,32
$\text{Zn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$		0,64	-	0,15
$\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$		0,16	0,63	-
$\text{Zn}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4$		0,32	0,47	-
$\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$		0,4	0,39	-
$\text{Zn}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{Al}_2\text{O}_4$		0,48	0,32	-
$\text{Zn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$		0,64	0,16	-
$\text{Zn}(\text{Ni}_{0,8}\text{Al}_{0,2})_2\text{O}_4$		0,36	0,8	1,26
$\text{Zn}(\text{Ni}_{0,6}\text{Al}_{0,4})_2\text{O}_4$	0,73	0,95		-

$Zn(NiAl)O_4$	0,9		0,79	-
$Zn(Ni_{0,4}Al_{0,6})_2O_4$	1,09		0,63	-
$Zn(Ni_{0,2}Al_{0,8})_2O_4$	1,45		0,32	-
$ZnCoAlO_4$	0,91		-	0,79

Элементы	Соотношение	Метод синтеза	Температура обжига печи, °С	Внешний вид	
Zn и Co	90:10	Гидрокарбонатное соосаждение	1200		
	80:20	Обжиг	1200		
	60:40	Обжиг	900		
			1200		
	50:50	Обжиг	900		
			1200		
	40:60	Обжиг	900		
			1200		
		Гидрокарбонатное соосаждение	900		
			1200		
	20:80	Гидрокарбонатное соосаждение	900		
			1200		
	Zn и Ni	20:80	Обжиг	900	
				1200	
40:60		Гидрокарбонатное соосаждение	1200		

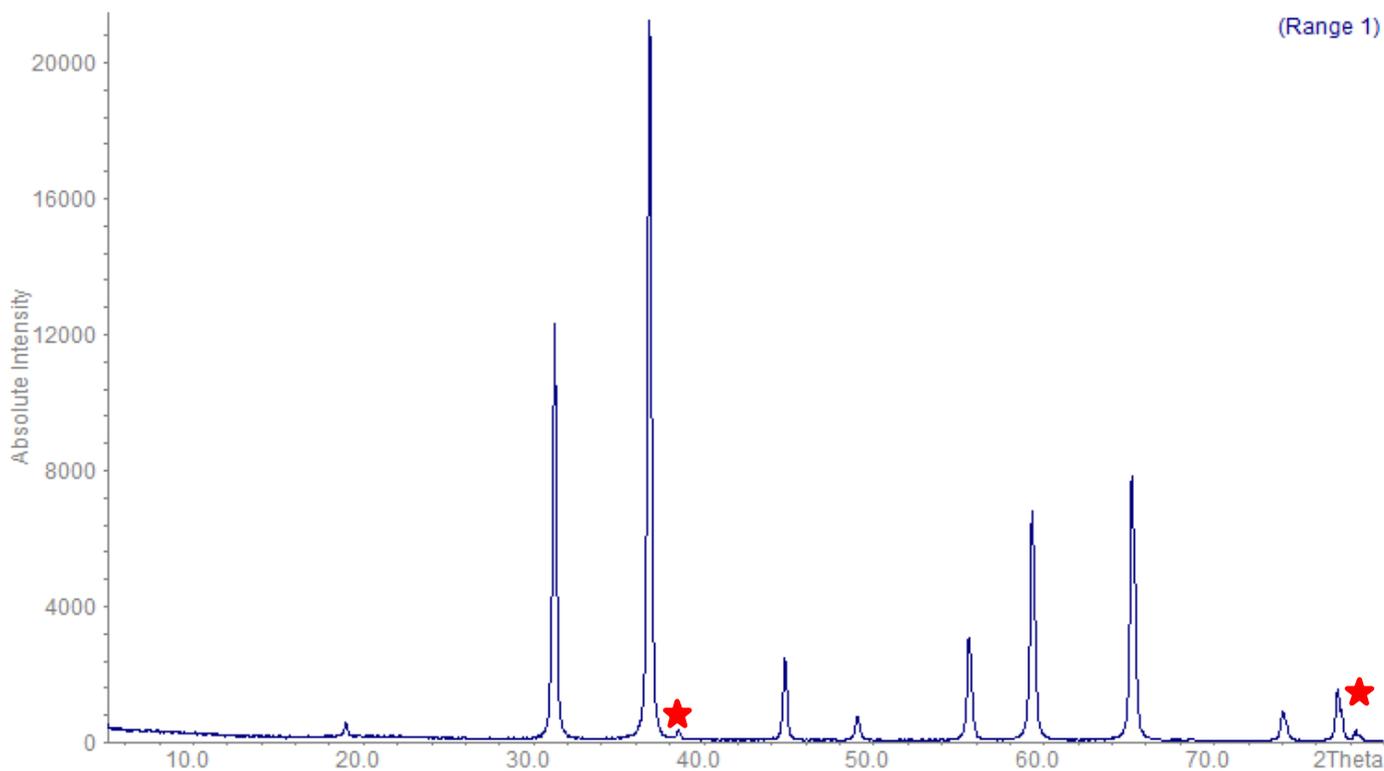
		Обжиг	900		
			1200		
	50:50	Обжиг	900		
			1200		
	60:40	Обжиг	1200		
	80:20	Обжиг	1200		
	Со и Al	50:50	Обжиг	900	
				1200	
90:10		Гидрокарбонатное соосаждение	900		
			1200		
Ni и Al	20:80	Обжиг	1200		
	40:60	Обжиг	1200		
	50:50	Обжиг	900		
			1200		
	60:40	Обжиг	1200		
	80:20	Обжиг	1200		
	90:10	Обжиг	1200		

6. Рентгенофазовый анализ

Полученные образцы были исследованы с помощью рентгенофазового анализа. Рентгенограммы были обработаны в программе WinXPow. Был установлен фазовый состав и параметры кристаллической решётки образцов.

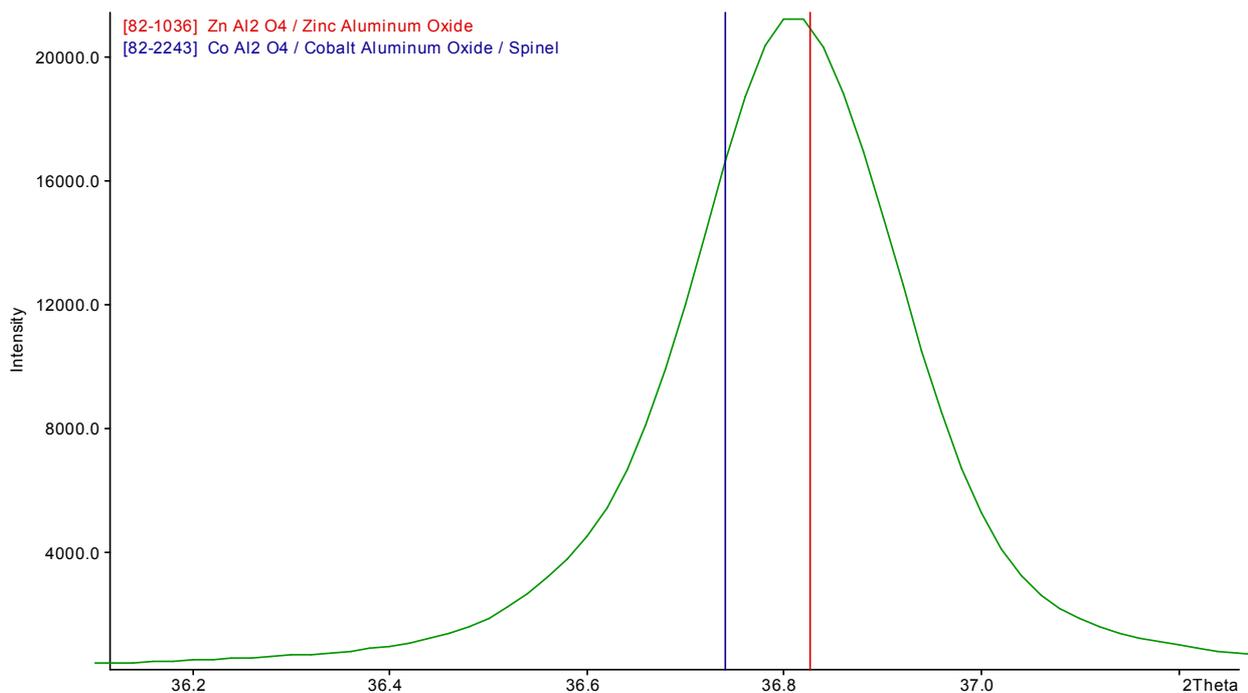
6.1. Сравнение методик синтеза

$Zn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$ спекание при 900 и 1200



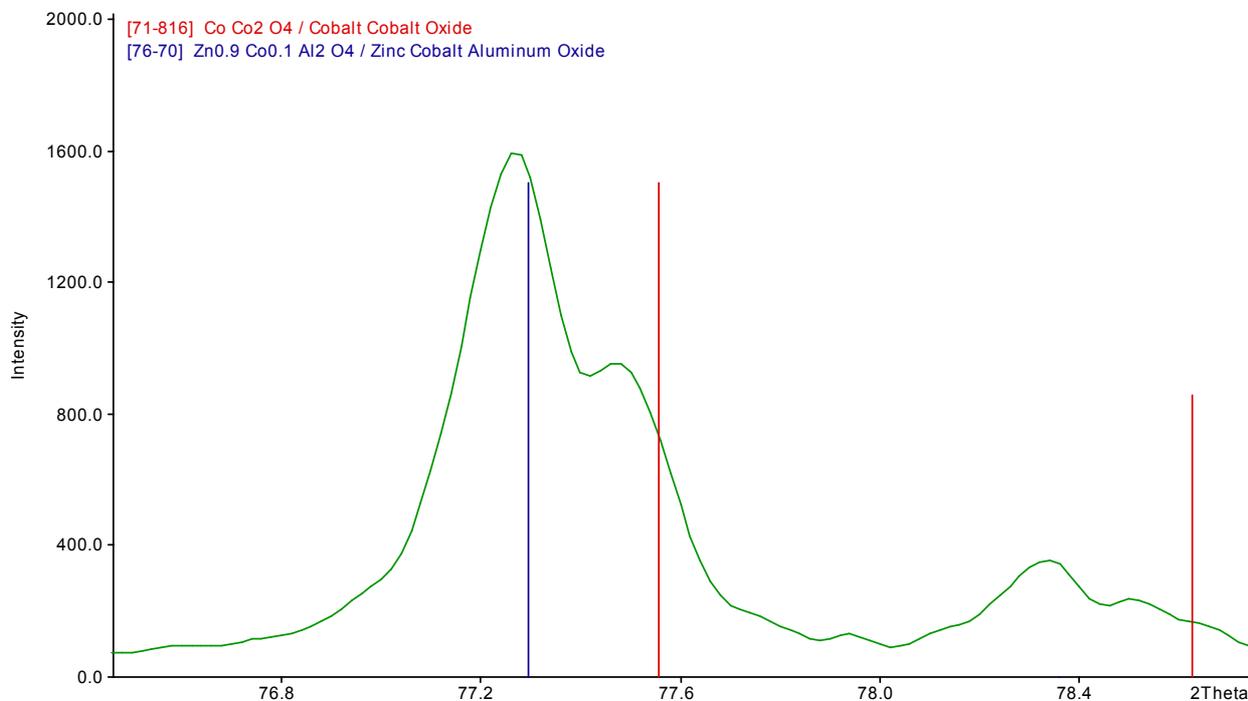
Рентгенограмма 1 (900°C)

Все пики рентгенограммы 1 лежат между пиками чистых $ZnAl_2O_4$ и $CoAl_2O_4$, что иллюстрирует увеличенный фрагмент данного графика из рентгеногр 1 следует, что пики полученной шпинели лежат между таковыми для чистых. Это обусловлено тем, что частичное замещение цинка на кобальт ведёт к изменению параметра ячейки и сдвигу пика.



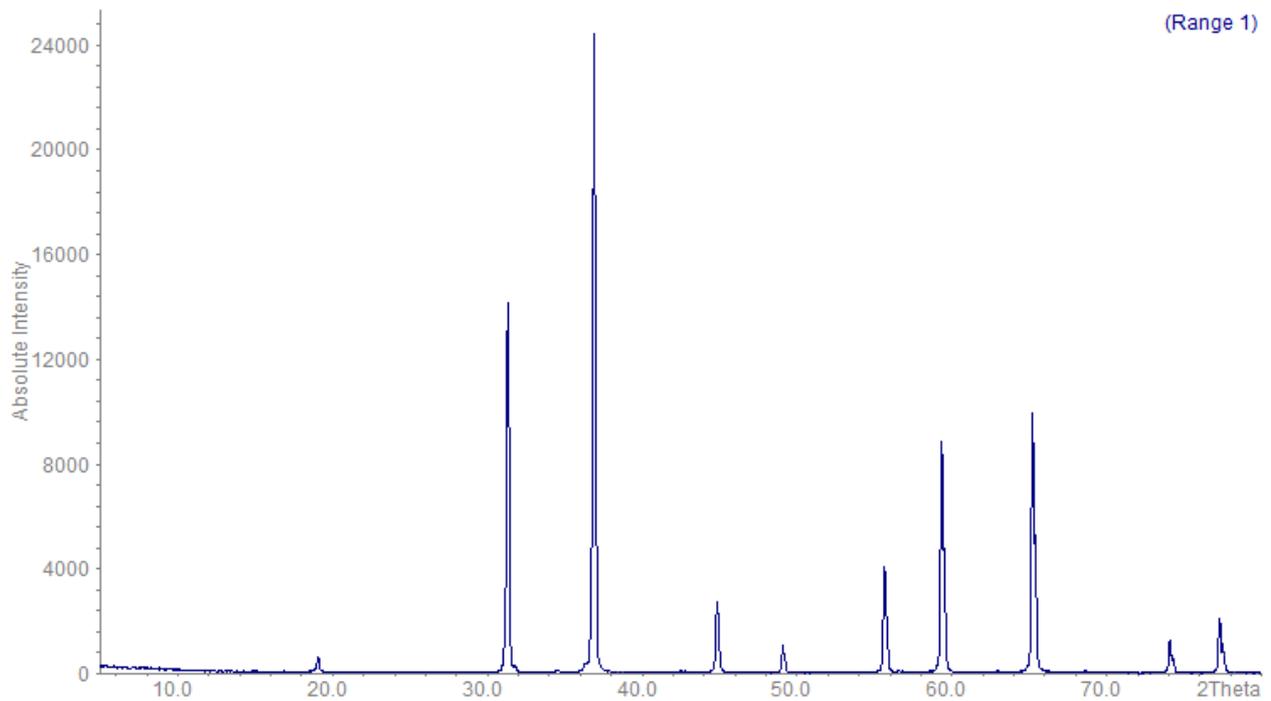
Увеличенный фрагмент рентгенограммы 1

Отсюда так же видно, что состав нашей шпинели лежит несколько ближе к ZnAl₂O₄, что и не удивительно, ведь на рентгенограмме присутствуют пики, соответствующие только оксиду кобальта Co₃O₄ (помечены ★ на рентгенограмме), свидетельствующие о том, что не весь кобальт вошёл в состав шпинели.



Увеличенный фрагмент рентгенограммы 1

После спекания смеси при 1200 градусах ситуация улучшилась:



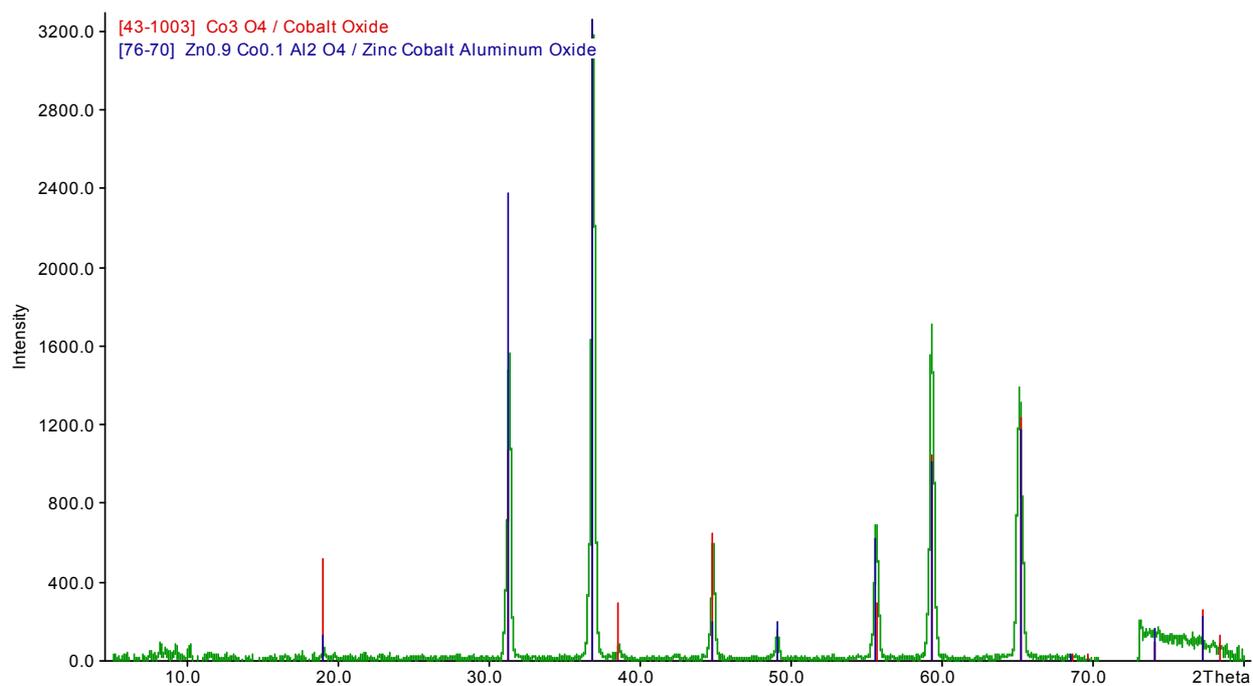
Рентгенограмма 2 (1200°C)

Все пики данной рентгенограммы соответствуют шпинели состава $Zn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$.

Отсюда можно сделать вывод, что спекание при 1200 °С лучше подходит для синтеза подобных соединений. Достигается это благодаря ускорению процесса диффузии между твёрдыми оксидами при повышении температуры.

$Zn_{0.4}Co_{0.6}Al_2O_4$ (гидрокарбонатное соосаждение)

Для сравнения гидрокарбонатного соосаждения и спекания шенитов, рассмотрим систему, близкую по составу к рассмотренной:

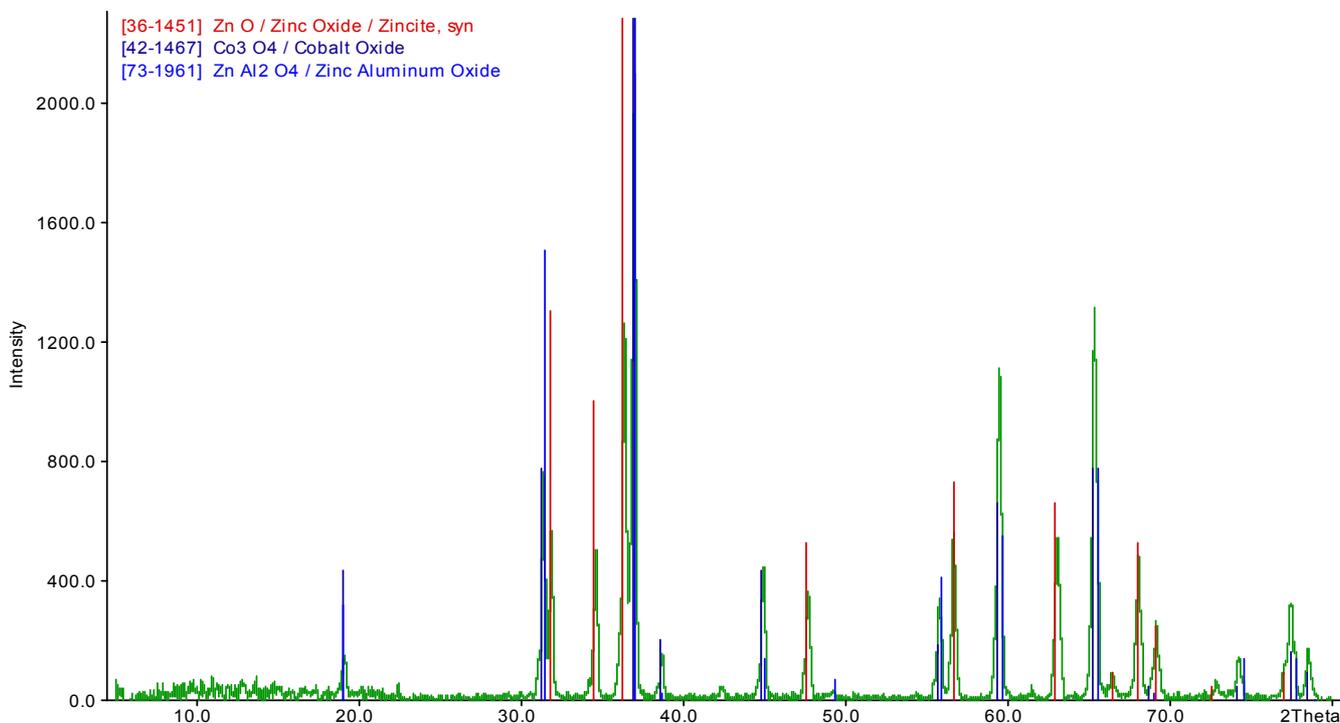


Рентгенограмма 3 (1200°C, гидрокарбонатное соосаждение)

В этой смеси, наблюдаются примеси Co_3O_4 даже после прокаливания при 1200 °C, что свидетельствует о том, что гомогенизация смеси при гидрокарбонатном соосаждении происходит несколько хуже.



Данный образец отличается повышенным содержанием кобальта. Катион кобальта не может находиться в октаэдрических позициях алюминия, о чём свидетельствует наличие в смеси трёх фаз (шпинель, Co_3O_4 , ZnO).



6.2 Параметры кристаллической решётки.

Для серии образцов был посчитан параметр кристаллической решётки

$\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$	8.0693 Å
$\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4$	8.0850 Å
$\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$	8.0869 Å
$\text{Zn}_1\text{Co}_1\text{Al}_1\text{O}_4$	8.0910 Å
$\text{Zn}_1\text{Co}_{1.6}\text{Al}_{0.4}\text{O}_4$	8.0760 Å *

*параметр этой шпинели выбивается из общей системы, поскольку, как видно из рентгенограммы, существенная часть кобальта присутствует в виде оксида и не вошла в состав шпинели.

7. Обсуждение результатов.

Из приведённой таблицы видно, что величина параметра кристаллической решётки растёт с увеличением содержания кобальта. Это объясняется правилом Вегарда. Радиус катиона Co^{2+} (0.73) больше радиуса катиона Zn^{2+} (0.715).

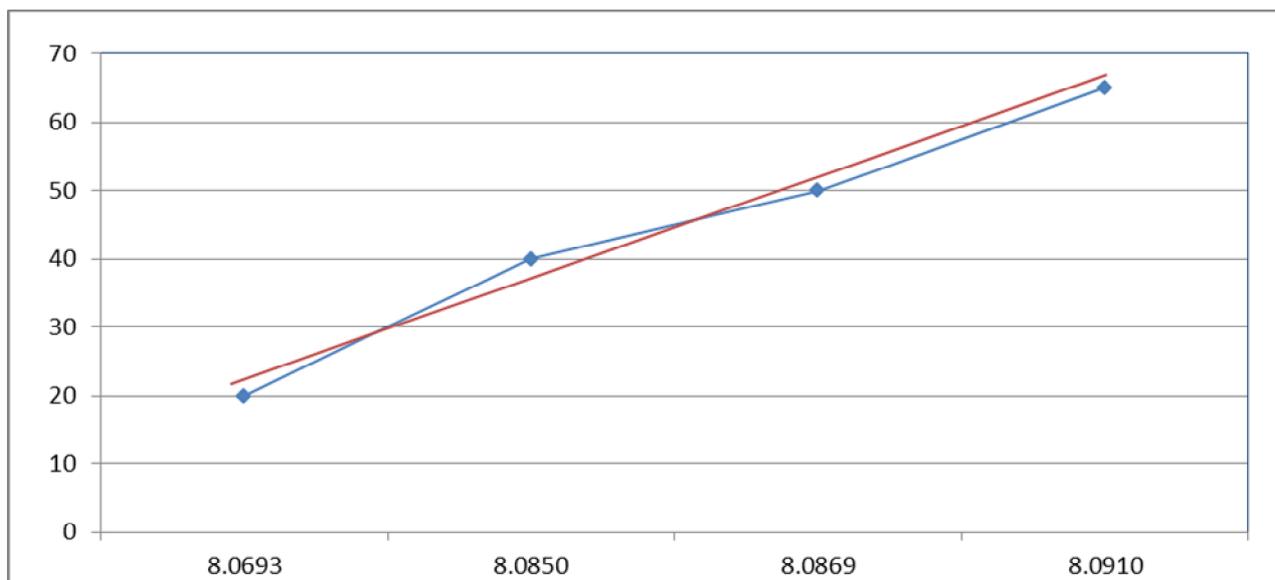


Диаграмма зависимости параметра кристаллической решётки от содержания кобальта.

С ростом содержания хрома растёт и насыщенность цвета шпинели:

$Zn_{0.9}Co_{0.1}Al_2O_4$	
$Zn_{0.8}Co_{0.2}Al_2O_4$	
$Zn_{0.6}Co_{0.4}Al_2O_4$	
$Zn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$	
$Zn_{0.4}Co_{0.6}Al_2O_4$	

У шпинелей состава $Zn_xNi_{(1-x)}Al_2O_4$ цвет меняется согласно следующей закономерности: с ростом содержания никеля цвет меняется от бледно – голубого к более насыщенному, с зелёным оттенком, обусловленным частичным переходом никеля в тетраэдрические позиции цинка.

$Zn_{0.8}Ni_{0.2}Al_2O_4$	
$Zn_{0.6}Ni_{0.4}Al_2O_4$	
$Zn_{0.5}Ni_{0.5}Al_2O_4$	
$Zn_{0.2}Ni_{0.8}Al_2O_4$	

При дальнейшем росте концентрации никеля, он занимает места цинка, придавая шпинели ещё более яркий зелёный окрас.

$Zn_1(Al_{1.6}Ni_{0.4})O_4$	
$Zn_1(Al_{1.2}Ni_{0.8})O_4$	
$Zn_1(Al_1Ni_1)O_4$	
$Zn_1(Al_{0.4}Ni_{1.6})O_4$	
$Zn_1(Al_1Ni_1)O_4$	

8. Выводы.

- Оптимальным условием синтеза шпинелей является непосредственное спекание соответствующих прекурсоров с дальнейшим прокаливанием в печи при температуре 1200 °С.
- Насыщенность цвета продукта возрастает при увеличении содержания допирующего катиона.
- Параметр элементарной ячейки монотонно возрастает при замещении атомов цинк-алюминиевой шпинели атомами, имеющими больший ионный радиус.

9. Благодарности.

Выражаем благодарность Брылеву О.А., Гаршеву А.В., Григорьевой А.В., Жирову А.И. за постоянную поддержку и ценные ответы на наши вопросы.

10. Пожелания.

- Работу в практикуме следует начинать с первого же дня. Первые шесть недель работайте особенно усердно. Это самые счастливые недели в вашей жизни.
- Помните, что горячие триноги, тигли и пробирки выглядят точно так же, как и холодные.
- Советуем следующим поколениям со схожей темой работы детальнее исследовать систему $Zn_x Ni_y Al_z O_4$, чётко проследив цветовые изменения, связанные со сменой окружения никеля.

11. Литература.

- Бляссе Ж., Кристаллохимия феррошпинелей, пер. с англ., М., 1968
- Буданова К.Т., Буданов В.И. Новая находка благородной шпинели на ЮЗ Памире. – ДАН ТаджССР, 1978, 21, №6, 43-45.(6-н р. Ямчин, Таджикистан)
- Буканов В.В. и др. Окраска ювелирных шпинелей из месторождения Кухилал. – ЗВМО, 1977, ч.106, вып.5, с.565-571
- Калачев В.Н, Дорохова Г.И. Кристаллы и двойники шпинели из месторождения Кухилал (Юго-Западный Памир). // В сб. Новые данные о минералах. Вып. 37. М.: Наука. 1991. С. 153-158.
- Калинин П.В. Шпинели Южного Прибайкалья. Труды МГРИ, 1955, том 28, стр. 39-.
- Колесникова Т. А. Благородная шпинель, клиногумит и манассеит месторождения Кухилал (Памир). В сб.: Драгоценные и цветные камни. М.: Наука, 1980, с. 181-199.
- Литвиненко А.К. Генетическая позиция благородной шпинели в магнезиальных скарнах Юго-Западного Памира. - ЗРМО, 2003, №4. 123, с. 76-81
- Лицарев М.А. и др. Фиолетовая шпинель ЮЗ Памира. – Драгоценные и цветные камни. – М.: Наука, 1980, с.199-210. (Горндаринское проявление)

- Дзубан А., Лебедев Д. отчет по десятидневному практикуму: «Синтез и свойства систем $Zn(1-x)Ni_xO$, $Zn(1-x)Ni_xAl_2O_4$, $ZnAl(2-2x)Cr_2xO_4$ », 2007
- «Справочник химика» т. 3 М 1965 г.

P.S. Потери: 4 фарфоровых тигля и 1 фарфоровая чашечка.