

*Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова*

**Факультет наук о материалах**

**Отчет по десятинедельному практикуму:**

**«Синтез и исследование систем:  $Mg_xNi_{1-x}Al_2O_4$ ,**

**$Mg_xCo_{1-x}O$ ,  $Zn_xCo_{1-x}O$ ,  $Zn_xMg_{0,94-x}Co_{0,06}O$ ,**

**$Zn_xCo_{1-x}Al_2O_4$ »**

**Выполнили: Бахия Тамуна,**

**Гвоздик Наталия**

**Руководители: Жиров А.И.,**

**Брылев О.А.,**

**Гаршев А.В.,**

**Григорьева А.В.**

**Москва, 2012/2013 уч.год**

## Содержание

<i>Введение</i> .....	- 3 -
<i>Цели и задачи</i> .....	- 4 -
<i>Литературный обзор</i> .....	- 5 -
<i>Экспериментальная часть</i> .....	- 7 -
<i>Система <math>Mg_xNi_{1-x}Al_2O_4</math> (при <math>x=0,2; 0,5; 0,8</math>)</i> .....	- 7 -
<i>Система <math>Mg_xCo_{1-x}O</math> (при <math>x=[от 0,1 до 0,9]</math>)</i> .....	- 9 -
<i>Метод гомогенизации путем гидрокарбонатного соосаждения</i> .....	- 9 -
<i>Метод гомогенизации путем сплавления оксалатов Co и Mg</i> .....	- 11 -
<i>Метод гомогенизации путем сплавления оксалатов Co и Mg</i> .....	- 12 -
<i>Ринманова зелень <math>Zn_{1-x}Co_xO</math> (<math>x=от 0,01 до 0,07</math>)</i> .....	- 13 -
<i>Метод гомогенизации путем сплавления оксалатов Co и Zn</i> .....	- 13 -
<i>Система <math>Zn_xMg_{0,94-x}Co_{0,06}O</math></i> .....	- 14 -
<i>Метод гомогенизации путем сплавления оксалатов Co, Mg и Zn</i> .....	- 14 -
<i>Система <math>Zn_xCo_{1-x}Al_2O_4</math></i> .....	- 16 -
<i>Метод гомогенизации путем гидрокарбонатного соосаждения</i> .....	- 16 -
<i>Обработка результатов</i> .....	- 17 -
<i>Рентгенофазовый анализ</i> .....	- 17 -
<i>Выводы</i> .....	- 23 -
<i>Пожелания и предложени</i> .....	- 24 -
<i>Благодарности</i> .....	- 24 -
<i>Список использованной литературы</i> .....	- 25 -

## Введение

Шпинель - один из драгоценных камней, известных с глубокой древности. В древности шпинель относили к карбункулам (красным камням), т.к. ярко-красные шпинели не отличали от рубина и от граната-пиропа - карбункулом древних мог быть любой из этих трех камней. Огранённые шпинели способны как бы светиться в сумерках. Красный лал (рубиновая шпинель), прозрачный и чистый, напоминает рубин, иногда превосходит его по красоте и блеску, но уступает ему по твёрдости: стирается в углах и рёбрах.

Некоторые из знаменитых рубинов на поверку оказались красной шпинелью. Две знаменитые шпинели вставлены в британскую корону: "Рубин Черного принца" - отполированный камень длиной 5 см. - и "Рубин Тимура" - массой 361 карат, с вырезанными на камне именами его владельцев, одним из первых этим камнем владел завоеватель Тамерлан (Тимур), отсюда и его название. «Рубин Черного Принца» и «Рубина Тимура» принадлежат к наиболее ценным регалиям Британской короны; оба этих камня в действительности являются шпинелью.

Великолепный красный камень, ныне находящийся в Алмазном фонде России в Москве и украшавший корону, изготовленную для императрицы Екатерины II в 1762 г., также является шпинелью. Он обладает густой красной окраской, чист и прозрачен и имеет неправильную форму, так как сохраняет первоначальную восточную огранку. В настоящее время он прикреплен вместе с бриллиантом к булавке, и вес его оценивается в 400-404 карата.

В Лувре в Париже хранится красивая огранённая шпинель весом 105 метрических каратов, в прошлом украшавшая вместе с другими камнями Французскую корону. Говорят, что Тавернье купил в Индии в 1665 г. три крупных камня красной шпинели весом около 200 каратов каждый. Два крупных камня шпинели весом 81 и 72,5 карата в огранённом виде были показаны на Лондонской выставке в 1862 г. в коллекции минералов.

Британского музея естественной истории имеется крупный отполированный октаэдр весом 355 метрических каратов и отполированная галька шпинели весом 520 метрических каратов; оба этих камня происходят из Бирмы. Галька была захвачена в числе других сокровищ при взятии Летнего дворца китайского императора во время войны 1860-1861 гг.



### Большая императорская корона.<sup>1</sup>

1762 год. Ювелир И. Позье. Шпинель (398,72 карата), бриллианты, серебро, жемчуг. Высота с крестом 27,5 см. Эта великолепная, знаменитая своим редкостным размером тёмно-красная шпинель когда-то считалась рубином. Она служила украшением короны Екатерины II в 1762 г. Этот камень чист и прозрачен, имеет неправильную форму, сохранившуюся от первоначальной восточной огранки.

<sup>1</sup>Ферсман А.Е. Очерки по истории камня, т.1(1954) и т.2 (1961) //М, изд. АН СССР

### Цели и задачи:

Целью проводимой нами работы было получение систем:  $Mg_xNi_{1-x}Al_2O_4$ ,  $Mg_xCo_{1-x}O$ ,  $Zn_xCo_{1-x}O$ ,  $Zn_xMg_{0,94-x}Co_{0,06}O$   $Zn_xCo_{1-x}Al_2O_4$  - а также исследование полученных образцов с помощью рентгенофазового анализа. Общей целью, поставленной перед нами руководителями, было получение навыков работы в практикуме и приобретение первого опыта в практической части неорганической химии.

**Прежде чем приступить к синтезу образцов, мы определили главные вопросы и задачи:**

- 1) определение зависимости окраски образцов от содержания в них различных оксидов;
- 2) выявление оптимального способа синтеза шпинелей;
- 3) исследование образцов, полученных методами химической и механической гомогенизации (сходства и отличия, плюсы и минусы этих способов).

В качестве основной задачи нашей группы стоял выбор наиболее рационального хода работы с оптимальными затратами времени (которого, как известно, всегда не хватает), сил, реактивов и в то же время получение навыков коллективной работы.

## Литературный обзор

Шпинели (назв. от нем. "Spinell"), син.: шпинелиды, - группа минералов класса сложных окислов с общей формулой  $AB_2O_4$  [или  $A(B)O_4$ ], где А -  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  иногда  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Be^{2+}$  (возможны также  $Co$ ,  $Ni$ ; В -  $Al$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr$ ,  $Mn$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $V^{3+}$ ), а В -  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ , реже  $Ti^{4+}$ ,  $V^{3+}$ . Минералы группы шпинели имеют некоторые общие свойства. Большинство из них кристаллизуется в кубической сингонии и образуют хорошо ограниченными кристаллы октаэдрического габитуса.

### Минералы группы шпинели

Серия Шпинели	Серия Магнетита	Серия хромита
<u>Шпинель</u> $MgAl_2O_4$	<u>Магнезиоферрит</u> $MgFe^{3+}_2O_4$	<u>Магнезиохромит</u> $MgCr_2O_4$
<u>Герцинит</u> $FeAl_2O_4$	<u>Магнетит</u> $FeFe^{3+}_2O_4$	<u>Хромит</u> $FeCr_2O_4$
<u>Галаксит</u> $MnAl_2O_4$	<u>Якобсит</u> $MnFe^{3+}_2O_4$	
<u>Ганит</u> $ZnAl_2O_4$	<u>Франклинит</u> $ZnFe^{3+}_2O_4$	
	<u>Треворит</u> $NiFe^{3+}_2O_4$	

Кроме этого, к группе шпинели относят маггемит ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) и ульвешпинель ( $Fe_2TiO_4$ ).

### Кристаллохимическая характеристика

Шпинели представляют собой системы твёрдых растворов с широко развитым изоморфизмом катионов А и В. В зависимости от преобладания катиона В различают: алюмошпинели (собственно Шпинель  $MgAl_2O_4$ , герцинит  $FeAl_2O_4$ , галаксит ( $Mn$ ,  $Fe$ )  $Al_2O_4$ , ганит  $ZnFe_2O_4$ ), ферришпинели (магнезиоферрит  $MgAl_2O_4$ , магнетит, якобсит  $MnFe_2O_4$ , франклинит  $ZnFe_2O_4$ , треворит), хромшпинелиды, титаношпинели (ульвешпинель, магнезиальный аналог ульвешпинели  $MgTiO_4$  и др.) и ванадиошпинели (кульсонит  $FeV_2O_4$ ). В пределах каждого изоморфного ряда смесимость минералов полная, а между членами различных рядов - ограниченная. Кристаллизуясь в кубической сингонии, образует в основном октаэдрические кристаллы.

В элементарной ячейке структуры шпинели - 32 аниона кислорода образуют плотнейшую кубическую упаковку с 64 тетраэдрическими пустотами (катионами занято 8) и 32 октаэдрическими (катионами занято 16). По характеру распределения катионов в занятых тетраэдрических и октаэдрических позициях структуры выделяют: нормальные (8 тетраэдров занято катионами  $A^{2+}$ , 16 октаэдров - катионами  $B^{3+}$ ), обращенные (8 тетраэдров занято  $B^{3+}$ , 16 октаэдров - 8  $B^{3+}$  и 8  $A^{2+}$ , причём катионы  $B^{3+}$  и  $A^{2+}$  в октаэдрических пустотах могут распределяться как статистически, так и упорядоченно) и промежуточные шпинели. Нормальная структура свойственна  $Mg_2O_4$ ,  $ZnFe_2O_4$ ,  $FeAl_2O_4$ , ( $Mn$ ,  $Fe$ )  $Al_2O_4$  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. К структурному типу шпинели относятся структуры некоторых сульфидов состава  $RX_2S_4$ , где  $R^{2+}$  -  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Fe$ ,  $Cu$ , а  $X^{3+}$  -  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Cr$ . Искажённую структуру шпинели имеет маггемит ( $\gamma-Fe_2O_3$ ).

### Общие свойства

Для всех минералов характерны высокая твердость (5-8 по шкале Мооса<sup>2</sup>), отсутствие спайности, химическая и термическая устойчивость.

Шпинели - основные носители магнитных свойств горных пород. Плотность, отражательная способность, твёрдость, параметр элементарной ячейки, магнитные и электрические свойства существенно зависят от состава и характера распределения катионов и заметно колеблются в пределах каждой группы. Для всех шпинелидов характерны высокотемпературные условия образования, а в поверхностных условиях они устойчивы к выветриванию и сохраняются в россыпях.

Среди разнообразия шпинелидов наиболее значимыми Минералами являются:

*Плеонаст*, или *обыкновенная шпинель*, (син. - *цейлонит*) - шпинель с большим содержанием железа, - тёмно-бурого, чёрного или тёмно-зелёного цвета. Встречается часто, иногда в очень больших кристаллах. В России самые крупные кристаллы плеонаста в ассоциации с диопсидом и форстеритом известны из м-ния Эмельджак, Алдан; много плеонаста на Урале, в Шишимских и Назямских горах.

*Благородная шпинель* - прозрачные кристаллы шпинели, окрашенные в красивые цвета (густой красный называют "рубиновая шпинель", розовый - "рубин-балэ" или "лал"). Главные месторождения благородной шпинели - острова Цейлон (Шри-Ланка), Борнео, Индия. Вместе с рубином добывается на высокогорном месторождении Кухилал (Памир, Таджикистан).

*Пикотит* - хромовая шпинель чёрного цвета. Часть алюминия замещена хромом.

*Ганит* - цинковая шпинель, магний замещён железом и(или) цинком.

---

<sup>2</sup>Шкала Мооса (минералогическая шкала твёрдости) — набор эталонных минералов для определения относительной твёрдости методом царапания. В качестве эталонов приняты 10 минералов, расположенных в порядке возрастающей твёрдости.

## Экспериментальная часть

### Исследуемые системы:

1.  $Mg_xNi_{1-x}Al_2O_4$
2.  $Mg_xCo_{1-x}O$
3.  $Zn_xCo_{1-x}O$  – ринманова зелень
4.  $Zn_xMg_{0,94-x}Co_{0,06}O$
5.  $Zn_xCo_{1-x}Al_2O_4$

### 4.1. Система $Mg_xNi_{1-x}Al_2O_4$ (при $x=0,2; 0,5; 0,8$ ).

#### 4.1.1. Метод гомогенизации путём сплавления двойных солей (шенитов)

Взвешенные в нужной пропорции алюмоаммонийные квасцы,

Никель-аммониевые и магний-аммониевые шениты тщательно растирались в фарфоровой ступке для гомогенной смеси.

Полученная смесь (с разными оттенками голубоватого цвета в зависимости от количества никель-аммониевого шенита) помещались

в фарфоровый тигель и подвергались термической обработке на горелке под тягой, где выделялись аммиак, вода и  $SO_2$ . Процесс продолжали до тех пор, пока выделение газов не прекратилось визуально. В тигле осталась затвердевшая смесь солей бананово-

зеленого цвета, напоминающая по форме безе.

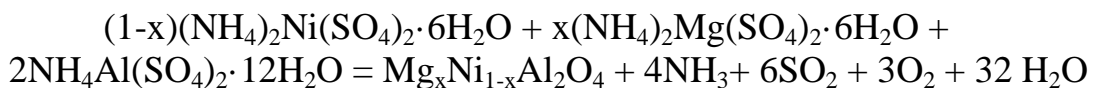
Образцы после остывания тигля вновь перетирались в фарфоровой ступке, после чего в алуновом тигле нагревались на воздушодубной горелке, где выделялись остаточные газы (см. уравнение реакции), до прекращения выделения газов.

Далее образцы еще раз перетирались в ступке и в алуновом тигле оправлялись в печь на  $900^\circ C$ , а затем на  $1200^\circ C$ .

После отжига на  $1200^\circ C$  шпинель еще раз размельчали и взвешивали, считая выход.



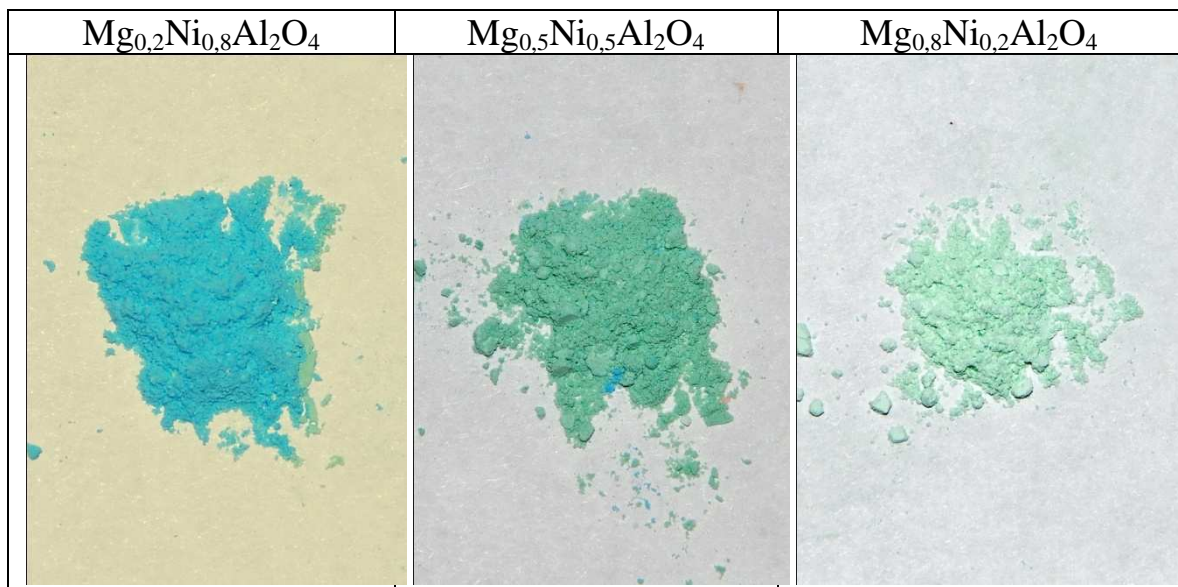
Реакция, проходившая в тиглях:



х в формуле $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,2	0,5	0,8
Теоретический выход шпинели после 1200°	0,5 г	2г <sup>***</sup>	0,9г
Расчет			
$m(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,48г	2,35г	0,38г
$m(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,15г	1,15г	1,41г
$m(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1,66г	5,62г	2,22г
Практический выход шпинели после 1200°			
	71,2%	84,3%	91,4%

\*\*\*- Такой большой теоретический расчет был связан с нашей неопытностью, впоследствии мы учли свои ошибки: перерасход реактивов и излишняя трата времени на проведение реакции – расчетные массы образцов были уменьшены.

Результаты





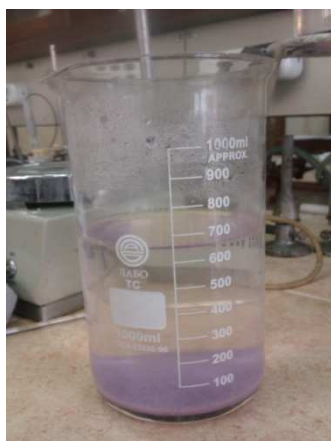
## 4.2. Система $Mg_xCo_{1-x}O$ (при $x=[\text{от } 0,1 \text{ до } 0,9]$ )

### 4.2.1. Метод гомогенизации путем гидрокарбонатного соосаждения

Взвешенные в нужных пропорциях прекурсоры и избыток (на 20%) гидрокарбоната натрия были перетёрты в фарфоровой ступке.

Затем смесь добавляли небольшими порциями в литровый стакан с кипящей водой, стоящий на включенной магнитной мешалке. Для контроля избыточности  $NaHCO_3$ , проверяли pH раствора – слабощелочной.

После снятия стакана с магнитной мешалки стал выпадать хлопьевидный осадок разной интенсивности цвета (от бледно-розового до фиолетового).



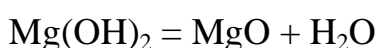
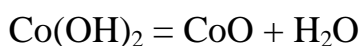
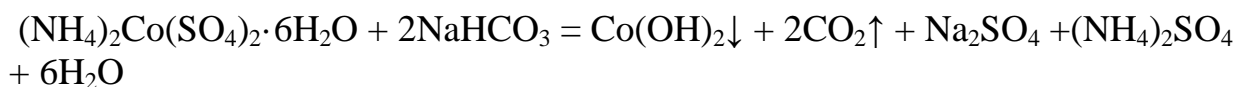
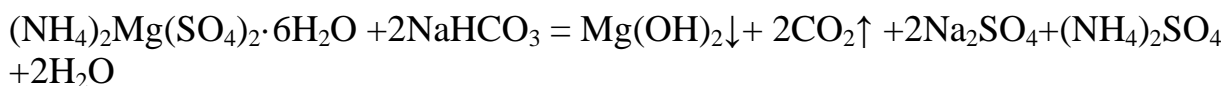
Затем полученную смесь стали промывать для устранения растворимых карбонатов и сульфатов, декантируя маточный раствор при достаточном оседании хлопьев и вливая новые порции воды (почти  $100^\circ C$ ).

Для проверки содержания карбонат- и сульфат-ионов использовался раствор  $BaCl_2$  (до тех пор пока не перестал выделяться белый осадок). В результате образцы промывались 4-5 раз. Потом осадок был отфильтрован на бумажном фильтре и высушен в сушильном шкафу.

Далее осадок осторожно соскребли с фильтровальной бумаги, растерли в фарфоровой ступке и прокали на газовой горелке, а затем - в муфельной печи при температуре  $900^\circ C$  и  $1200^\circ C$ .




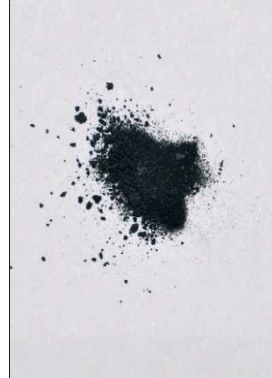
После печи, образцы еще раз перетирались и взвешивались.

В ходе синтеза проходили следующие реакции:



х в формуле $Mg_xCo_{1-x}O$	0,2	0,4	0,6	0,8
Теоретический выход шпинели после 1200°	0,5г	0,5г	0,5г	0,5г
Расчет				
$m(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	2,34г	1,94г	1,19г	0,79г
$m(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	0,53г	1,19г	1,34г	2,88г
$mNaHCO_3$	1,48г	1,65г	1,87г	2,02г
Практический выход шпинели после 1200°				
	65%	52%	89%	71%

### Результаты.

$Mg_{0,2}Co_{0,8}O$	$Mg_{0,4}Co_{0,6}O$	$Mg_{0,6}Co_{0,4}O$	$Mg_{0,8}Co_{0,2}O$
			

После отжига на 1200°с порошки остались черными.

### 4.3.Метод гомогенизации путем сплавления оксалатов Со и Mg

#### 4.3.1. Синтез прекурсоров $\text{CoC}_2\text{O}_4$ и $\text{MgC}_2\text{O}_4$

Были приготовлены 3 насыщенных раствора: солей Mg и Со и  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . К горячим растворам солей приливался горячий раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . (Предварительно мы проверили в пробирках, что к чему эффективнее приливать).



Полученный раствор был охлажден в кристаллизаторе,



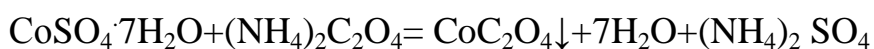
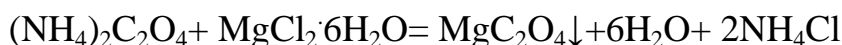
при этом выпадали осадки: розового цвета - оксалата кобальта и белого цвета - оксалата магния.

Затем осадки были отфильтрованы на пористом стеклянном фильтре, промыты спиртом от воды и высушены.



	$\text{MgC}_2\text{O}_4$	$\text{CoC}_2\text{O}_4$
Теоретический выход	10г	10г
$m(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	9,52г	7,81г
m соли	$m(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=13.6\text{г}$	$m(\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})=15,45\text{г}$

Протекали следующие реакции:



### 4.3.2. Метод гомогенизации путем сплавления оксалатов Со и Mg

Оксалаты в необходимых пропорциях смешивались и размельчались в фарфоровой ступке. Затем их прокали на газовой горелке (цвет изменялся от грязно-розового до серому), отжигали в муфельной печи при 1200 °С.

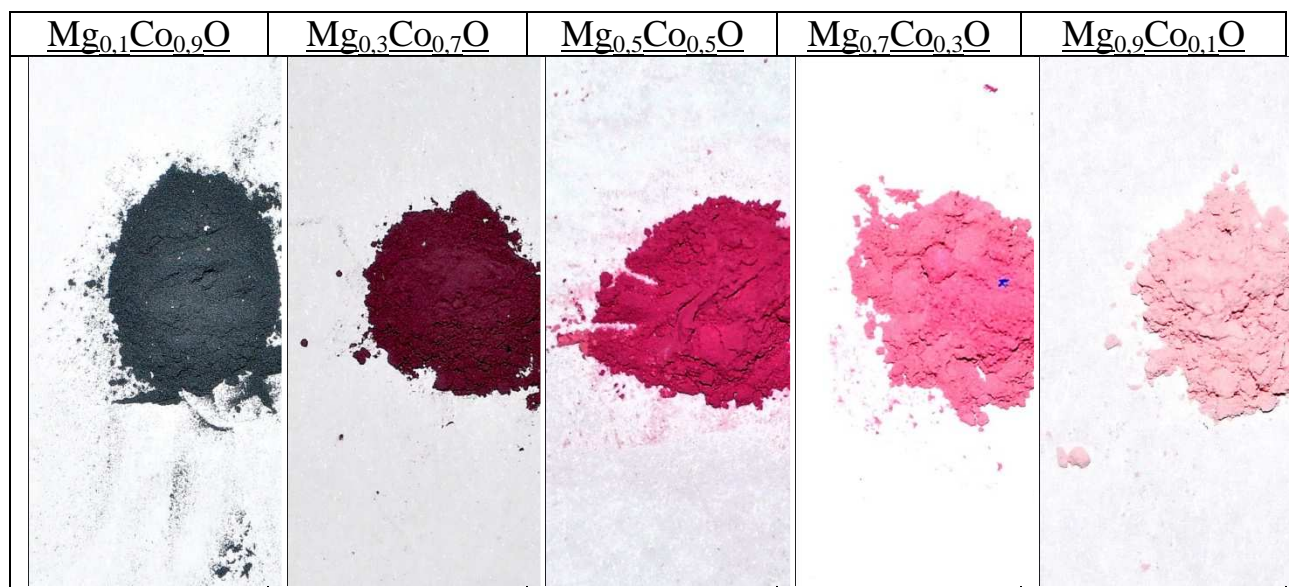
Протекали следующие реакции:



х в формуле $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
Теоретический выход шпинели после 1200°	0,7г	0,7г	0,7г	0,7г	0,7г
Расчет					
m $\text{CoC}_2\text{O}_4$	2,24г	1,75г	1,25г	0,75г	0,25г
m $\text{MgC}_2\text{O}_4$	0,28г	0,84г	1,4г	1,96г	2,52г
Практический выход шпинели после 1200°					
	89%	96%	84%	37%*	94%

\*-Тигель взорвался в муфельной печи.

### Результаты

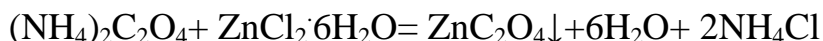


## Ринманова зелень $Zn_{1-x}Co_xO$ ( $x$ =от 0.01 до 0.07)

### Метод гомогенизации путем сплавления оксалатов Co и Zn

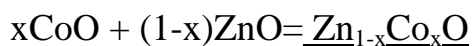
1. Синтез прекурсоров, подробно описанный выше, повторяется.(см. 2.2.1)

Реакция, соответствующая синтезу:



2. Оксалаты в необходимых пропорциях смешивались и размельчались в фарфоровой ступке. Затем их прокали на газовой горелке (цвет изменялся от грязно-розового до серому), отжигали в муфельной печи при 1200 °С.

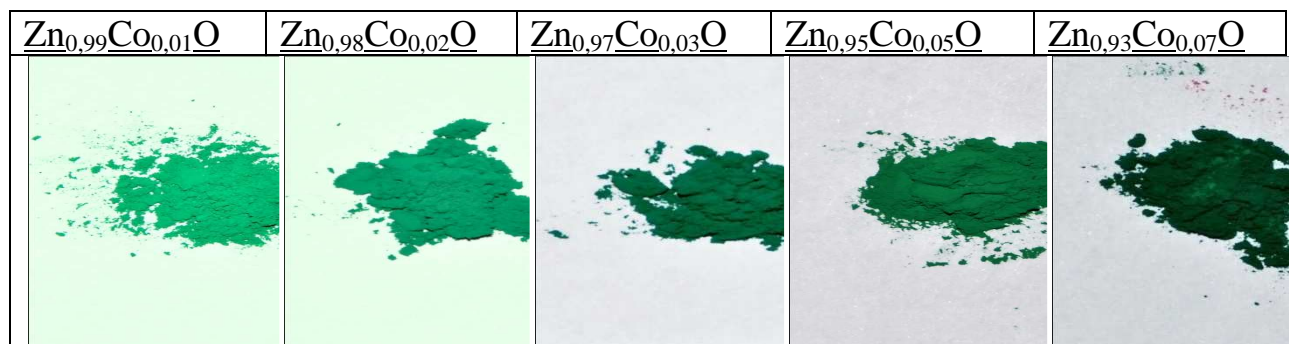
Протекали следующие реакции:



х в формуле $Zn_{1-x}Co_xO$	0,01	0,02	0,03	0,07	0,05
Теоретический выход шпинели после 1200°	0,5г	0,5г	0,5г	0,5г	1г
Расчет					
m $CoC_2O_4$	0,01г	0,02г	0,03г	0,072г	Другой способ*
m $ZnC_2O_4$	0,78г	0,77г	0,76г	0,73г	
Практический выход шпинели после 1200°					
	94%	81%	87%	81%	90%

\*- Образец при  $x=0,05$  мы синтезировали, сливая 2 горячих раствора: смеси шенитов  $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  и  $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  с раствором  $(NH_4)_2C_2O_4$ . Полученный раствор был охлажден в кристаллизаторе, при этом выпадали осадки Оксалатов. Затем осадки были отфильтрованы на пористом стеклянном фильтре, промыты спиртом от воды и высушены.

## Результаты



### Система $Zn_xMg_{0,94-x}Co_{0,06}O$





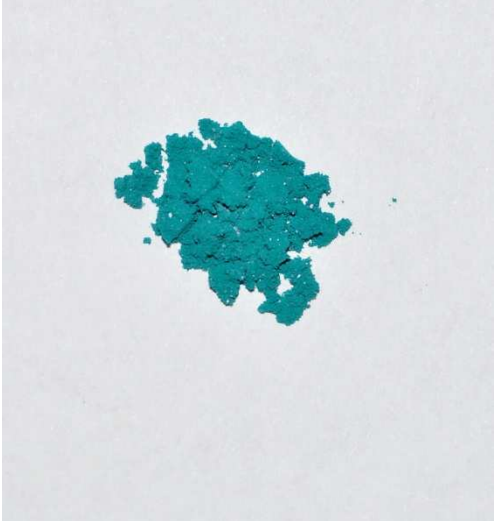
#### Метод гомогенизации путем сплавления оксалатов Co, Mg и Zn

Проделав работу с системами Co-Mg и Co-Zn, мы решили посмотреть, как себя проявит Co в системе Co-Mg-Zn. Из предыдущих опытов, мы знали, что красивые, светлые цвета Co дает, когда его немного. Так, зафиксировав молярное соотношение Co (6%) в новой системе, мы решили посмотреть как будет меняться цвет данной системы.

x в формуле $Zn_xMg_{0,94-x}Co_{0,06}O$	0,34	0,47	0,54	0,62	0,7
Теоретический выход шпинели после 1200°	1г	1г	1г	1г	1г
Расчет					
m $CoC_2O_4$	0,12г				
m $MgC_2O_4$	0,94г	0,75г	0,63г	0,5г	0,38г
m $ZnC_2O_4$	0,73г	1г	1,16г	1,33г	1,5г
Практический выход шпинели после 1200°					
	75%	50%*	87%	78%	81%

\*- рассыпали тигель.

## Результаты

$Zn_{0,34}Mg_{0,6}Co_{0,06}O$	$Zn_{0,47}Mg_{0,47}Co_{0,06}O$	$Zn_{0,54}Mg_{0,4}Co_{0,06}O$
		
$Zn_{0,62}Mg_{0,32}Co_{0,06}O$	$Zn_{0,7}Mg_{0,24}Co_{0,06}O$	
		

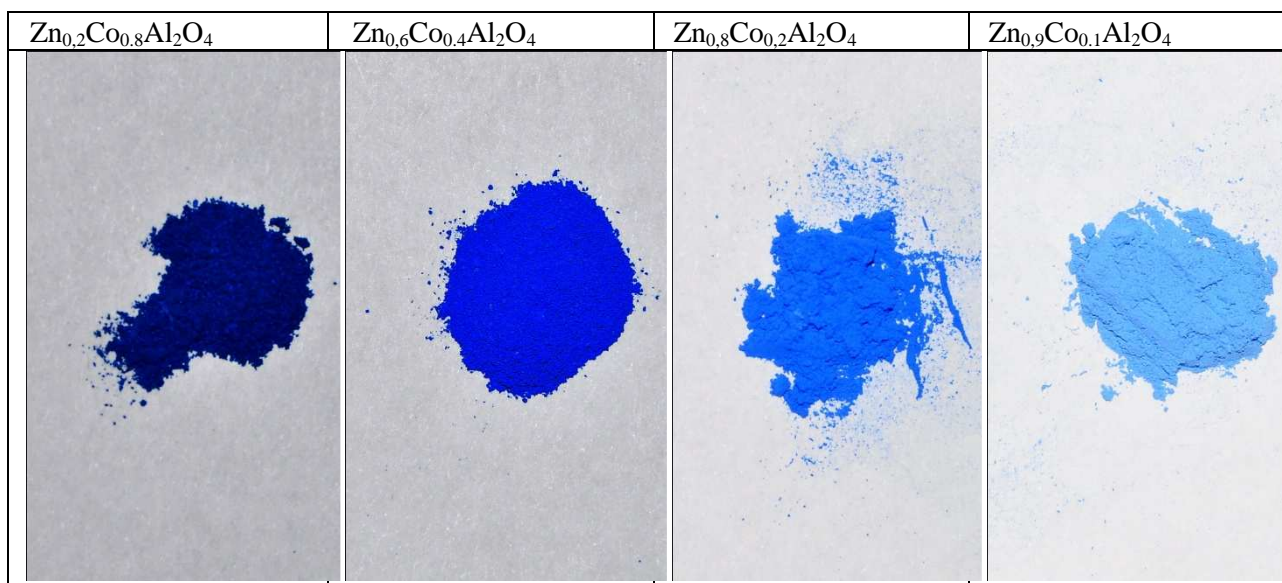
## Система $Zn_xCo_{1-x}Al_2O_4$

### Метод гомогенизации путем гидрокарбонатного соосаждения

Подробно метод синтеза описан выше (см. пункт 2.1). Только окрашивающий атом – Co.

x в формуле $Zn_xCo_{1-x}Al_2O_4$	0,2	0,6	0,8	0,9
Теоретический выход шпинели после 1200°	1г			
Расчет				
$m(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	1,26г	0,63г	0,32г	0,16г
$m(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	3,62г			
$m(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	0,32г	0,96г	1,28г	1,44г
$mNaHCO_3$	4,03г			
Практический выход шпинели после 1200°				
	74%	81%	50%	72%

### Результаты

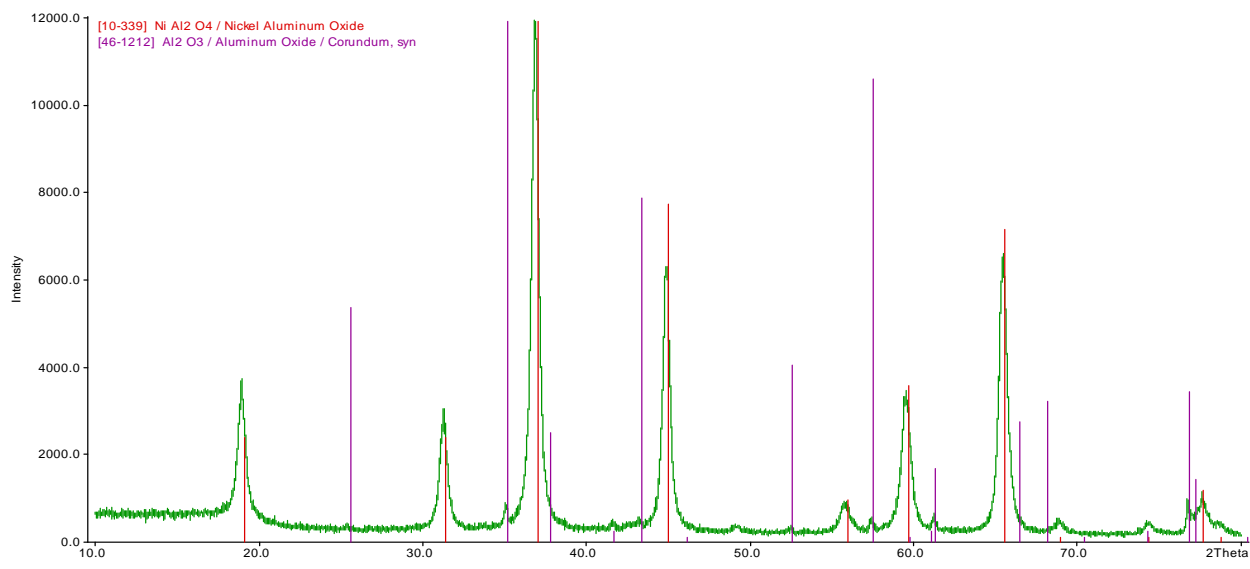




# Обработка результатов

## Рентгенофазовый анализ

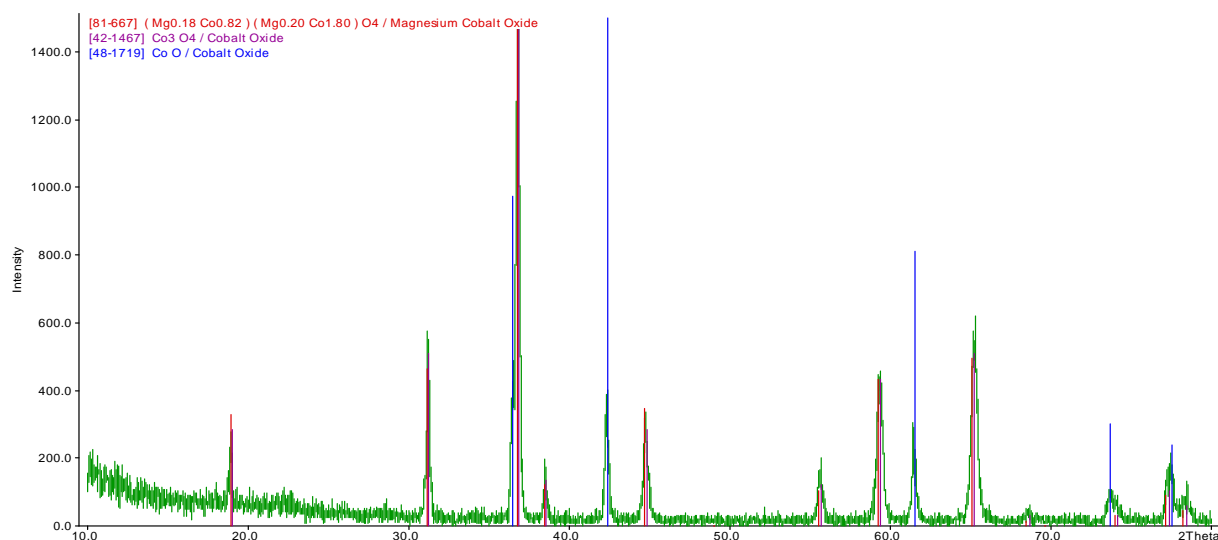
### 5.1 $Mg_{0,2}Ni_{0,8}Al_2O_4$



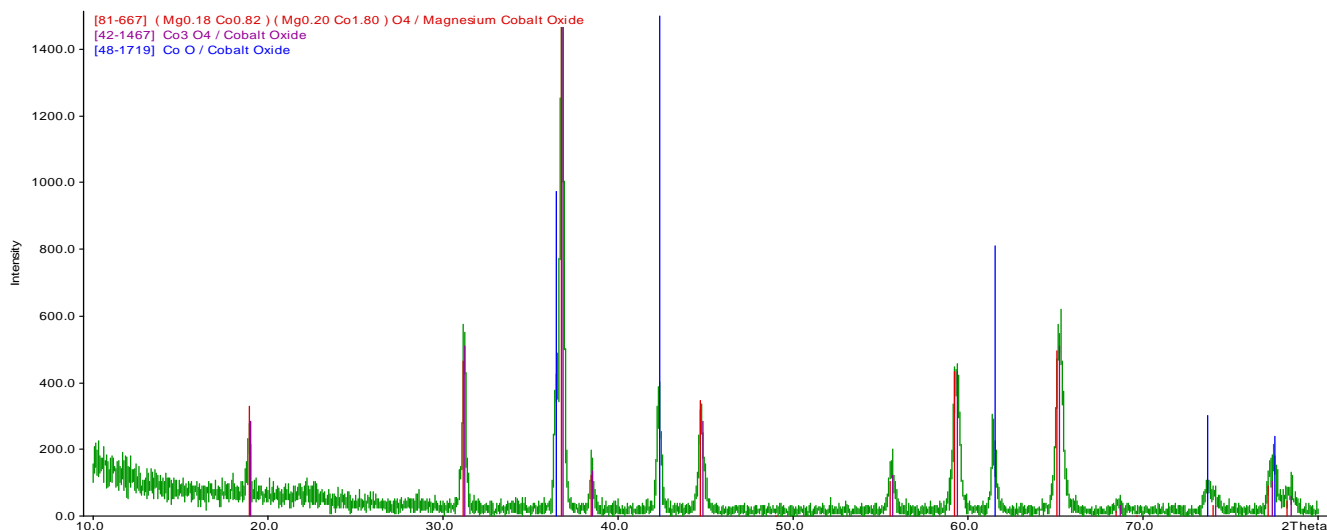
На данном РФА представлены 2 фазы: ярко видна шпинель  $Mg_{0,2}Ni_{0,8}Al_2O_4$  (красные линии). Т. к. пиков, соответствующих фазе MgO нет, следовательно, Mg весь вошел в решетку шпинели. Также присутствует остаточное количество  $Al_2O_3$ , скорее всего, взятое по ошибке немного в избытке.

Подобная картина была и на других РФА этой системы. Откуда делаем вывод, что в связи с еле ощутимой разницей в радиусах ионов ( $r(Mg^{2+}) = 0.74 \text{ \AA}$  и  $r(Ni^{2+}) = 0.78 \text{ \AA}$ ), шпинель получается при любом соотношении Ni и Mg, меняется только цвет.

### 5.2.1 $Mg_{0,8}Co_{0,2}O$ гидроккарбонатное соосаждение



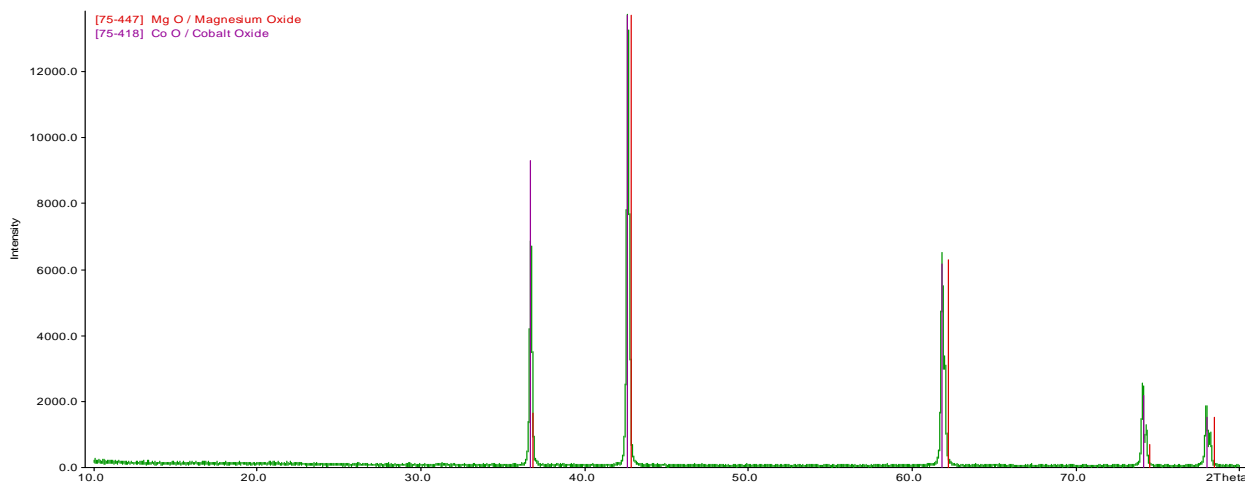
## $Mg_{0.2}Co_{0.8}O$



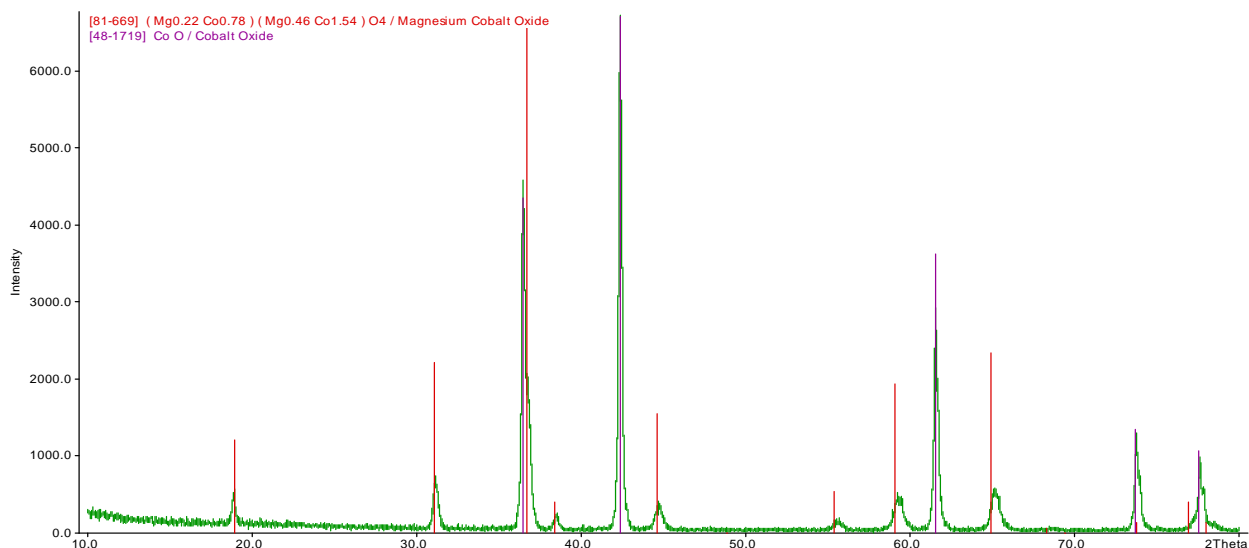
На данных РФА представлены 2 фазы: Фаза  $CoO$  и  $Co_3O_4$ , следов магния мы не обнаруживаем, из чего следует вывод, что магний встраивается в решетку смешенного оксида  $Co_3O_4$ , который имеет структуру шпинели. Так как ионные радиусы приблизительно равны ( $rMg^{2+} = 0,74\text{Å}$ ,  $rCo^{2+} = 0,77\text{Å}$ ) и магний не бывает  $3+$ , магний  $2+$  замещает  $Co^{2+}$  в тетраэдре, октаэдрические позиции занимает  $Co^{3+}$ .

Примечательно то, что  $Mg$  замещает  $Co$  и в случае избытка  $Co$ , и в случае недостатка. При таком методе синтеза получаем шпинель как при составе  $Mg80\%-Co20\%$ , так и при  $Mg20\%-Co80\%$ . Следовательно, в ходе синтеза выпадает смесь  $Co(OH)_2$  и  $Co(OH)_3$ , что и приводит к подобным продуктам.

### 5.2.2 $Mg_{0.3}Co_{0.7}O$ оксалатное соосаждение



## $Mg_{0,1}Co_{0,9}O$

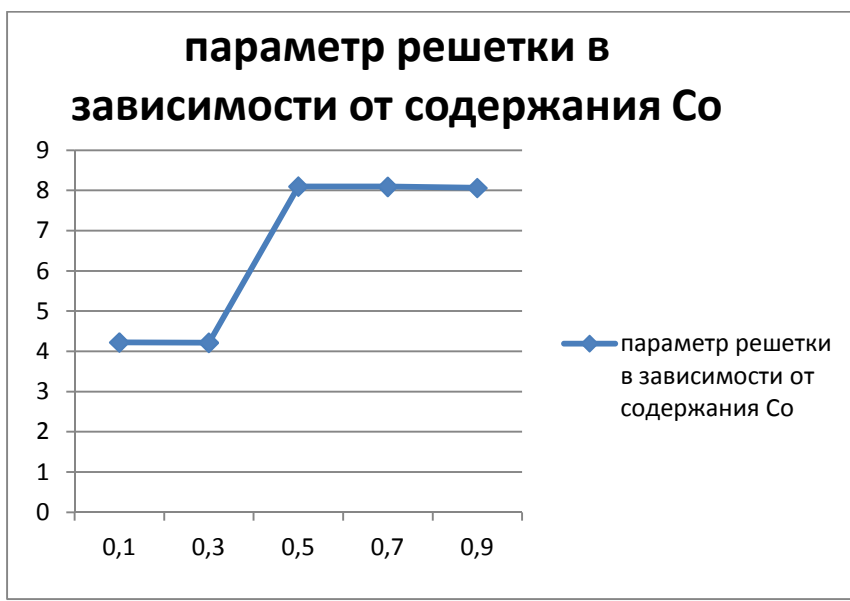


Оксалатное соосаждение дает другие результаты: получение шпинели строго зависит от взятых пропорций прекурсоров, и в большинстве случаев мы получаем твердые растворы оксидом двухвалентных металлов. Лишь при большом избытке Co (Mg10%-Co90%) повторяется картина, как при синтезе методом гидрокарбонатного соосаждения.

Твердые растворы системы  $Mg_xCo_{1-x}O$

<b>Метод</b>	<b>Плюсы</b>	<b>Минусы</b>
<i>Метод гидрокарбонатного соосаждения</i>	Подходит для получения большинства шпинелей, исключается обжиг на воздуходувной горелке	Неоднократная декантация, <u>самый ресурсо-время-затратный метод</u> , степень чистоты полученного вещества менее высокая, чем при сплавлении, так как нет возможности контролировать какой гидроксид выпал(2+или 3+)
<i>Метод оксалатного соосаждения</i>	Требует меньше всего времени, исключается обжиг на воздуходувной горелке.	Подходит только для двухзарядных ионов, вещество получается с большим количеством примесей.

## Закон Вегарда

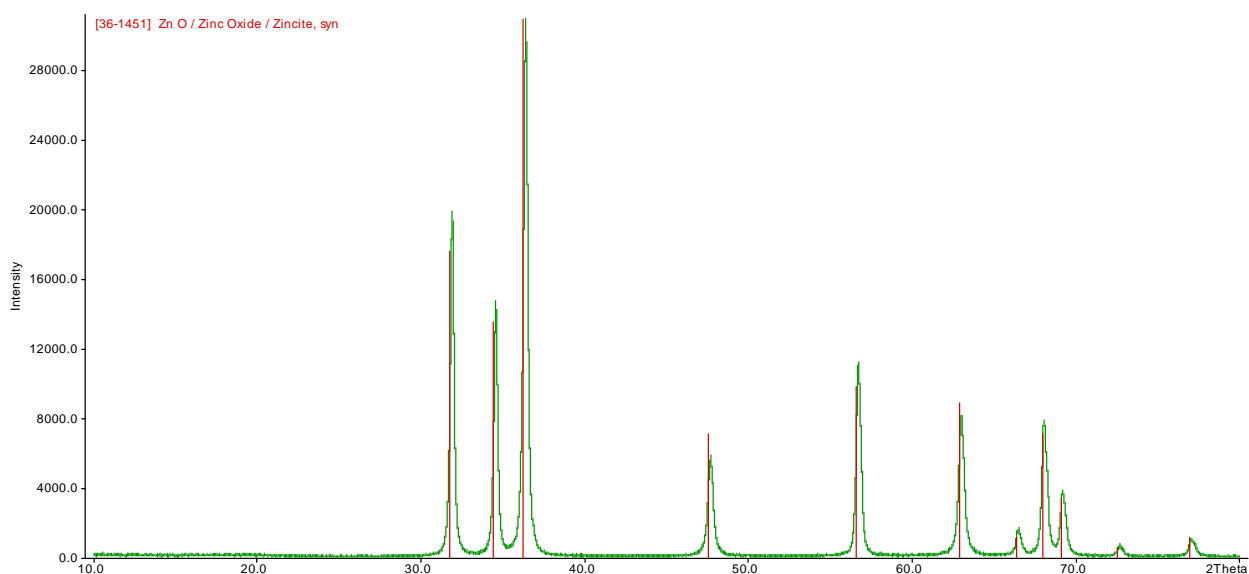


Закон Вегарда: при постоянной температуре существует линейная зависимость между параметром кристаллической ячейки твёрдого раствора материалов с одинаковой структурой решётки и процентным содержанием допированного элемента.

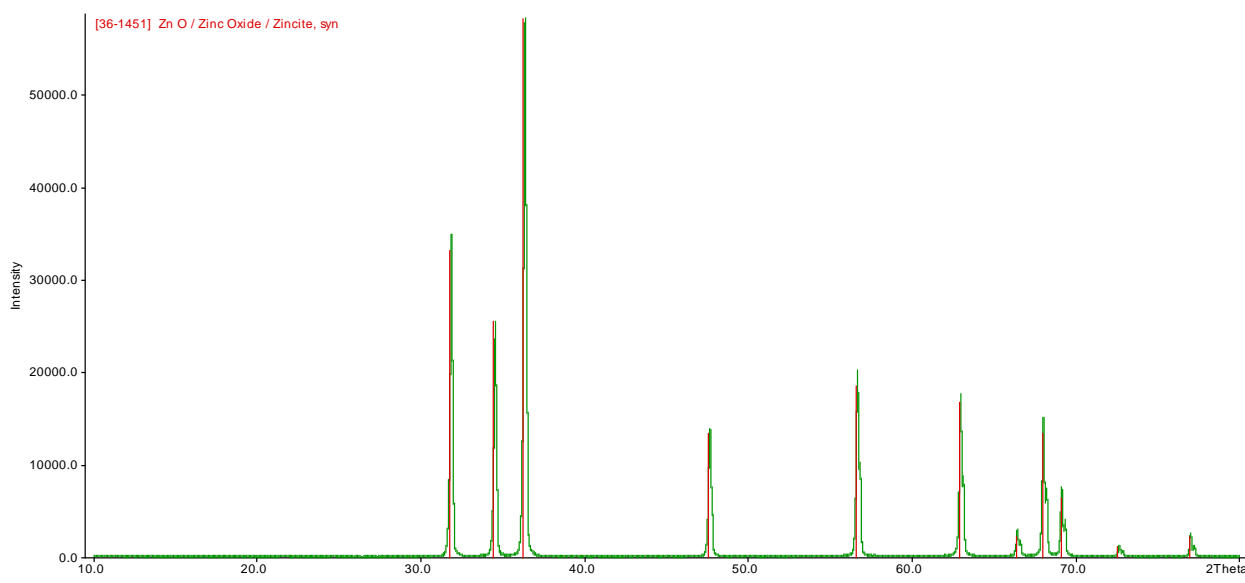
	Cell A
$Mg_{0.9}Co_{0.1}O$	4,2238
$Mg_{0.7}Co_{0.3}O$	4,21821
$Mg_{0.5}Co_{0.5}O$	8,1
$Mg_{0.3}Co_{0.7}O$	8,095
$Mg_{0.1}Co_{0.9}O$	8.065

Линейную зависимость можно проследить в ряду Co50%-Co70%-Co90%/  
 В данном случае параметры ячейки должны увеличиваться, когда Co встраивается в решетку Mg, и уменьшаться, когда Mg замещает Co (это связано с разностью в ионных радиусах)

### 5.2. Ринманова зелень $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 900°C

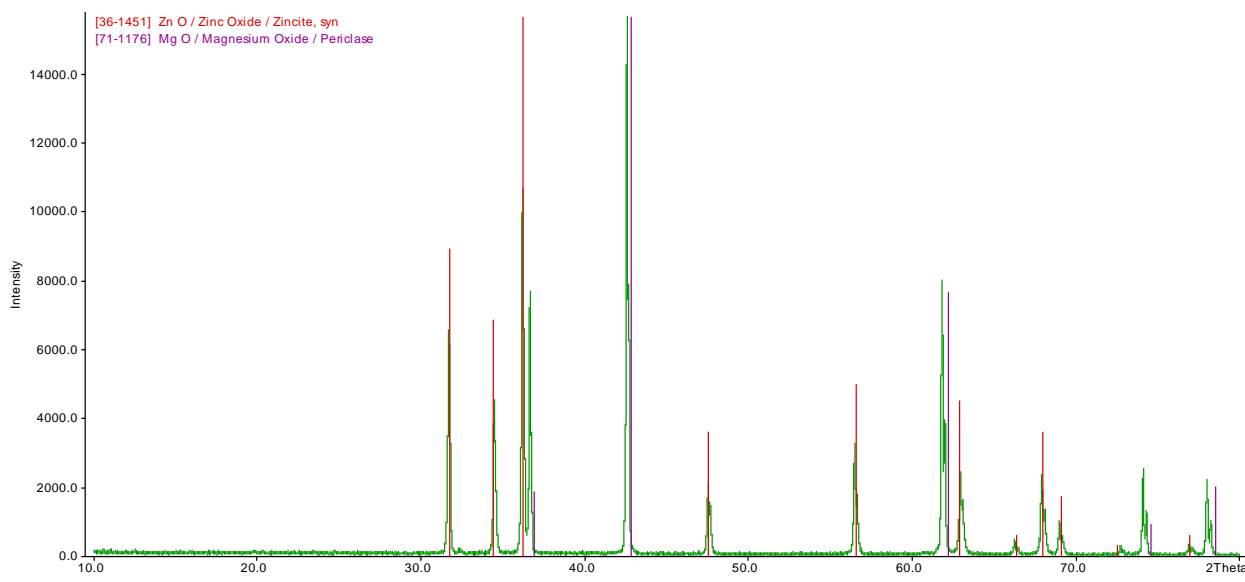


## $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 1200°C



Приводим два РФА одно и того состава ринмановой зелени, обожженной при разных температурах. Чем выше температура обжига, тем уже пики, т. е. твердый раствор получается более гомогенизированный: Со встраивается в решетку ZnO более равномерно и количество примесей уменьшается. Вывод: чем выше температура обжига, тем соединение качественней.

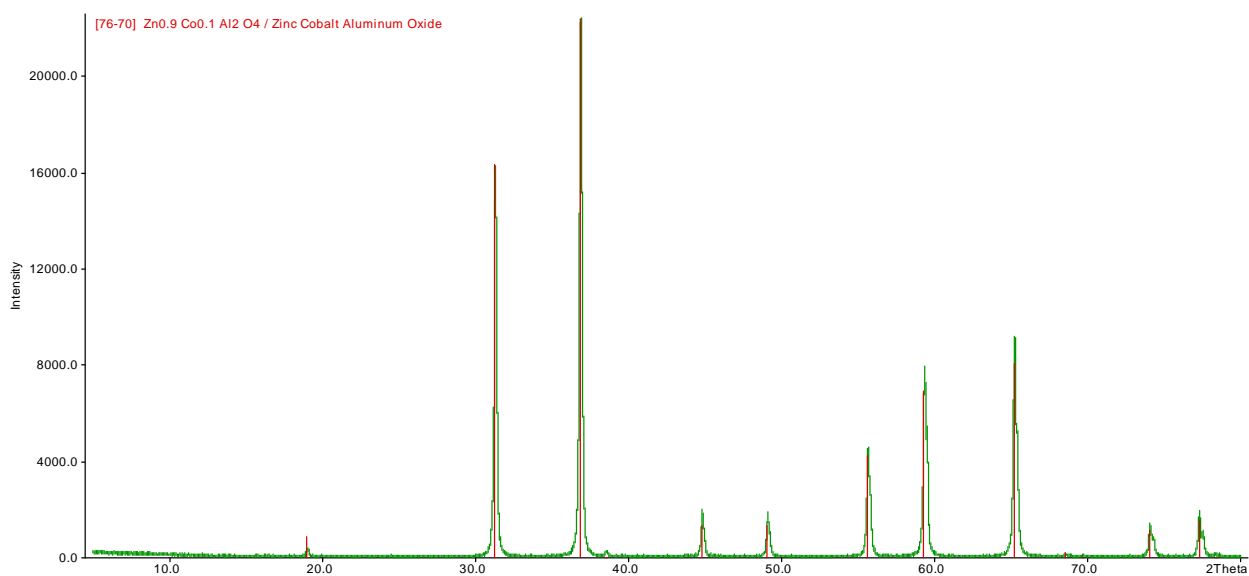
## 5.4 $Zn_{0,47}Mg_{0,47}Co_{0,06}O$



Целью синтеза данной системы было выяснение зависимости цвета от содержания Mg. Мы фиксировали содержание Co 6%, т к ранее полученные образцы твердых растворов отдельно Co-Zn и Co-Mg, давали наиболее красивый цвет при подобных содержаниях Co.

Как видно из РФА мы получили 2 фазы твердых растворов Co в Zn и Mg. Никакого соединения не образовалось.

## 5.5 $Zn_{0,9}Co_{0,1}Al_2O_4$



Серию шпинелей  $Zn_xCo_{1-x}Al_2O_4$  мы получили разных оттенков цветов: от темно-синего до голубого, в зависимости от количества Co. Изменение цвета объясняется замещением цинка кобальтом(2+) в тетраэдр.

### Выводы:

- 1. Цвет полученных соединений тем насыщеннее, чем больше концентрация допируемого d-элемента.**
- 2. Синтез методом сплавления позволяет получить требуемое вещество, но оно содержит много примесей.**
- 3. Синтез методом гидрокарбонатного соосаждения удобен только для металлов, у которых есть одна характерная степень окисления, так как могут получиться нерастворимые основания с разными катионами:  $3+$  и  $2+$ .**
- 4. Синтез шпинелей с замещением  $Me^{2+}$  в тетраэдр, у которых есть еще и стабильный ион  $Me^{3+}$ , лучше проводить оксалатным методом, чтобы исключить вероятность образования форм  $Me^{3+}$ . Иначе  $Me^{3+}$  заместится в октаэдрические позиции, следовательно, будет сложно получать продукты с контролируемой структурой.**
- 5. При исследовании системы  $Mg_{1-x}Co_xO$  мы выяснили:**
  - Для получения растворов  $Mg^{2+}-Co^{2+}$  следует использовать метод оксалатного соосаждения, а не гидрокарбонатное.
  - Для получения шпинели  $Co_3O_4$  с замещением Mg лучше подойдет гидрокарбонатное соосаждение.
  - Закон Вегарда для растворов  $Mg^{2+}-Co^{2+}$  выполняется.
  - Цвет вещества зависит напрямую от метода синтеза: розовый - растворы  $Mg^{2+}-Co^{2+}$ , черный - шпинели  $Co_3O_4$  с замещением Mg.

### ***Пожелания и предложения:***

Нам кажется, что можно продолжить исследовать систему Mg-Co: попробовать метод сплавления, найти более совершенные методы и условия синтеза, чтобы получить фазу  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ .

### ***Благодарности***

*Выражаем благодарность нашим преподавателям Жирову Александру Ивановичу, Гаршеву Алексею Викторовичу, Брылеву Олегу Александровичу, Григорьевой Анастасии Вадимовне, а также всем сотрудникам практикума, которые оказывали нам помощь и давали ценные советы в ходе работы. Отдельная благодарность Дорофееву Сергею Геннадьевичу за обжиг наших образцов в печи.*



### Список использованной литературы:

- Справочник химика под ред. Б.П.Никольского, т.3 – М.; Издательство химической литературы, 1952.
- Общая и неорганическая химия, Н.С.Ахметов – М.; Издательство «Высшая школа», 2003.
- Химия твердого тела, А.Вест – М.; Издательство «Мир», 1988
- Неорганическая химия, Хьюи Дж. – М.; Издательство «Химия», 1987
- Практикум по неорганической химии: Учеб. пособие (под ред. В.П. Зломанова). Изд-во МГУ, 1994
- Справочник по растворимости. М.-Л.: изд-во АН СССР, 1962
- Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Л.: Наука, 1985, вып. 1, ч. 1
- Барсанов Г.П., 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, с. 43-45
- Буканов В.В. и др. Окраска ювелирных шпинелей из месторождения Кухилал. - Зап. ВМО, 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, с. 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. - Зап.РМО, 2003, №4. 123, с. 76-81
- Практикум по неорганической химии: Учеб. Пособие для студ. высш. учеб. заведений/В.А.Алешин, К.М.Дунаева, А.И.Жиров др.; Под ред. Ю.Д.Третьякова – М.: Издательский центр «Академия», 2004.
- Ферсман А.Е. Очерки по истории камня, т.1(1954) и т.2 (1961) //М, изд. АН СССР