

Отчёт по десятинедельному практикуму
**Синтез и исследование шпинелей состава $\text{Zn}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$
и ринмановой зелени $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$**

Выполнили студентки I курса:

Перанидзе Кристина
Хазова Кристина

Научные руководители:

Жиров А. И.
Брылёв О. А.
Трусов Л. А.
Григорьева А. В.

Москва, 2015 год

Содержание:

1. Введение	
2. Литературный обзор	4
3. Цели работы	7
4. Экспериментальная часть	8
4.1 Синтез прекурсоров	8
4.2 Синтез шпинелей вида $\text{Zn}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$	11
4.3 Синтез ринмановой зелени	14
5. Обработка результатов	16
6. Выводы	25
7. Благодарности	26
8. Список литературы	27

Шпинель известна людям с глубокой древности. Этот минерал высоко ценился из-за своей красоты и прочности, его зачастую путали с такими драгоценными камнями, как рубины. Слово «шпинель» заимствовано у греков и переводится как «искра» (скорее всего по причине красного цвета природного минерала). Есть вероятность заимствования слова из латинского языка, так как по-латыни *spina* обозначает «шип». Такая версия связана с ромбической формой кристаллов, имеющих острые концы.

Другие названия шпинели: *цейлонит, пикотит, рубицелл, благородная шпинель, лал*.

Красный является ведущим оттенком шпинели, но чаще встречаются камни с неоднородным окрасом. Так, различают фиолетово-красные, оранжево-красные и розово-красные шпинели. Менее распространены шпинели других оттенков: желтого, голубого, зеленого и черного.

Как самостоятельный минерал шпинель стали классифицировать около 150 лет назад. До этого времени ее относили к рубинам. По преданию, именно лал первоначально украшал шапку Мономаха. В коллекции Российского Алмазного фонда, прославленного среди исторических музеев мира, немалую роль играет лал темно-красного цвета, который в 1762 году был украшением венца императрицы Екатерины II. В последние годы возросший уровень диагностических методов позволил установить, что знаменитые самоцветы в сокровищнице Англии «Рубин Тимура» (361 карат) и «Рубин принца Черного» (170 карат) являются шпинелями.



Плеонаст (Железистая шпинель)
 $(Mg, Fe)(Al, Fe)O_4$



Основные месторождения: остров Шри-Ланка, Афганистан, Индия, Таиланд. Единственное в стране месторождение шпинели находится на юго-западе Памира. Встречается шпинель и на Южном Урале (кристаллы изумрудно-зеленого цвета), а также в районе озера Байкал (си-кристаллы).

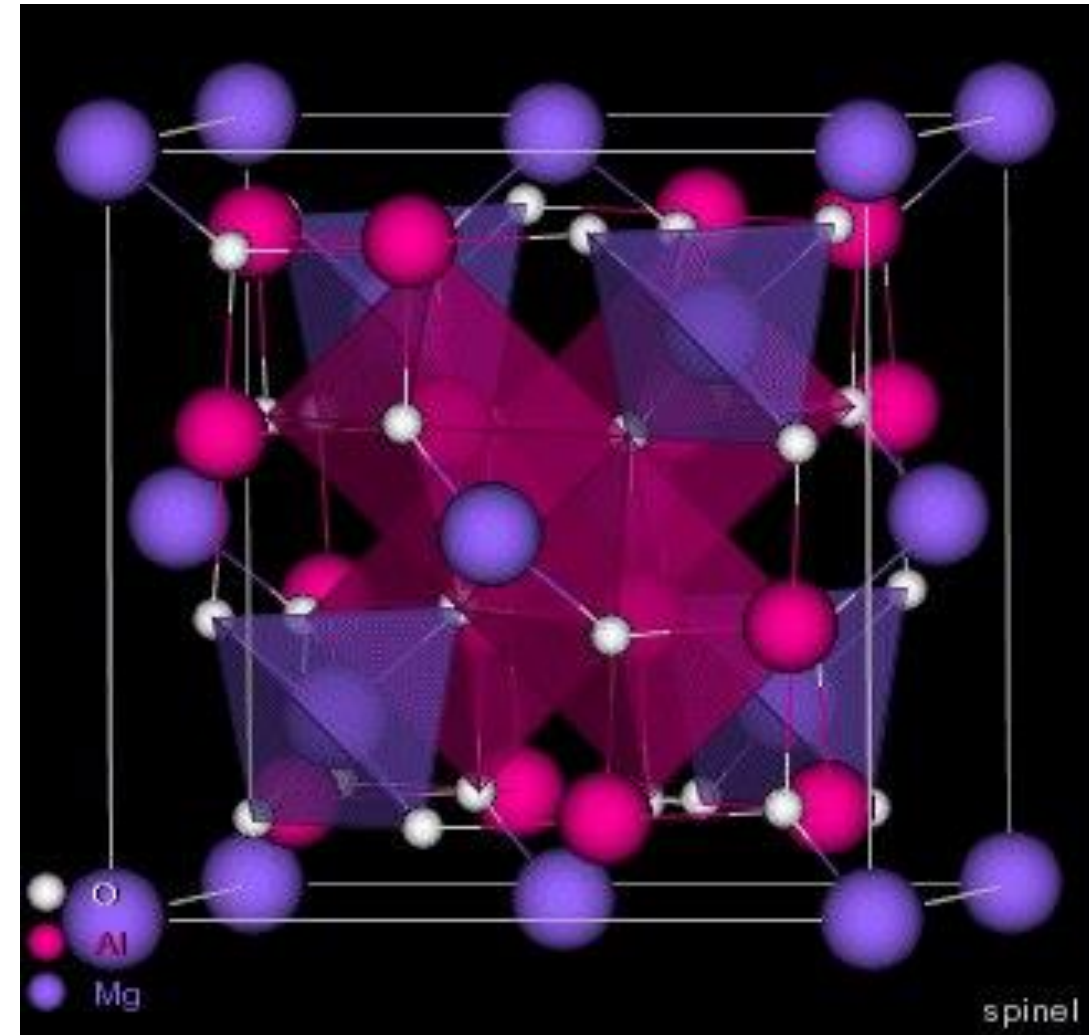
Литературный обзор

Шпинели – класс соединений сложных оксидов с общей формулой AB_2O_4 или $A(B)O_4$, где А – Mg, Zn, Fe^{2+} , Co, Ni и т. д.; В – Al, Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} и т. д. Они представляют собой системы твёрдых растворов с широко развитым изоморфизмом катионов А и В.

Структура: кристалл нормальной шпинели имеет ГЦК-решетку, в узлах которой расположены 32 аниона кислорода, образующих трёхслойную кубическую ПШУ с 64 тетраэдрическими пустотами (катионами А занято 8) и 32 октаэдрическими пустотами (катионами В занято 16). То есть, на элементарную ячейку приходится 8 формульных единиц. Каждый анион окружен одним А- и тремя В-катионами.

По характеру распределения катионов в тетраэдрических и октаэдрических позициях выделяют шпинели:

- **нормальные** $MgAl_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ (8 тетраэдров занято катионами A^{2+} , 16 октаэдров – катионами B^{3+});
- **обращенные** $MgFe_2O_4$, Fe_2TiO_4 (8 тетраэдров занято катионами B^{3+} , 16 октаэдров – 8 B^{3+} и 8 A^{2+} . Катионы B^{3+} и A^{2+} в октаэдрических пустотах могут распределяться как статистически, так и упорядоченно);
- **промежуточные** шпинели



Spinel Structure, VRML Structure Type gallery
created by © S.Weber, 2001

Разновидности

1. **Алюмошпинели** шпинель MgAl_2O_4 ,
герцинит FeAl_2O_4



MgAl_2O_4

2. **Ферришпинели** яковсит MnFe_2O_4 ,
франклинит ZnFe_2O_4



MnFe_2O_4

3. **Хромшпинелиды** хромит FeCr_2O_4 ,
магнезиохромит MgCr_2O_4

4. **Титаношпинели** ульвешпинель Fe_2TiO_4

5. **Ванадиошпинели** кульсонит FeV_2O_4



FeAl_2O_4

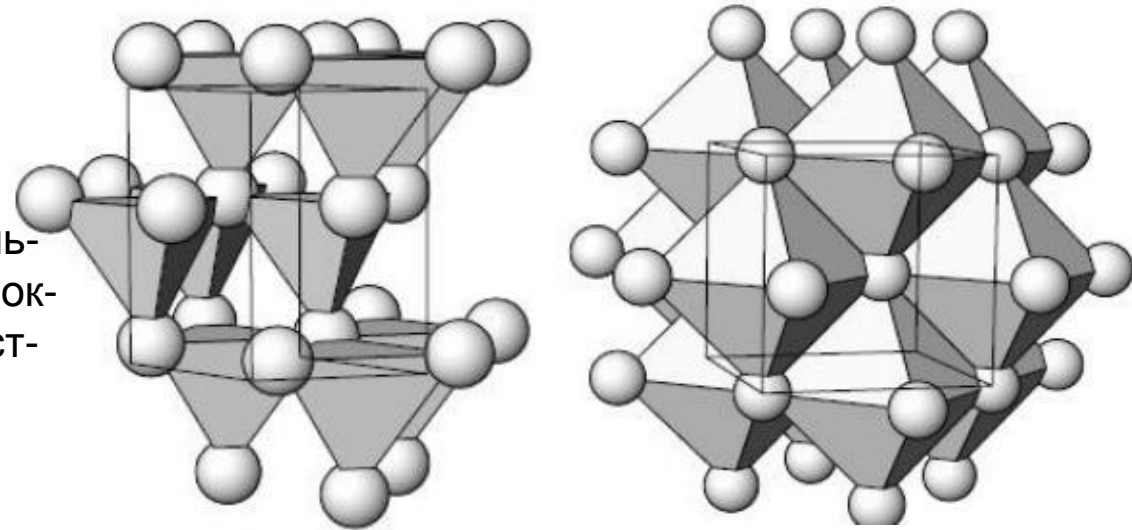
Свойства, обусловленные особенностью структуры:

- высокая твёрдость (5-8 по шкале Мооса)
- отсутствие спайности
- химическая и термическая стойкость соединений
- оптическая изотропия

Шпинели – основные носители магнитных свойств горных пород. Твёрдость, параметр элементарной ячейки, магнитные и электрические свойства зависят от состава и характера распределения катионов. Для всех шпинелей характерны высокотемпературные условия образования, устойчивы к выветриванию и сохраняются в россыпях.

Ринманова зелень

Ринманова зелень представляет собой твёрдый раствор оксида кобальта CoO в оксиде цинка ZnO с общей формулой $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$. Твёрдые растворы с молярным содержанием кобальта 1-15% имеют зеленый цвет. При значениях x , близким к 1, окраска становится розовой, структура представляет собой раствор оксида цинка в оксиде кобальта.



Кристаллические структуры ZnO и CoO

Цели работы

1. Получить новые знания и освоить навыки работы в лаборатории.
2. Синтезировать шпинели общего состава $\text{Zn}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ и ринманову зелень различными методами, пронаблюдать за изменением окраски соединения в зависимости от концентрации хромофора.
3. Исследовать полученные соединения методом РФА и спектроскопии, определить параметры кристаллической решетки, в процессе получая навыки работы в WinXPOW, Jana и Origin.
4. Сделать выводы о замещении атомов Al^{3+} на атомы хромофора Cr^{3+} , проиллюстрировать закон Вегарда.
5. Подвести итоги работы.

Синтез прекурсоров

Синтез цинкаммонийного шенита $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Были приготовлены насыщенные растворы $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при 80°C , затем горячий раствор сульфата цинка был прилит к раствору сульфата аммония. Получившуюся смесь быстро перемешали стеклянной палочкой, касаясь дна сосуда для создания центров кристаллизации, и поставили в кристаллизатор, заполненный холодной водой. Так как растворимость шенита меньше, чем растворимость исходных сульфатов, при охлаждении выпал осадок $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Осадок был отфильтрован на водоструйном насосе и высушен в течение нескольких дней. В результате был получен кристаллический порошок белого цвета.

Расчеты по уравнению реакции: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

	$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
м, г	20	14,3	6,58
M, г/моль	401	287	132
v, моль	0,05	0,05	0,05
s, г/100 г H_2O при 80°C	-	120 (перерасчет)	94,1

При 80°C : $94,1 \text{ г } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 100 \text{ г } \text{H}_2\text{O}$
 $6,58 \text{ г } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - x \text{ г } \text{H}_2\text{O}$;
 $V(\text{H}_2\text{O})=7 \text{ мл}$

$120 \text{ г } \text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 100 \text{ г } \text{H}_2\text{O}$
 $14,3 \text{ г } \text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - x \text{ г } \text{H}_2\text{O}$;
 $V(\text{H}_2\text{O})=11,9 \text{ мл}$



Было получено 13,73 г шенита. Таким образом, выход продукта $\eta = m_{\text{прак}}/m_{\text{теор}} = 13,73 \text{ г}/20 \text{ г} = 0,6865$ (68,65%).

Синтез хромаммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Для синтеза хромаммонийных квасцов нам понадобились: $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 (конц.), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Перетертый порошок $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ был растворен в стакане с дистиллированной водой при комнатной температуре. Затем под тягой к смеси добавлялся концентрированный раствор серной кислоты, взятый с 50% избытком, при этом наблюдалось изменение оттенка раствора на оранжево-красный. Раствор ставился в кристаллизатор (реакция сильно экзотермична), и к нему по каплям добавлялся этиловый спирт в 100% избытке при температуре, не превышающей 40°C (при перегреве образуются ионы $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)]^+$). В ходе реакции наблюдалось выделение газа и запаха уксусного альдегида, окраска раствора изменилась на темно-фиолетовую. Через некоторое время наблюдали выпадение кристаллов хромаммонийных квасцов. Осадок был отфильтрован на водоструйном насосе, промыт водой и спиртом и высушен.

Расчеты по уравнению реакции: $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 4\text{H}_2\text{SO}_4 + 17\text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 3\text{CH}_3\text{COH}$

	$\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	H_2SO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
m, г	20	-	-	5,29
M, г/моль	478	46	98	252
ν , моль	0,042	0,063	0,084	0,021
s, г/100 г H_2O при 20°C	-	-	-	35,8

$\rho(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=0,8$ г/мл;

$\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1,8$ г/мл;

$V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=3,61$ мл;

$V(\text{H}_2\text{SO}_4)=4,57$ мл

$$\frac{35,8 \text{ г}}{100 \text{ г}} = \frac{5,29 \text{ г}}{x \text{ г}}, \quad x=14,78 \text{ г}$$

$V(\text{H}_2\text{O})=14,78$ мл (для растворения $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

Было получено 14,28 г квасцов. Таким образом, выход продукта реакции составил 71,4%.

Алюмоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ были взяты из запасов практикума.



Раствор после добавления спирта



Хроаммонийные квасцы

Синтез шпинелей вида $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$

Шпинели были синтезированы двумя способами – спеканием и соосаждением с $NaHCO_3$

Таблица расчетов (расчеты проводились на 0,4 г конечного продукта)

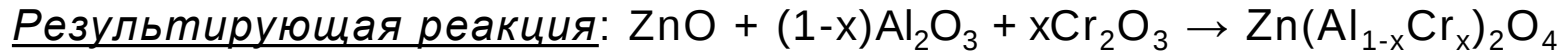
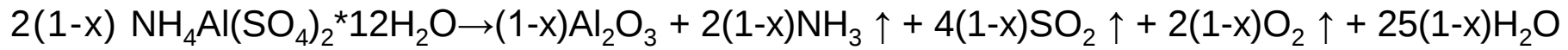
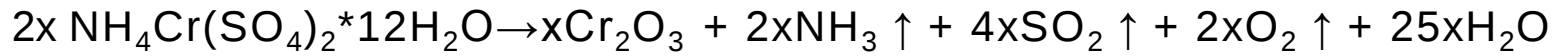
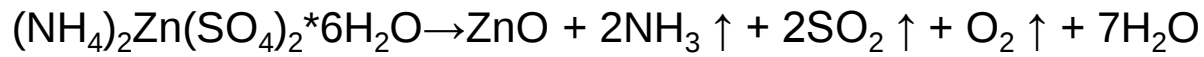
Состав шпинели	Метод синтеза	$m((NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)$	$m(NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O)$	$m(NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O)$	$m(NaHCO_3)$
$Zn(Al_{0,9}Cr_{0,1})_2O_4$	Спекание	1,04	0,23	2,13	-
$Zn(Al_{0,8}Cr_{0,2})_2O_4$	Спекание	0,8	1,4	0,37	-
$Zn(Al_{0,5}Cr_{0,5})_2O_4$	Спекание	0,81	0,91	0,94	-
$Zn(Al_{0,4}Cr_{0,6})_2O_4$	Спекание	0,92	1,32	0,82	-
$Zn(Al_{0,2}Cr_{0,8})_2O_4$	Спекание	0,8	0,37	1,52	-
$Zn(Al_{0,7}Cr_{0,3})_2O_4$	Соосаждение	0,8	0,55	1,27	1,56
$Zn(Al_{0,4}Cr_{0,6})_2O_4$	Соосаждение	0,82	0,57	0,36	1,35
$Zn(Al_{0,1}Cr_{0,9})_2O_4$	Соосаждение	0,78	0,79	0,09	1,21

1) Метод спекания

Метод синтеза заключается в том, что взятые в качестве реагентов прекурсоры при нагревании должны разлагаться до оксидов. Рассчитанные количества прекурсоров были смешаны и тщательно перетерты в ступке для достижения лучшей гомогенизации смеси. После этого смесь в фарфоровом тигле прокаливалась на газовой горелке до прекращения выделения газов: SO_2 , NH_3 , O_2 . Так как прокаливание происходило в собственной кристаллизационной воде, то на поверхности расплава образовывался пузырь. Для равномерного прокаливания тигли периодически снимали с огня, смесь перетирали и прокаливали снова. Наблюдалось изменение цвета на тёмно-зеленый, затем оттенок становился светлее.

Далее смесь пересыпали в алундовый тигель и прокаливали на воздуходувной горелке, при этом наблюдалось остаточное разложение сульфатов. Прокаливание длилось до прекращения выделения газов. После прокаливания на воздуходувной горелке смесь снова перетиралась и отжигалась в печи при $900^\circ C$, далее $1200^\circ C$.

Происходило разложение прекурсоров до оксидов:

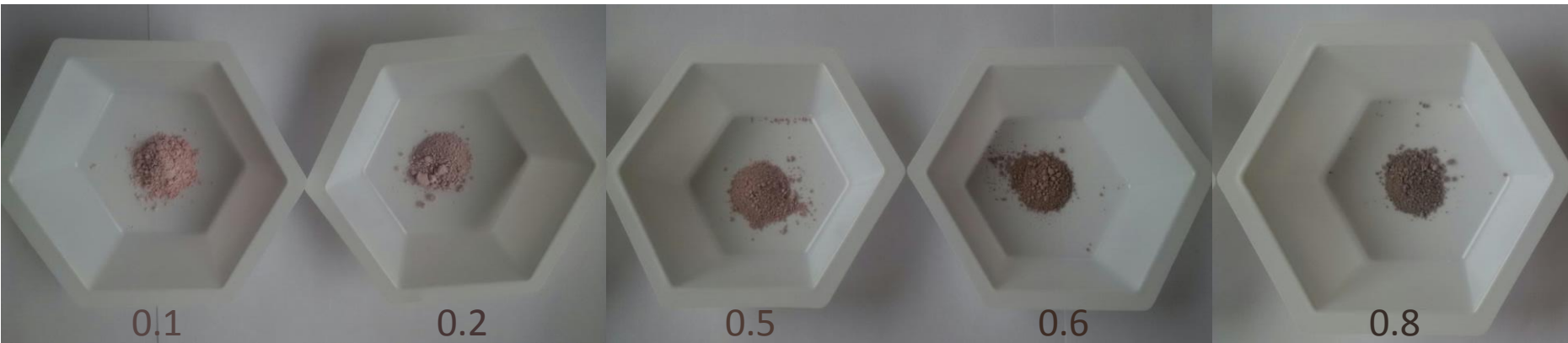


После газовой горелки



Перед отжигом в печи

С
И
Н
Т
Е
З



0.1

0.2

0.5

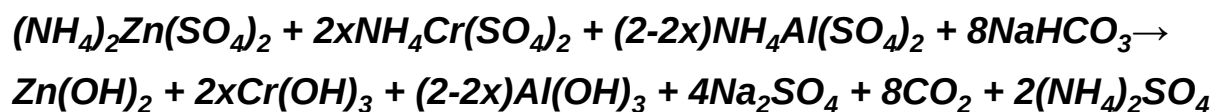
0.6

0.8

Р
Е
З
У
Л
Ь
Т
А
Т
Ы

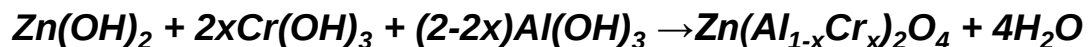
2) Метод гидрокарбонатного соосаждения

Смесь прекурсоров в рассчитанном количестве и 20% избытка NaHCO_3 засыпалась маленькими порциями в 800 мл горячей воды при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Измерялась pH среды – щелочная (после растворения происходит взаимно усиливающийся гидролиз). Растворение сопровождалось обильным выделением газов и паров. Наблюдалось выделение осадка различных нерастворимых гидроксидов металлов.

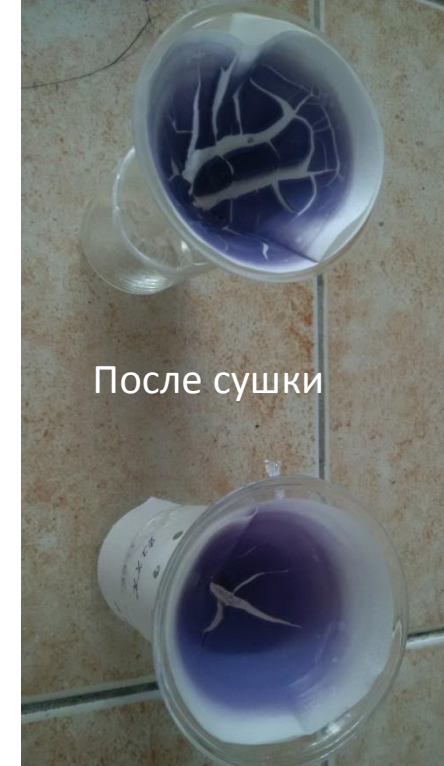


Несколько раз раствор отстаивали и охлаждали, верхний слой сливали и проводили промывание большим количеством горячей дистиллированной воды с целью удаления SO_4^{2-} и CO_3^{2-} . После каждого отстаивания и охлаждения раствора бралась проба. В пробирке проводили качественную реакцию на наличие SO_4^{2-} и CO_3^{2-} с BaCl_2 . Раствор промывали до тех пор, пока в пробирке не перестал выделяться белый осадок.

Далее раствор фильтровали на бумажном фильтре; оставшийся на фильтровальной бумаге осадок высушивали в сушильном шкафу, перетирали и прокаливали на газовой горелке. Затем ставили в печь на отжиг при 900°C , 1200°C .



После растворения прекурсоров



После сушки



Шпинель после обжига

Синтез ринмановой зелени

Синтез ринмановой зелени ($Zn_{1-x}Co_xO$) был проведен методом оксалатного соосаждения

Используемые прекурсоры: цинкаммонийный шенит $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, кобальтаммонийный шенит $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, оксалат аммония $(NH_4)_2C_2O_4$ – были взяты из запасов практикума.

Таблица расчетов (расчет на 0,5 г конечного продукта)

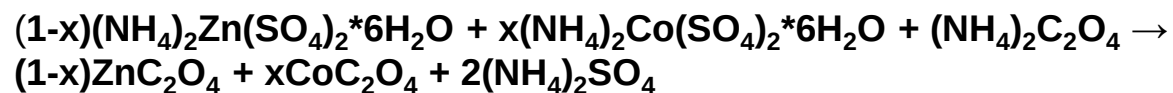
	$(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$(NH_4)_2C_2O_4$	$m_{\text{прак}}$
$Zn_{0,99}Co_{0,01}O$	2,44	0,03	0,95	0,38
$Zn_{0,97}Co_{0,03}O$	2,41	0,06	0,95	0,44
$Zn_{0,95}Co_{0,05}O$	2,3	0,12	0,95	0,40
$Zn_{0,93}Co_{0,07}O$	2,26	0,16	0,95	0,45



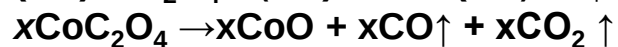
оксалаты цинка и кобальта

Метод оксалатного соосаждения

Были приготовлены растворы шенитов и оксалата аммония при высокой температуре. Затем растворы двойных солей при постоянном перемешивании приливали к раствору $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, при этом наблюдалось выпадение осадка (оксалаты цинка и кобальта) бледно-розового цвета. После остывания раствора осадок отфильтровали на водоструйном насосе, промыли этиловым спиртом и высушили. Смесь прокаливали на горелке, наблюдали выделение газов CO и CO_2 и изменение цвета на зеленый. Далее вещества отжигались в печи при 900°C , 1200°C . Происходило образование сложного оксида состава $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$.



Разложение оксалатов:



Анализ полученных результатов.

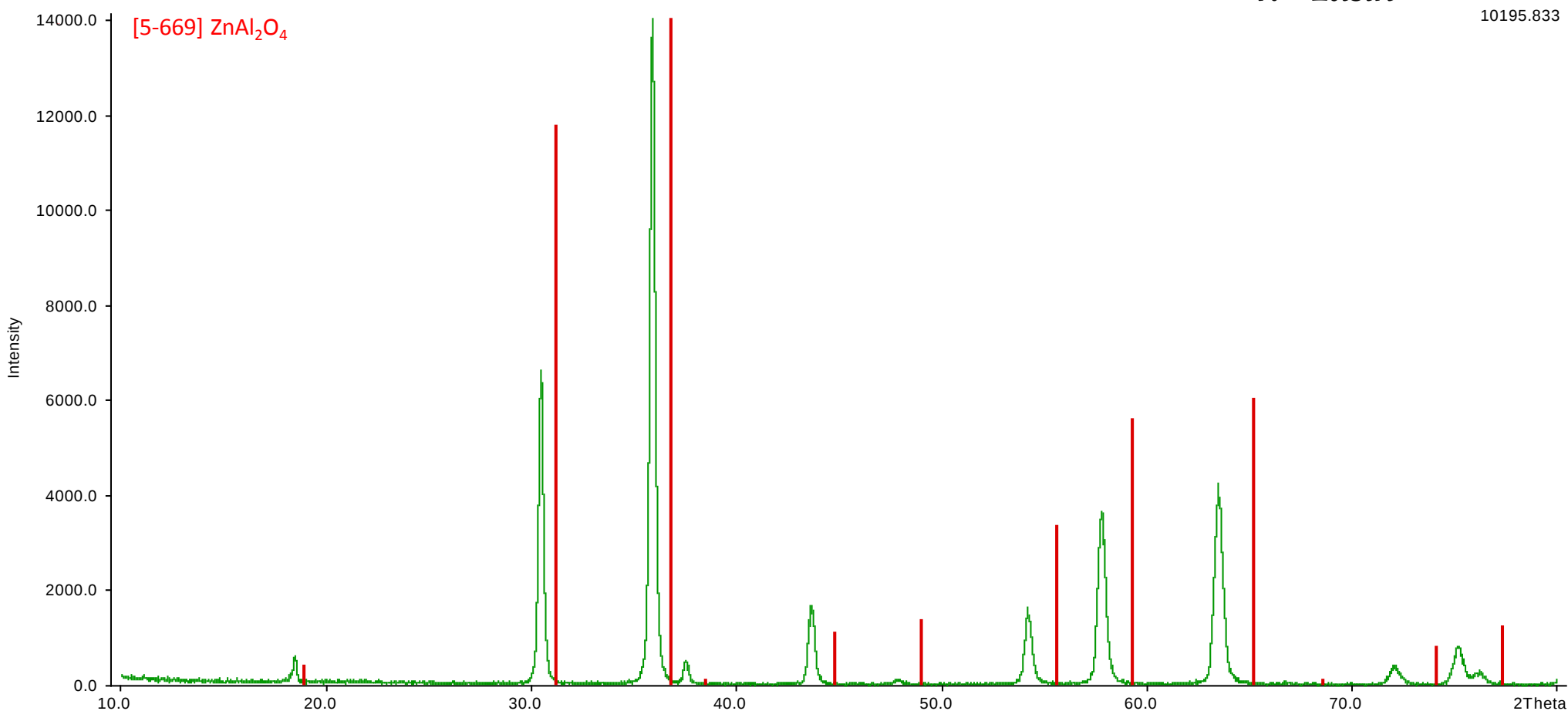
◇ Определение элементного состава.

Все образцы были отданы на РФА. С помощью программы **WinXPOW** обработаны полученные данные и определён элементный состав наших шпинелей.

- Данные РФА для образца $\text{Zn}(\text{Al}_{0.2}\text{Cr}_{0.8})_2\text{O}_4^*$

Образец является однофазным, так как каждому его пику соответствует пик эталонной шпинели.

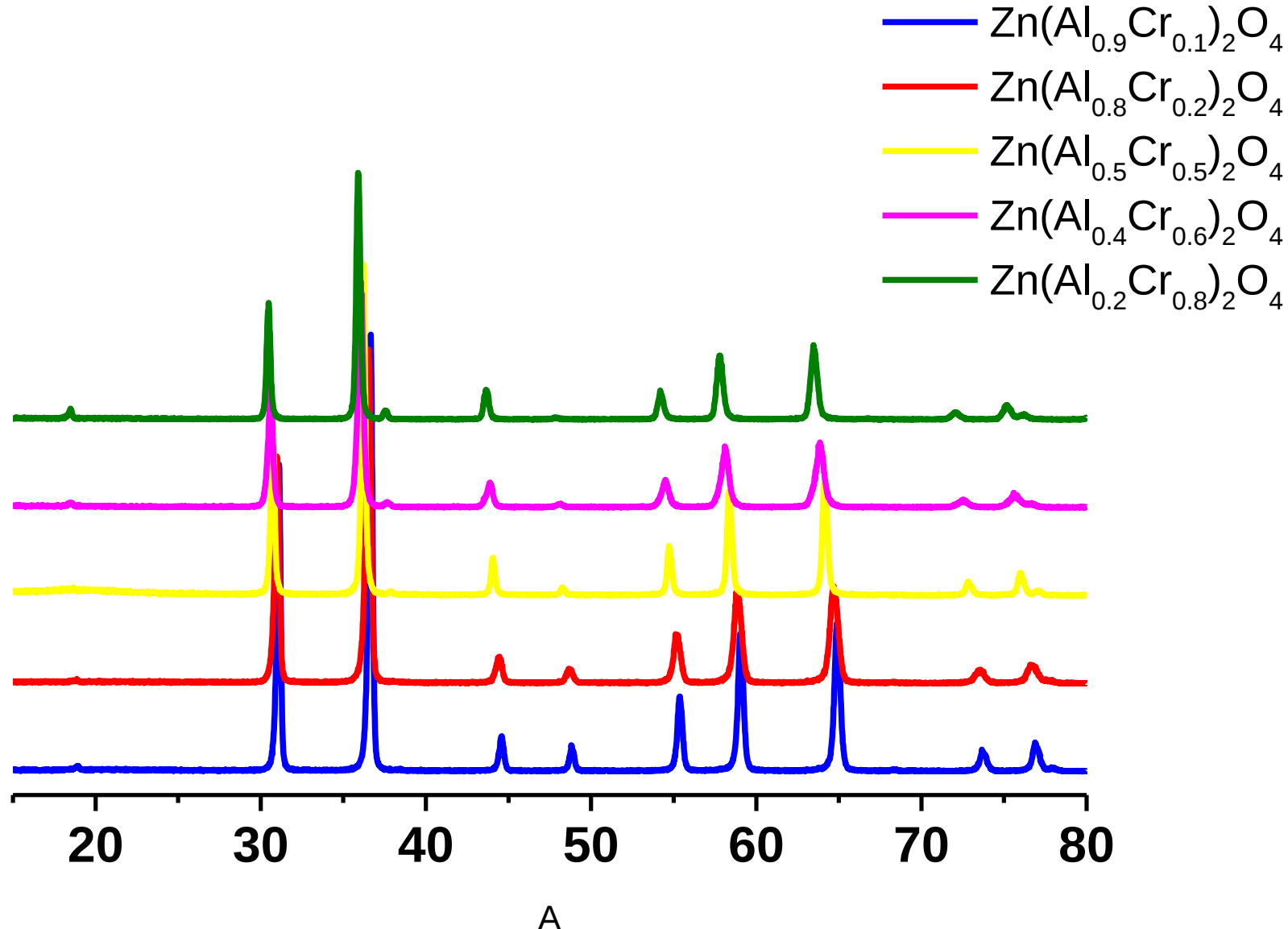
Смещение увеличивается на больших углах согласно формуле Брэгга-Вульфа: $\lambda = 2d\sin\theta$.



*шпинели, полученные методом спекания шенитов и квасцов

Шпинели состава $\text{Zn}(\text{Al}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})_2\text{O}_4$; $\text{Zn}(\text{Al}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_2\text{O}_4$; $\text{Zn}(\text{Al}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})_2\text{O}_4$; $\text{Zn}(\text{Al}_{0.4}\text{Cr}_{0.6})_2\text{O}_4$ также являются однофазными. Внизу представлен общий график данных образцов.

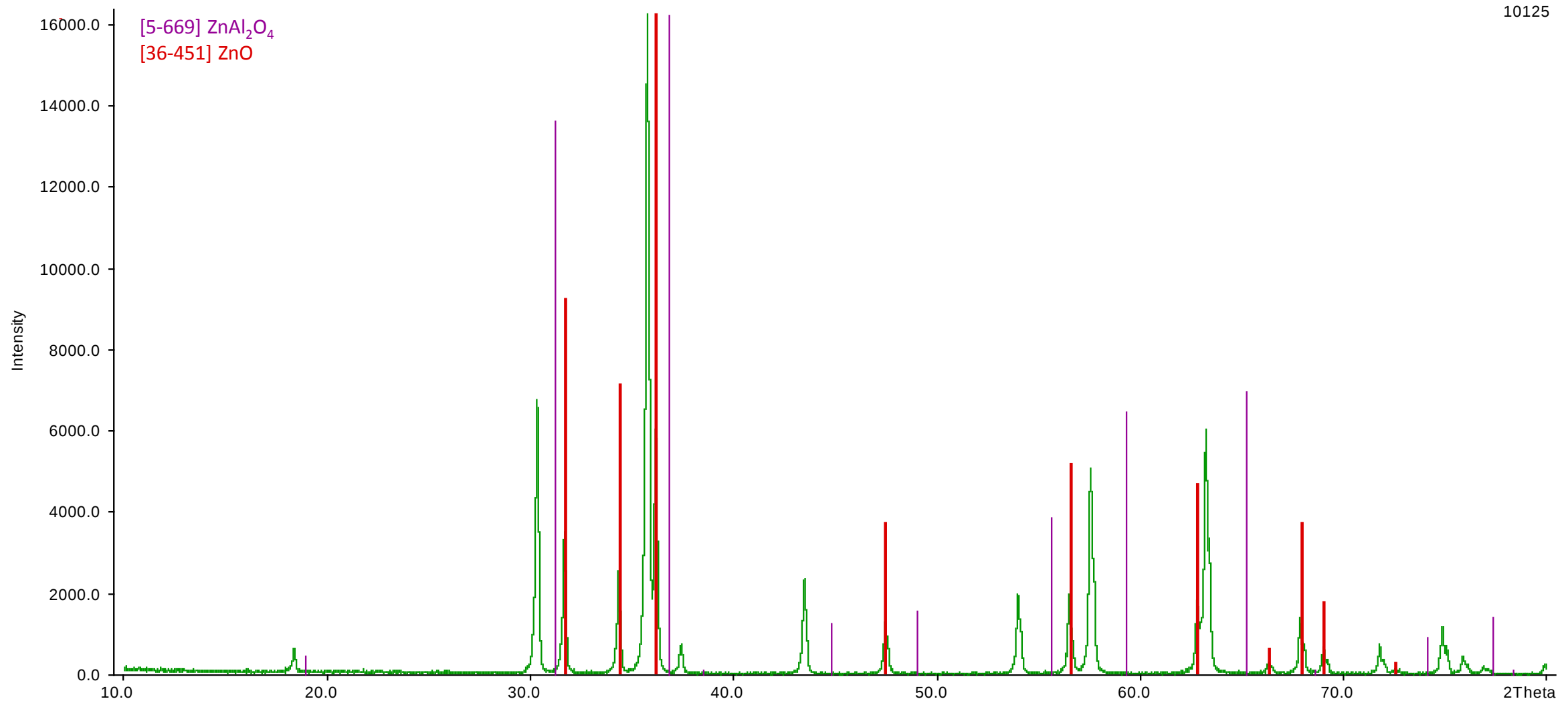
Радиус $\text{Cr}^{3+} > \text{Al}^{3+}$, значит, с увеличением мольного количества **Cr** в шпинели увеличиваются параметры элементарной ячейки. График иллюстрирует это, так как наблюдается смещение пиков в сторону малых углов.



- Данные РФА для образца $\text{Zn}(\text{Al}_{0.1}\text{Cr}_{0.9})_2\text{O}_4^*$

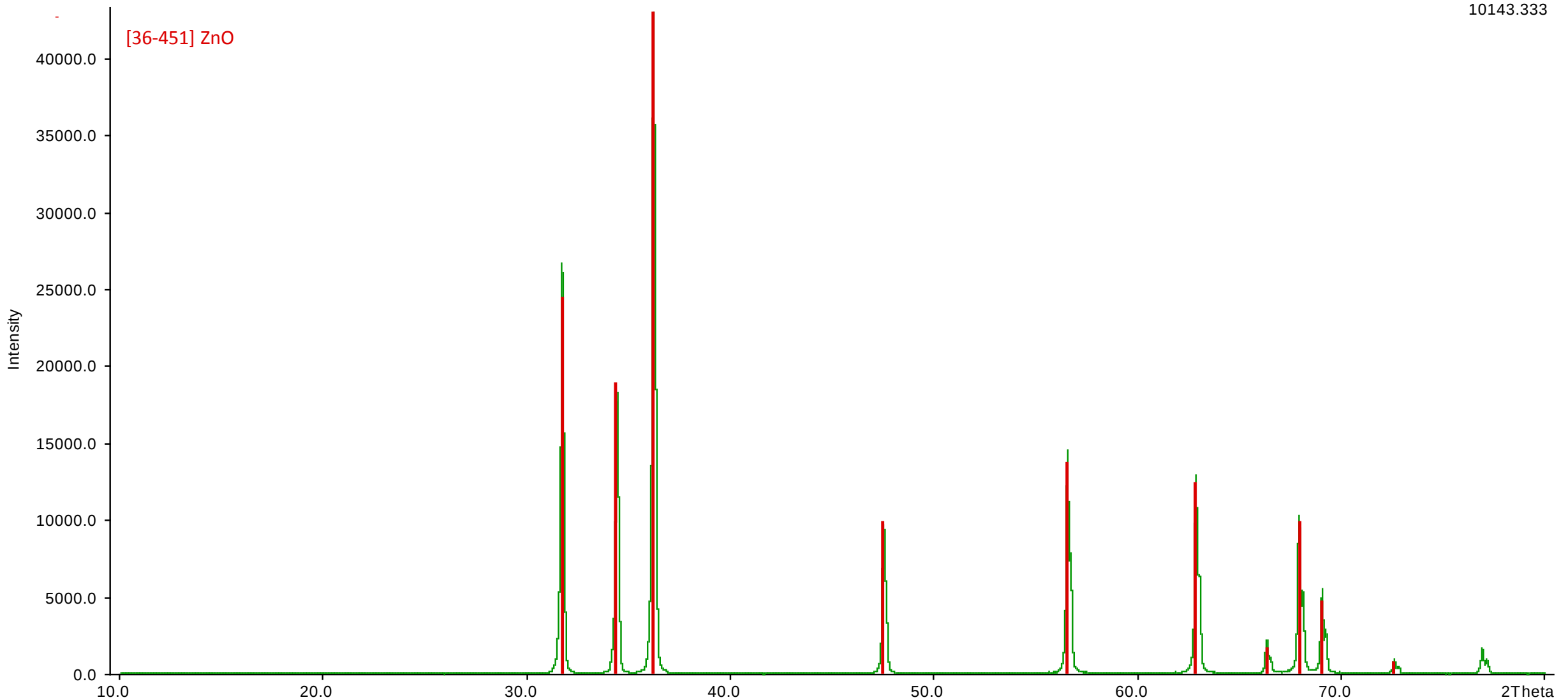
Из графика видно, что данная шпинель не является однофазной, часть пиков не описываются пиками ZnAl_2O_4 . Было выяснено, что эти пики соответствуют ZnO .

Образец $\text{Zn}(\text{Al}_{0.4}\text{Cr}_{0.6})_2\text{O}_4$ также представляет собой твердый раствор шпинели и оксида цинка. $\text{Zn}(\text{Al}_{0.7}\text{Cr}_{0.3})_2\text{O}_4$ получился однофазным.

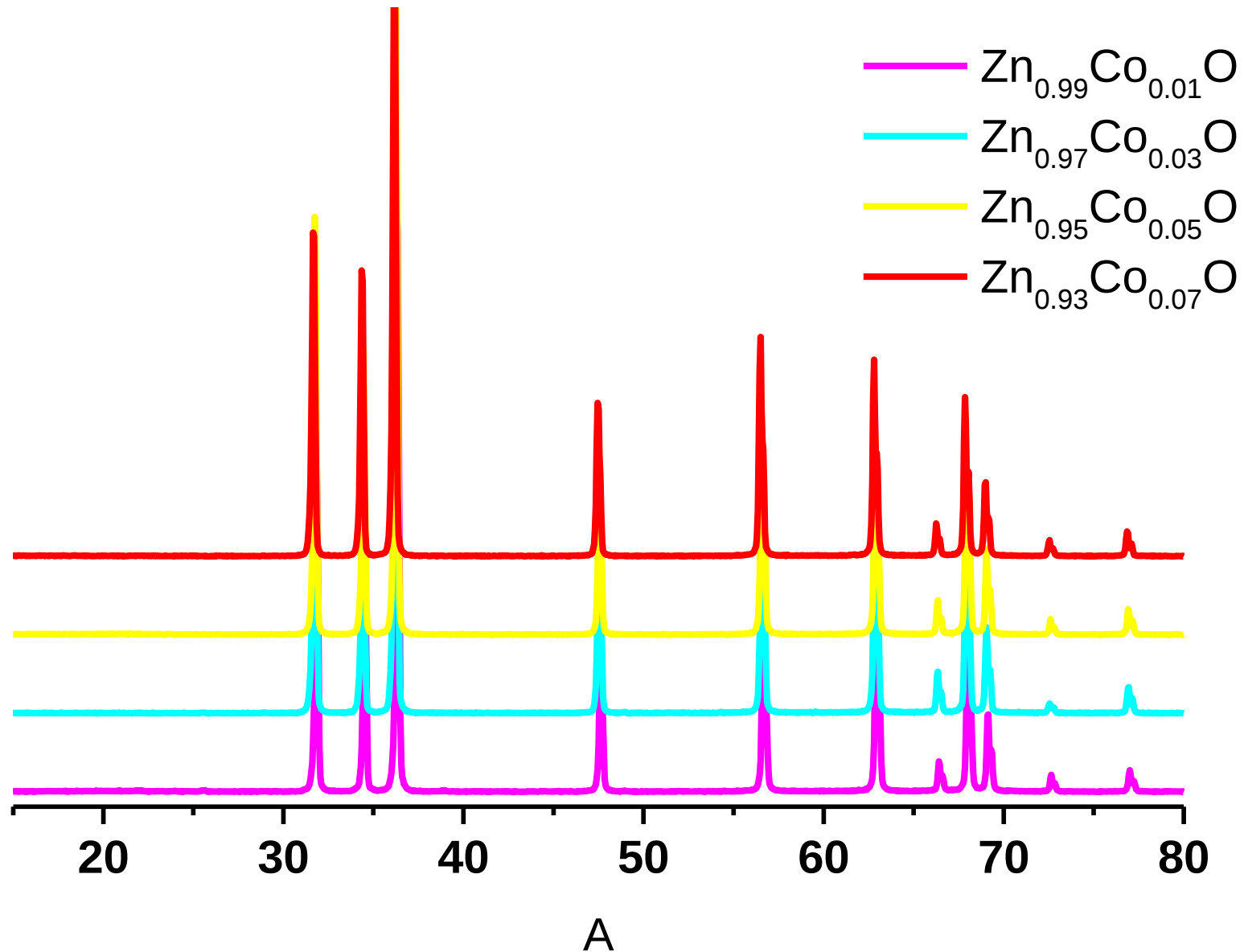


- Данные РФА для образца $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$.

Каждому пику $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ соответствует пик ZnCoO , следовательно образец является однофазным.

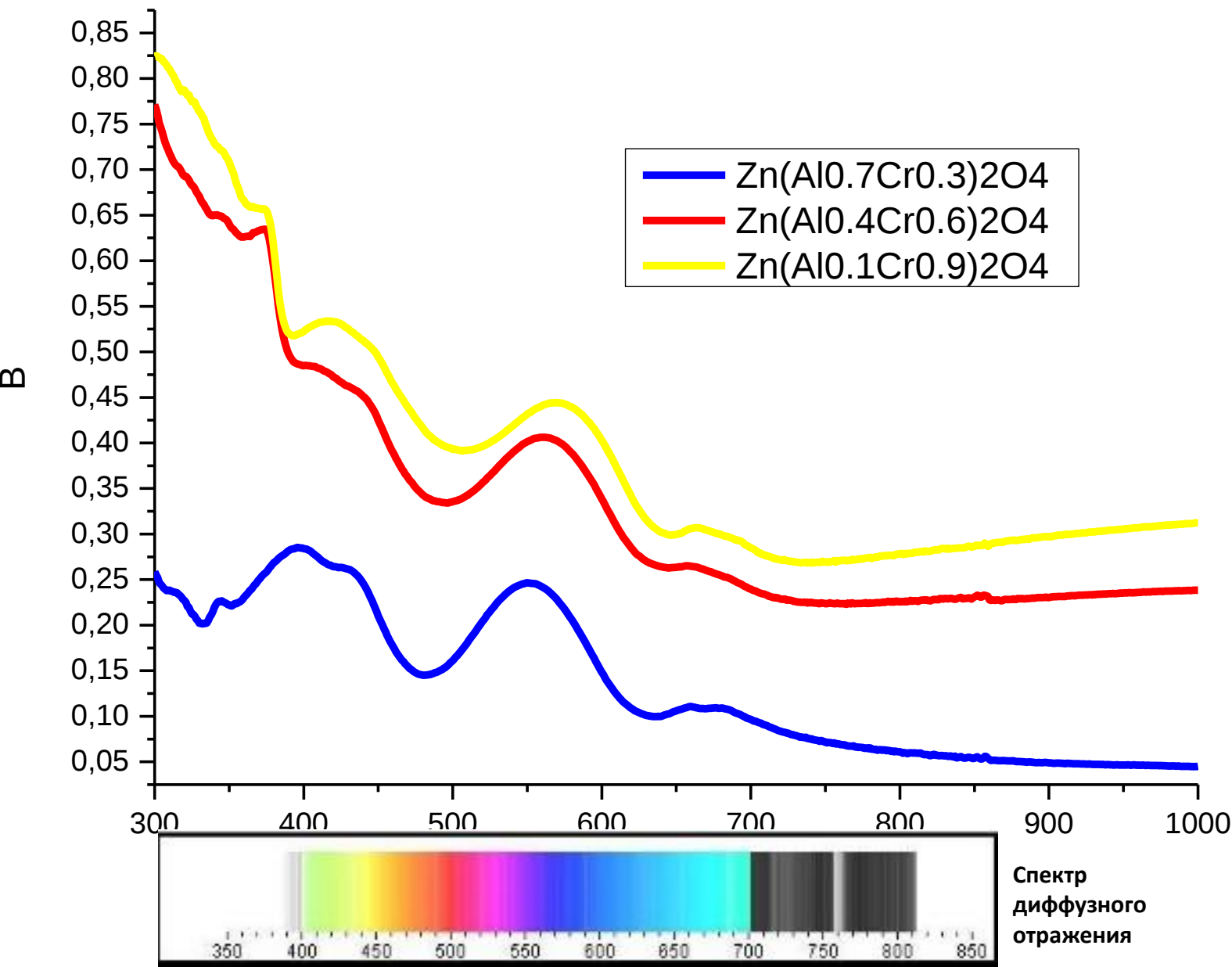


Сложные оксиды состава $\text{Zn}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}$; $\text{Zn}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{O}$; $\text{Zn}_{0.93}\text{Co}_{0.07}\text{O}$ также являются однофазными. Внизу представлен общий график данных образцов.



♦ Изучение образцов с помощью спектрометра.

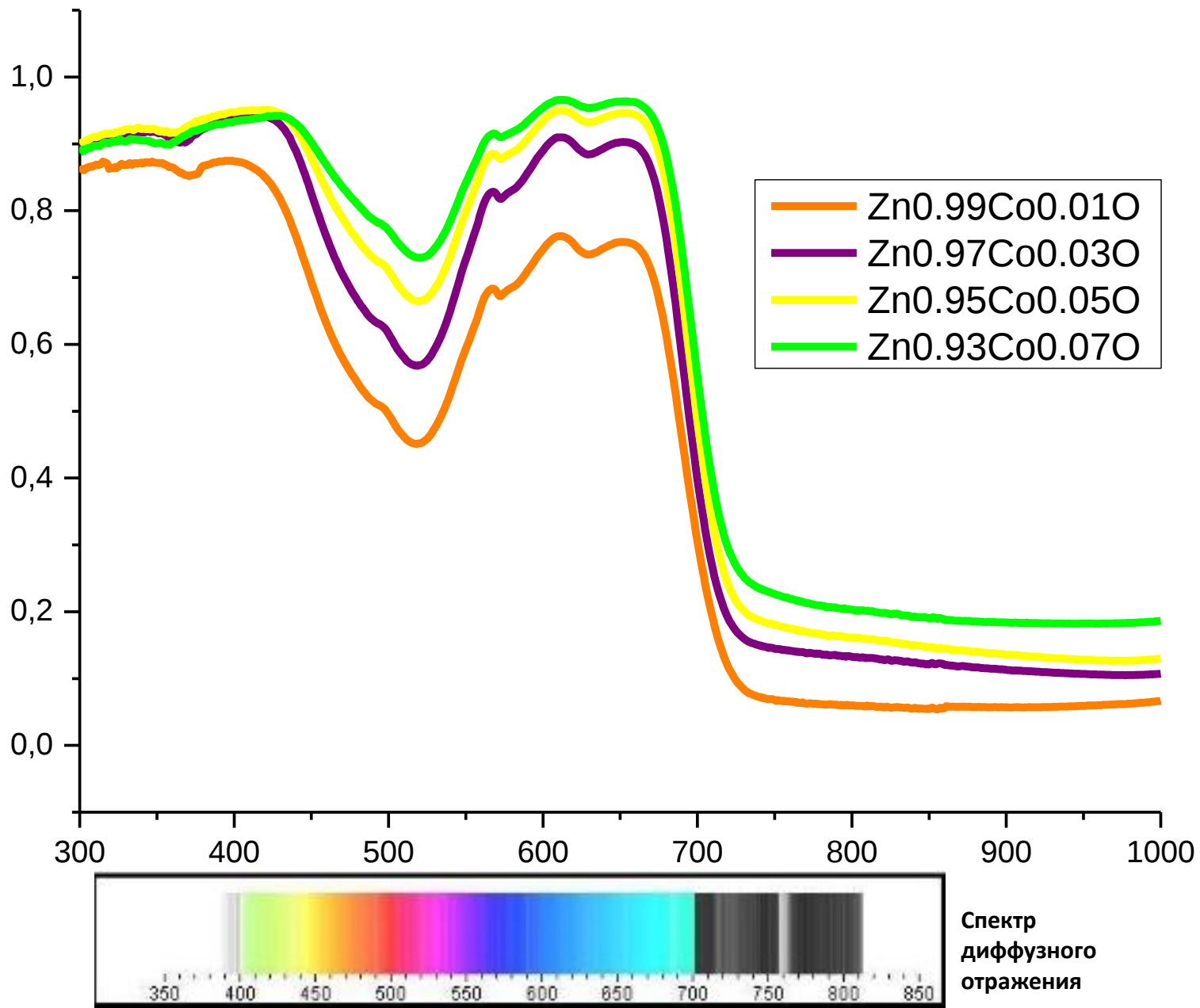
• Спектрограмма $\text{Zn}(\text{Al}_{0.7}\text{Cr}_{0.3})_2\text{O}_4$; $\text{Zn}(\text{Al}_{0.4}\text{Cr}_{0.6})_2\text{O}_4$; $\text{Zn}(\text{Al}_{0.1}\text{Cr}_{0.9})_2\text{O}_4$.



Пик с длиной волны ≈ 540 однофазного $\text{Zn}(\text{Al}_{0.7}\text{Cr}_{0.3})_2\text{O}_4$ соответствует розовый цвет. Так как цвет нашего образца розовый, в данной шпинели примесей нет.

На графике шпинелей $\text{Zn}(\text{Al}_{0.1}\text{Cr}_{0.9})_2\text{O}_4$; $\text{Zn}(\text{Al}_{0.4}\text{Cr}_{0.6})_2\text{O}_4$ присутствует край поглощения, лежащий в диапазоне длин волн ультрафиолетового излучения. При таком расположении края поглощения, наш глаз воспринимает его белым. Это доказывает, что в образцах присутствуют примесь ZnO , так как данный оксид является полупроводником белого цвета.

• Спектрограмма $\text{Zn}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}$; $\text{Zn}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{O}$; $\text{Zn}_{0.93}\text{Co}_{0.07}\text{O}$.



Пик с длиной волны ≈ 430 всех образцов **ринмановой зелени** соответствует светло-жёлтый цвет; с длиной ≈ 600 - синий. Смесь этих цветов дает зеленый, пиков других длин волн не наблюдается, образцы однофазны.

◇ Проверка закона Вегарда.

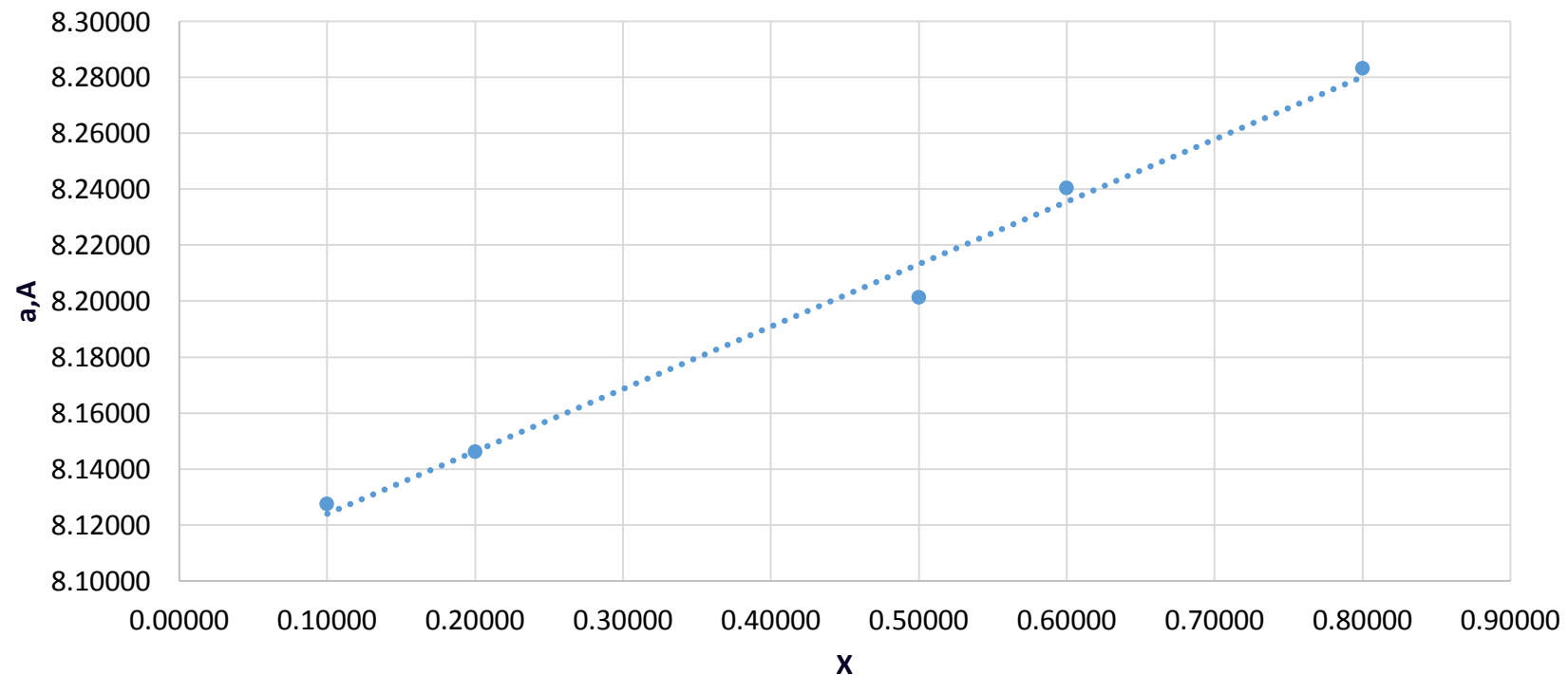
Для всех образцов с помощью программы **Jana** были посчитаны параметры элементарной ячейки.

- Параметры элементарной ячейки $\text{Zn}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ после замещения хромом:

X	a, Å
0,1	8,12759
0,2	8,14624
0,5	8,20141
0,8	8,28344
0,6	8,24057

График зависимости параметра элементарной ячейки(**a**) от мольного содержания **Cr** в шпинели(**X**):

Зависимость параметра элементарной ячейки(**a**) от мольного содержания **Cr** в шпинели(**X**).



- Параметры элементарной ячейки $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$

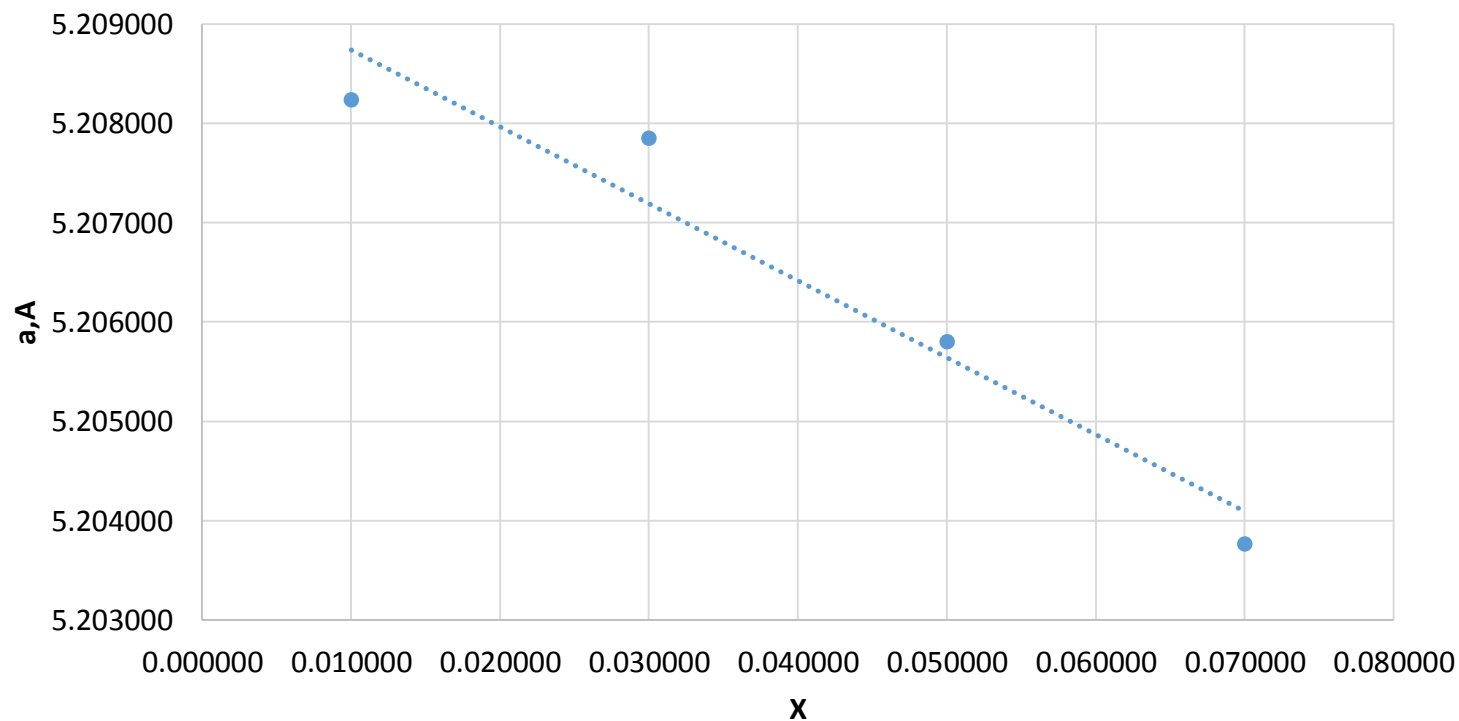
после замещения хромом:

x	a, Å
0,01	5,208241
0,03	5,207849
0,05	5,205800
0,07	5,203765

Для шпинели $\text{Zn}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ и $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ выведена линейная зависимость параметра элементарной ячейки от мольного содержания замещенного элемента. В случае $\text{Zn}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ радиус $\text{Cr}^{3+} > \text{Al}^{3+}$, следовательно с увеличением мольного количества **Cr** в шпинели увеличиваются параметры элементарной ячейки. В $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ радиус $\text{Co}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$, значит, с увеличением мольного содержания **Co** параметры элементарной ячейки уменьшаются.

График зависимости параметра элементарной ячейки(**a**) от мольного содержания **Co** в $\text{ZnO}(\text{X})$:

Зависимость параметра элементарной ячейки(**a**) от мольного содержания **Co** в $\text{ZnO}(\text{X})$.



Выводы.

В ходе проделанной работы были получены новые знания и освоены различные методы синтеза шпинелей состава $\text{Zn}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ и **ринмановой зелени**.

По результатам **РФА** была выявлена зависимость изменения параметра кристаллической решетки соединения от мольной концентрации хромофора :

1) $R(\text{Cr}^{3+}) > R(\text{Al}^{3+})$, с увеличением мольного количества Cr^{3+} в шпинели растет параметр кристаллической решетки;

2) $R(\text{Co}^{2+}) < R(\text{Zn}^{2+})$, с увеличением мольного количества Co^{2+} в ринмановой зелени параметр кристаллической решетки уменьшается.

Ссылаясь на спектрограммы, обосновали цвет и число фаз полученных соединений.

ZnAl_2O_4 – нормальная шпинель. Ионы Cr^{3+} , обладая сравнительно большим радиусом, в структуре шпинели занимают выгодные октаэдрические позиции (цвет соединений – розовый различной интенсивности, в зависимости от концентрации хромофора).

В ринмановой зелени ионы Co^{2+} , замещающие Zn^{2+} , занимают тетраэдрические позиции (цвет соединений – зеленый различной интенсивности).

Благодарности

Выражаем благодарность за неоценимую помощь в работе:

- **Жирову Александру Ивановичу** за полезные указания к работе и грамотное руководство;
- **Лебедеву Василию Александровичу и Козлову Даниилу** за ценные пояснения и помощь в обработке результатов;
- **Брылеву Олегу Александровичу, Трусову Льву Артемовичу и Григорьевой Анастасии Вадимовне** за помощь в проведении исследований;
- **Филипповой Татьяне Викторовне** за проведение РФА;
- **Смирнову Евгению Васильевичу и Береговой Галине Давыдовне** за предоставление оборудования и реактивов.

Список литературы

1. Отчёты студентов ФНМ 1 курса.
2. Справочник химика. Т. 3. М.: Химия, 1965.
3. Химия твердого тела. Ч. 1. – М.: Мир, 1988.
4. Практикум по неорганической химии: Учебное пособие для студентов высших учебных заведений/В.А.Алешин, К.М.Дунаева, А.И.Жиров др.; Под редакцией Ю.Д.Третьякова – М.: Издательский центр «Академия», 2004.