

Г.О. Сіренко, Т.Р. Татарчук, М.В. Мислін

## Синтез та кристалохімічні дослідження шпінелей $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$ , отриманих методом хімічного співосадження

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна  
Тел. (0342) 77.64.15; (050) 086.73.45, e-mail: [tatar\\_ch@inbox.ru](mailto:tatar_ch@inbox.ru)

Синтезовано зразки твердих розчинів загальної формули  $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$  (де  $x = 0...2$  з кроком 0,2) гідрокарбонатним осадженням подвійних солей: магнійамонійного шеніту, алюмоамонійних та хромоамонійних галунів. Розраховано кристалохімічні параметри шпінельних твердих розчинів: період чарунки  $a$ , аніонний параметр  $u$ , відхилення від ідеальної структури  $\delta$ , тетраедричні та октаедричні відстані  $\alpha$  і  $\beta$ , об'єм  $V$  та густину елементарної чарунки, кути між хімічними зв'язками  $\angle AOB$  і  $\angle BOB$ . Встановлено, що  $a$  не змінюється (0,1938 нм),  $\beta$  змінюється в межах 0,1903 – 0,1987 нм; параметр елементарної чарунки змінюється від 0,8057 до 0,8281 нм; аніонний параметр, який показує відхилення від ідеальної структури, змінюється від 0,3889 до 0,3851;  $\delta$  змінюється в межах 0,0139 – 0,0101, об'єм елементарної чарунки змінюється від 0,5229 до 0,5678 нм<sup>3</sup>; X-промінева густина змінюється в межах 3606,74 – 4491,55 кг/м<sup>3</sup>; кут тетраедричний катіон-Оксиген-октаедричний катіон збільшується ( $\angle AOB = 160,19...^\circ - 161,53...^\circ$ ), а кут октаедричний катіон-Оксиген-октаедричний катіон зменшується ( $\angle BOB = 96,63...^\circ - 94,82...^\circ$ ).

**Ключові слова:** магній алюмінат, шпінель, співосадження, аніонний параметр.

Стаття поступила до редакції 20.01.2014; прийнята до друку 15.03.2014.

### Вступ

Шпінельна кераміка на основі системи оксидів  $MgO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$  знаходить широке використання у різноманітних галузях техніки: машинобудуванні, під час виготовлення захисних чохлах термопар, тиглів для топлення металів, стопів лопатей турбін, високотемпературних давачів в авіаційних газотурбінних двигунах, термостійких фарб, пігментів тощо [1-4]. При цьому якість синтезованих продуктів суттєво залежить від способів їх отримання, температурного режиму відпалу та ступеня гомогенізації вихідних речовин. Тому актуальним завданням на сьогодні залишається пошук оптимальних методів гомогенізації вихідних речовин, що дозволяє суттєво знизити температуру спікання та одержати зразки з великою питомою поверхнею. Для вирішення цього завдання останнім часом все частіше використовують хімічні методи [5-8]. В даному дослідженні для синтезу шпінелей складу  $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$  (де  $x = 0...2$  з кроком 0,2) використано метод хімічного співосадження.

### I. Теоретична частина

**1.1. Магній оксид**  $MgO$  кристалізується у структурному типі NaCl із міжйонною відстанню 0,211 нм, густиною 3580 кг/м<sup>3</sup> та твердістю 4 за шкалою Мооса. У структурі  $MgO$  атоми Mg і O поперемінно займають вершини послідовних кубів. Елементарна чарунка містить 4 молекули  $MgO$ , а її ребро  $a = 0,421$  нм. Кристалічна структура  $MgO$  (структурний тип NaCl) зображена на рис. 1 [9].

**1.2. Алюміній(III) оксид**  $Al_2O_3$  – це біла, високотопка, нерозчинна у воді речовина. Вивчення структури  $Al_2O_3$  показало, що ця сполука може мати близько десяти модифікацій. Достатньо вивченими модифікаціями  $Al_2O_3$  є  $\alpha-Al_2O_3$ ,  $\beta-Al_2O_3$ ,  $\gamma-Al_2O_3$ . Найбільш стійкою в нормальних фізичних умовах є  $\alpha-Al_2O_3$ .  $\alpha$ -Модифікація  $Al_2O_3$  зустрічається в природі в кристалічному вигляді, утворюючи мінерал корунд, який містить 90% оксиду. Твердість за шкалою Мооса – 9. Корунд хімічно стійкий та нерозчинний у кислотах. Для нього властиві білий колір риски і скляний блиск, параметри чарунки:  $a = 0,475$  нм;  $c = 1,2982$  нм;  $a:c = 1 : 2,7331$ ;  $Z = 6$ ;  $V = 0,2535$  нм<sup>3</sup>. Кристалічна структура  $\alpha-Al_2O_3$  (структурний тип – корунд) зображена на рис. 2 [9].

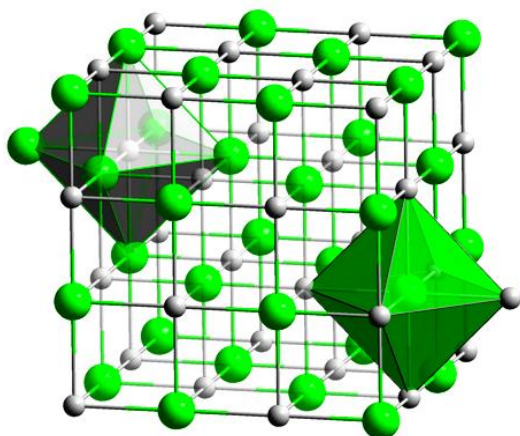


Рис. 1. Кристалічна структура MgO (структурний тип NaCl) [9].

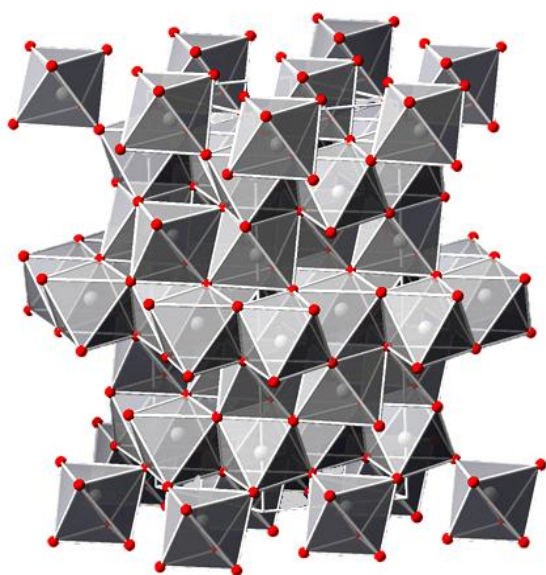


Рис. 2. Кристалічна структура  $\alpha$ - $Al_2O_3$  (структурний тип – корунд) (● – атоми Алюмінію; ● – атоми Оксигену) [9].

**1.3. Структура шпінелі.** Загальну формулу шпінелей прийнято записувати у вигляді  $AB_2O_4$  або  $A(B,V)O_4$ , де А – в більшості випадків двовалентний метал ( $Mg^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ); В – тривалентний метал ( $Al^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Cr^{+3}$ ,  $Mn^{+3}$ ,  $V^{+3}$ ); О – йон  $O^{2-}$ . Шпінель представляє собою систему твердих розчинів з широко поширеним ізоморфізмом катіонів А і В. Шпінелі кристалізуються в кубічній системі, утворюючи в основному октаедричні кристали. Шпінелі відносяться до просторової групи  $Fd\bar{3}m$  (кубічна гранецентрована ґратка). В елементарній чарунці вісім структурних одиниць, тобто  $Z = 8$ . Відповідно до стехіометричної формули це означає, що елементарна чарунка містить  $4 \cdot 8 = 32$  йони Оксигену,  $2 \cdot 8 = 16$  йонів типу В і  $1 \cdot 8 = 8$  йонів типу А [9]. Вкоріювання катіонів в ідеальну оксигенову ґратку призводить до її зміни: тетраедр збільшується, але залишається правильним, а октаедр зменшується з невеликими спотвореннями. Фрагмент структури шпінелі типу  $AB_2O_4$  зображено на рис. 3.

Для йонів  $Mg^{2+}$  координаційне число дорівнює 4 (координаційний багатогранник – тетраедр), а для йонів  $Al^{3+}$  к.ч. = 6 (к.б. – октаедр). Кожен атом Оксигену оточений одним атомом Магнію і трьома атомами Алюмінію. Якщо всі тетраедричні позиції зайняті двовалентним металом, а всі октаедричні – тривалентним металом, то така шпінель називається *прямою* або *нормальною* [9]. Координати атомів у шпінельній елементарній чарунці наведено у табл. 1.

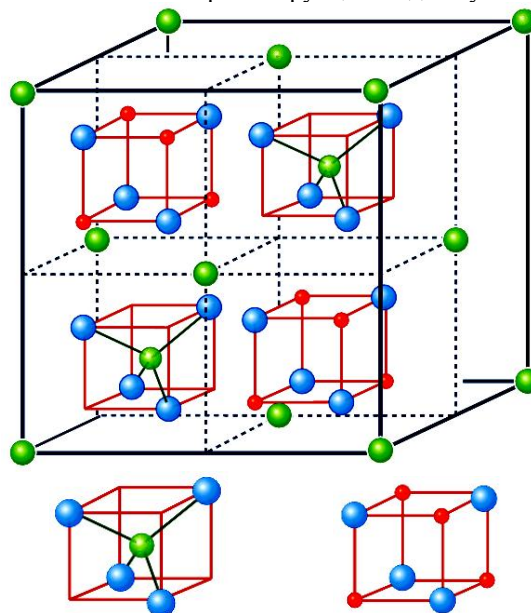


Рис. 3. Кубічна шпінельна структура  $AB_2O_4$ , де ● – Оксиген, ● – В-атом в октаедричних позиціях, ● – А-атом в тетраедричних позиціях.

Таблиця 1

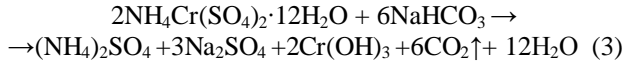
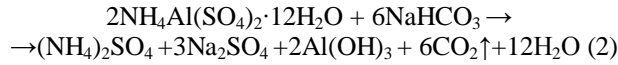
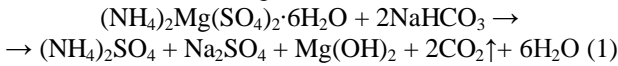
Координати атомів у кубічній елементарній чарунці шпінелі [10]

Позиція	Позначення	Точкова симетрія	Координати позицій ґратки
А-катіон ( $Mg^{2+}$ )	8a	$\bar{4}3m$	0,0,0; $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$
В-катіон ( $Al^{3+}$ )	16d	$\bar{3}m$	$\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}$ ; $\frac{5}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}$ ; $\frac{7}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8}$ ; $\frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{5}{8}$
Аніон ( $O^{2-}$ )	32e	3m	$u, u, u$ ; $\bar{u}, \bar{u}, \bar{u}$ ; $\bar{u}, u, u$ ; $u, \bar{u}, u$ ; $(\frac{1}{4} - u), (\frac{1}{4} - u), (\frac{1}{4} - u)$ ; $(\frac{1}{4} + u), (\frac{1}{4} + u), (\frac{1}{4} - u)$ ; $(\frac{1}{4} + u), (\frac{1}{4} - u), (\frac{1}{4} + u)$ ; $(\frac{1}{4} - u), (\frac{1}{4} + u), (\frac{1}{4} + u)$

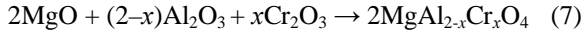
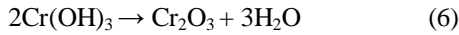
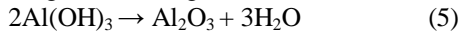
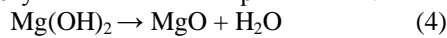
## II. Експериментальна частина

**2.1. Зразки складу  $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$  синтезували за методом гідрогенкарбонатного співосадження [11] із подвійних солей: магнійамонійного шеніту  $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , алюмоамонійних галунів**

$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  та хромамонійних галунів  $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  за реакціями:



**2.2. Отримані осади промивали** гарячою дистильованою водою до повного видалення розчинних солей натрію – карбонатів і сульфатів (негативна проба промивних вод на  $\text{CO}_3^{2-}$  і  $\text{SO}_4^{2-}$  з барій нітратом) [11], відфільтровували, висушували за температури 343 – 353 К і спікали в муфельній печі за 1273 К на протязі 5 годин. Ці процеси описуються наступними хімічними рівняннями:



### III. Результати та обговорення

**3.1. Методом хімічного співсаджання** отримано 11 зразків алюмінат-хромітів магнію (табл. 2), які мають нормальну структуру типу шпінелі (атоми тривалентного металу займають усі октаедричні позиції). Загальна формула твердих розчинів у системі  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$  виглядає так:  $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ , де  $0 < x < 2$  (з кроком 0,2). Густина,

**Таблиця 2**

Хімічні та кристалохімічні формули синтезованих зразків

Вміст $\text{Cr}^{3+}$ (x)	Хімічна формула зразка	Кристалохімічний розподіл
0	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	$\text{Mg}_A^{2+} [\text{Al}_2^3+]_B (\text{O}_4^{2-})_O$
0,2	$\text{MgAl}_{1,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_4$	$\text{Mg}_A^{2+} [\text{Al}_{1,8}^3+ \text{Cr}_{0,2}^3+]_B (\text{O}_4^{2-})_O$
0,4	$\text{MgAl}_{1,6}\text{Cr}_{0,4}\text{O}_4$	$\text{Mg}_A^{2+} [\text{Al}_{1,6}^3+ \text{Cr}_{0,4}^3+]_B (\text{O}_4^{2-})_O$
0,6	$\text{MgAl}_{1,4}\text{Cr}_{0,6}\text{O}_4$	$\text{Mg}_A^{2+} [\text{Al}_{1,2}^3+ \text{Cr}_{0,6}^3+]_B (\text{O}_4^{2-})_O$
0,8	$\text{MgAl}_{1,2}\text{Cr}_{0,8}\text{O}_4$	$\text{Mg}_A^{2+} [\text{Al}_{1,2}^3+ \text{Cr}_{0,8}^3+]_B (\text{O}_4^{2-})_O$
1,0	$\text{MgAl}_{1,0}\text{Cr}_{1,0}\text{O}_4$	$\text{Mg}_A^{2+} [\text{Al}_{1,0}^3+ \text{Cr}_{1,0}^3+]_B (\text{O}_4^{2-})_O$
1,2	$\text{MgAl}_{0,8}\text{Cr}_{1,2}\text{O}_4$	$\text{Mg}_A^{2+} [\text{Al}_{0,8}^3+ \text{Cr}_{1,2}^3+]_B (\text{O}_4^{2-})_O$
1,4	$\text{MgAl}_{0,6}\text{Cr}_{1,4}\text{O}_4$	$\text{Mg}_A^{2+} [\text{Al}_{0,6}^3+ \text{Cr}_{1,4}^3+]_B (\text{O}_4^{2-})_O$
1,6	$\text{MgAl}_{0,4}\text{Cr}_{1,6}\text{O}_4$	$\text{Mg}_A^{2+} [\text{Al}_{0,4}^3+ \text{Cr}_{1,6}^3+]_B (\text{O}_4^{2-})_O$
1,8	$\text{MgAl}_{0,2}\text{Cr}_{1,8}\text{O}_4$	$\text{Mg}_A^{2+} [\text{Al}_{0,2}^3+ \text{Cr}_{1,8}^3+]_B (\text{O}_4^{2-})_O$
2,0	$\text{MgCr}_2\text{O}_4$	$\text{Mg}_A^{2+} [\text{Cr}_2^3+]_B (\text{O}_4^{2-})_O$

параметри кристалічної ґратки та інші властивості шпінелі залежать від складу і розподілу катіонів. Хімічні та кристалохімічні формули синтезованих зразків шпінелей приведені в табл. 2.

**3.2. Для характеристики кристалічної** структури отриманих твердих розчинів  $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{MgCr}_2\text{O}_4$  проведено розрахунок наступних структурних параметрів: параметра елементарної чарунки ( $a$ ); анійонного параметру ( $u$ ); тетраедричних і октаедричних відстаней ( $\alpha$  і  $\beta$  відповідно); кутів хімічного зв'язку ( $\angle \text{AOB}$  і  $\angle \text{BOB}$ ); об'єму елементарної чарунки ( $V$ ); X-променевої густини ( $\rho_{\text{XRD}}$ ).

**3.3. Йонно-атомні відстані (довжини зв'язків)** та параметр елементарної чарунки є важливими структурними та кристалохімічними характеристиками твердих тіл, знання яких необхідне для інтерпретації фізичних та хімічних властивостей та для прогнозування нових кристалічних речовин. У оксидних шпінелях тетраедрична відстань  $\alpha$  – це відстань від центру тетраедричного катіона до центру аніона, а октаедрична відстань  $\beta$  – це відстань від центру октаедричного катіона до центра аніона. Величини  $\alpha$  та  $\beta$  розраховують у відповідності до методики розрахунку йонно-атомних відстаней з урахуванням координації катіонів та аніонів [12]. Для шпінельних твердих розчинів величина ефективної відстані  $\alpha_{\text{еф}}$ ,  $\beta_{\text{еф}}$  обчислюється за рівняннями:

$$\alpha_{\text{еф}} = \frac{\sum n_i \alpha_i}{\sum n_i}; \quad \beta_{\text{еф}} = \frac{\sum n_i \beta_i}{\sum n_i}, \quad (8)$$

де  $n_i$  – мольна частка  $i$ -того катіону в тетра- чи октапозиції;  $\alpha_i$  і  $\beta_i$  – йонно-атомні відстані  $i$ -того катіону;  $\sum n_i = 1$  для тетраедрів;  $\sum n_i = 2$  для октаедричних позицій шпінелі. Радіуси та йонно-атомні відстані шпінельформуєвих катіонів приведені в табл. 3.

**Таблиця 3**

Радіуси та йонно-атомні відстані шпінельформуєвих катіонів

Йон хімічного перення	Електронна конфігурація атома	Ефективний йонний радіус, нм [13]	Йонно-атомна відстань катіонів, нм [12]	
			к.ч.=4 ( $\alpha$ )	к.ч.=6 ( $\beta$ )
$\text{Mg}^{2+}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	0,057 (к.ч. 4)	0,1938	0,2106
$\text{Al}^{3+}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	0,053 (к.ч. 6)	0,1751	0,1903
$\text{Cr}^{3+}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$	0,061 (к.ч. 6)	0,1828	0,1987

Параметр елементарної чарунки шпінельних зразків розрахований за формулою:

$$a = 1,5396a + 2,6667\beta \quad (9)$$

**3.4. Реальна структура шпінелі** відрізняється від ідеальної, оскільки, внаслідок дії різних чинників (розміри йонів, сила взаємодії між ними), відбувається деформація кристалічної ґратки.

Аніонний параметер показує відхилення реальної структури від ідеальної (для ідеальної шпінелі  $u_{\text{ідеал}} = 3/8$  або 0,375) та розраховується за формулою:

$$U = \frac{\alpha}{a\sqrt{3}} + 0,25 \quad (10)$$

Для реальної структури вноситься поправка  $\delta$ :

$$U = \frac{3}{8} + \delta \quad (11)$$

Враховуючи, що елементарна чарунка шпінелі є кубом, то об'єм елементарної чарунки зразків розраховували за формулою:

$$V = a^3 \quad (12)$$

X-проміневу густину  $[\text{кг}/\text{м}^3]$  розраховували за формулою:

$$\rho_{\text{XRD}} = \frac{Z \cdot M}{N_a \cdot a^3}, \quad (13)$$

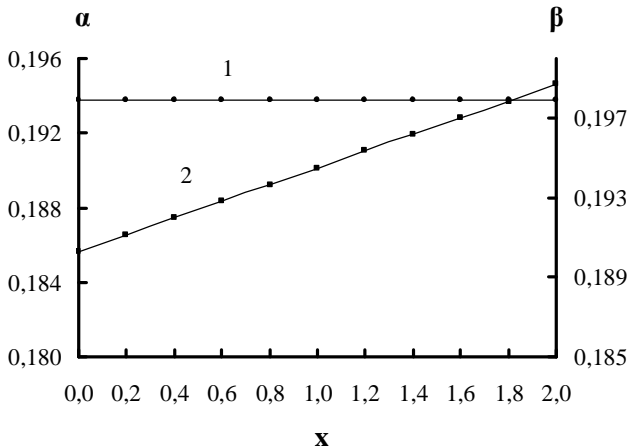
де  $Z$  – число формульних одиниць (для оксидних сполук з кубічною шпінельною структурою  $Z = 8$ );  $M$  – молекулярна маса зразка,  $\text{кг}/\text{моль}$ ;  $N_a$  – стала Авогадро,  $6,023 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ ;  $a$  – параметер комірки,  $\text{нм}$ .

**3.5. Важливе значення мають кути АОВ і ВОВ,** де А – йон в тетраедричній позиції; В – йон в октаедричній позиції; О – Оксиген. Виходячи з прямолінійної залежності кутів хімічного зв'язку (АОВ та ВОВ) від аніонного параметра  $u$  отримано відповідні наближені рівняння:

$$\angle \text{АОВ} = -355,6452 \cdot u + 258,4879 \quad (14)$$

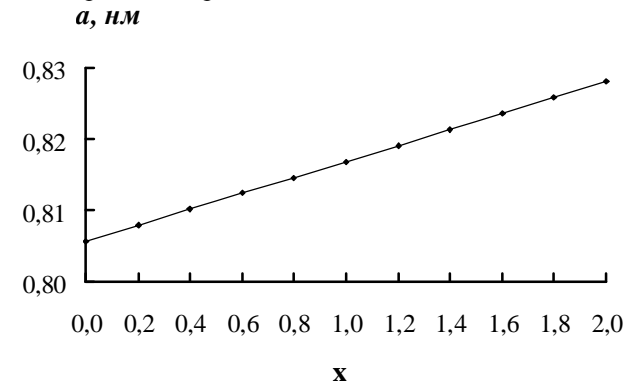
$$\angle \text{ВОВ} = 482,2581 \cdot u - 90,8952 \quad (15)$$

**3.6. Встановлено, що для оксидних твердих розчинів  $(1-x)\text{MgAl}_2\text{O}_4 - x\text{MgCr}_2\text{O}_4$**  (рис. 4) тетраедрична відстань А–О залишається незмінною ( $a = \text{const} = 0,1938$   $\text{нм}$ ), оскільки не відбувається заміщення тетраедричних йонів  $\text{Mg}^{2+}$  іншими йонами. Октаедрична відстань В–О збільшується зі збільшенням вмісту хрому ( $\beta$  змінюється в межах 0,1903 – 0,1987  $\text{нм}$ ), оскільки відбувається заміщення октаедричних йонів  $\text{Al}^{3+}$  йонами більшого розміру  $\text{Cr}^{3+}$  (табл. 3).



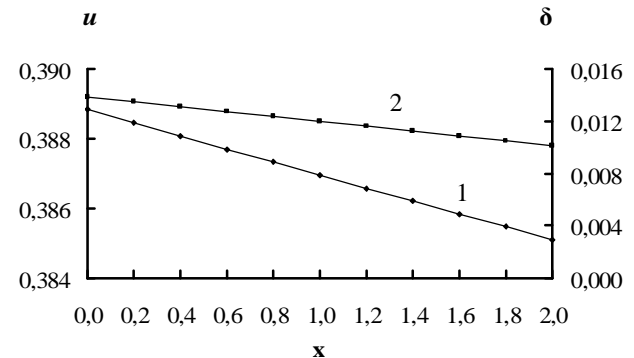
**Рис. 4.** Тетраедричні та октаедричні йонно-атомні відстані шпінелей в системі  $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$ : 1 – тетраедрична відстань ( $a$ ); 2 – октаедрична відстань ( $\beta$ ).

**3.7. Параметер елементарної чарунки** (рис. 5) у оксидних твердих розчинах прямолінійно збільшується зі зміною хімічного складу твердого розчину  $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$ . Видно, що отримані тверді розчини підпорядковані правилу Вегарда [14], відповідно до якого параметер чарунки  $a$  лінійно залежить від складу твердого розчину:  $a(x) = (1-x)a_1 + xa_2$ , де  $a_1$ ,  $a_2$  – параметри елементарних чарунок першого та другого компонентів (у даному випадку  $MgAl_2O_4$  та  $MgCr_2O_4$ ). Виконання правила Вегарда під час ізовалентного заміщення  $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  свідчить про адекватність прийнятої моделі будови твердого розчину  $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$ . Параметер елементарної чарунки збільшується лінійно із збільшенням вмісту  $\text{Cr}^{3+}$  ( $a$  змінюється в межах 0,8057 – 0,8281  $\text{нм}$ ). Це зумовлено тим, що відбувається заміщення йону з меншим йонним радіусом  $\text{Al}^{3+}$  (0,053  $\text{нм}$ ) на йон із більшим йонним радіусом  $\text{Cr}^{3+}$  (0,061  $\text{нм}$ ). Це добре узгоджується з тим, що структура твердих розчинів має нормальний розподіл катyonів.



**Рис. 5.** Залежність параметра елементарної чарунки від вмісту  $\text{Cr}^{3+}$ .

**3.8. Для усіх зразків  $u$  змінюється в межах від 0,3889 до 0,3851** (рис. 6), тобто має більші значення, ніж ідеальне ( $u_{\text{ідеал}} = 0,375$ ). З цього випливає, що аніони можуть віддалятися від тетраедрично координованих катyonів вздовж напрямку (111), внаслідок чого об'єм А-позицій збільшується, в той час як об'єм В-позицій стає меншим. Зміна симетрії аніонного оточення впливає на зміну кутів між хімічними зв'язками між катyonами та аніонами.



**Рис. 6.** Залежність аніонного параметру ( $u$ ) та відхилення ( $\delta$ ) від хімічного складу твердого розчину  $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$ : 1 –  $u$ ; 2 –  $\delta$ .

Такі структурні зміни, в свою чергу, відображаються на властивостях шпінельних матеріалів. Крім того, відповідно до [10], якщо значення  $u > 0,381$ , то шпінель має нормальну структуру, що і спостерігається у випадку всіх наведених зразків. Крім того, нормальність структури шпінелей зумовлена тим, що йон  $Al^{3+}$  є найменшим з усіх тривалентних катйонів, які зустрічаються у шпінелях, а, отже, має перевагу до розташування у В-позиціях. Аніонний параметр  $u$ , який показує на відхилення від ідеальної структури, бо враховує зміщення атомів Оксигену зі своїх ідеальних позицій, та поправка для реальної структури шпінелей  $\delta$  зменшуються, що зумовлено заміщенням йону з меншим йонним радіусом  $Al^{3+}$  на йон із більшим йонним радіусом  $Cr^{3+}$ . Аніонний параметр  $u$  змінюється в межах 0,3889 – 0,3851, а  $\delta$  змінюється в межах 0,0139 – 0,0101.

**3.9. Об'єм кубічної елементарної чарунки шпінелей** змінюється в межах 0,5229 – 0,5678  $nm^3$ . X-промінева густина синтезованих зразків збільшується зі збільшенням вмісту  $Cr^{3+}$  ( $\rho_{XRD}$  змінюється в межах 3606,74 – 4491,55  $kg/m^3$ ) (рис. 7).

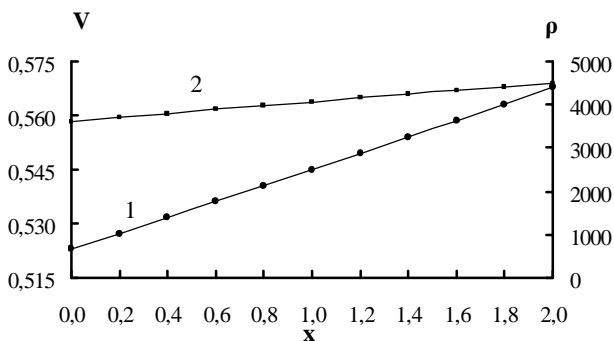


Рис. 7. Залежність об'єму елементарної чарунки (V) та X-проміневої густини ( $\rho_{XRD}$ ) твердих розчинів  $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$  від вмісту  $Cr^{3+}$  (x): 1 – V; 2 –  $\rho_{XRD}$ .

**3.10. Зі зміною хімічного складу в системі  $MgO - (1-x)Al_2O_3 - xCr_2O_3$**  під час збільшення вмісту  $Cr^{3+}$  кут тетраедричний катйон-Оксиген-октаедричний

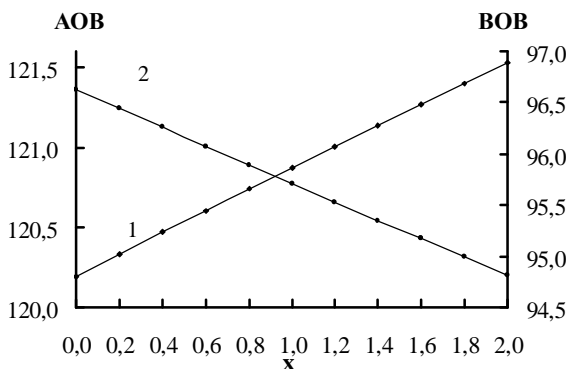


Рис. 8. Куты між хімічними зв'язками в шпінельних твердих розчинах (А – тетраедричний катйон, В – октаедричний катйон, О – Оксиген): 1 –  $\angle AOB$ ; 2 –  $\angle BOB$ .

катйон збільшується ( $\angle AOB = 120,19...^\circ - 121,53...^\circ$ ), а кут октаедричний катйон-Оксиген-октаедричний катйон – зменшується ( $\angle BOB = 96,63...^\circ - 94,82...^\circ$ ) (рис. 8).

**3.11. Параметер елементарної чарунки** зменшується лінійно зі збільшенням аніонного параметра (рис.9).

**3.12. Аналізуючи залежність тетраедричних та октаедричних відстаней від аніонного параметра** (рис. 10) видно, що до значення  $u = 0,3862$  тетраедрична відстань є меншою за значення октаедричної відстані, в той час як при значеннях  $u > 0,3862$  октаедрична відстань зменшується порівняно з тетраедричною. Такі структурні особливості шпінельних твердих розчинів впливатимуть, зокрема, на самодифузію катйонів у кристалічній ґратці, а також на фізико-хімічні властивості шпінельної серії  $Mg_A^{2+} [Al_{1-x}^{3+} Cr_x^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$ .

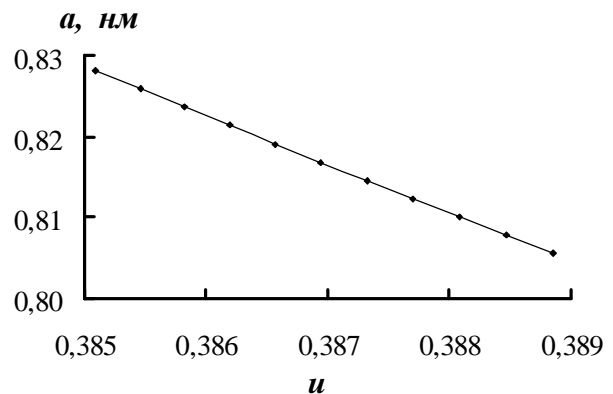


Рис. 9. Залежність параметра чарунки (a) від аніонного параметра u.

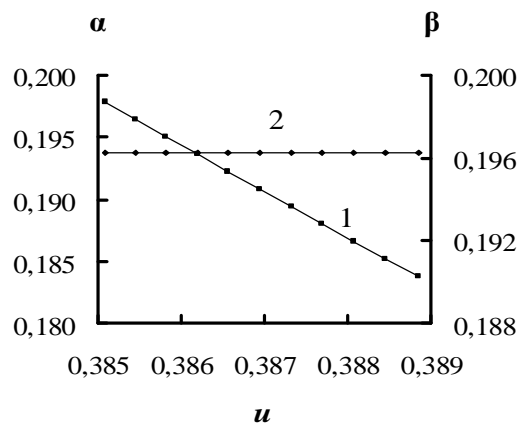


Рис. 10. Залежність тетраедричної ( $\alpha$ ) та октаедричної ( $\beta$ ) відстані від аніонного параметра u: 1 –  $\alpha$ , 2 –  $\beta$ .

## Висновки

1. Використання системи характеристичних йонно-атомних відстаней дозволило розрахувати кристалохімічні параметри шпінельних сполук  $Mg_A^{2+} [Al_{2-x}^{3+} Cr_x^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$ , синтезованих методом гідрокарбонатного співосадження.

2. Показано правдивість того, що оксидні шпінелі можна використовувати для вивчення зв'язку між радіусами катіонів та різноманітними структурними параметрами.

3. Для шпінельних твердих розчинів алюмінат-хромітів магнію описано кристалохімічні параметри, які визначають атомні взаємодії у шпінельній структурі – параметер чарунки  $a$  та аніонний параметер  $u$ , тетраедричні та октаедричні ефективні відстані та кути між хімічними зв'язками, які визначають їх фізико-хімічні властивості.

**Сиренко Г.О.** – академік Академії технологічних наук України, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної і фізичної хімії ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Татарчук Т.Р.** – член-кореспондент Академії технологічних наук України, кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної і фізичної хімії ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Мислін М.В.** – студентка 4 курсу Інституту природничих наук ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

- [1] G.I. Belyih, V.T. Gritsyina, L.V. Udalova, *Voprosyi atomnoy nauki i tehniki*, 85 (3), 101 (2004).
- [2] E.G. Ledovskaya, S.V. Gabelkov, L.M. Litvinenko, D.S. Logvinkov, A.G. Mironova, M.A. Odeychuk, N.S. Poltavtsev, R.V. Tarasov, *Voprosyi atomnoy nauki i tehniki*, 15 (1), 160 (2006).
- [3] H. Kojitani, A. Enomoto, S. Tsukamoto, M. Akaogi, H. Miura, H. Yusa, *Journal of Physics*, 215 (4), 012098 (2010).
- [4] H. Fan, M. Knez, R. Scholz, K. Nielsch, E. Pippel, D. Hesse, U. Goësele, M. Zacharias, *Nanotechnology*, 17, 5157 (2006).
- [5] A. Saberina, F. Golestani-Fardb, M. Willert-Poradaa, Z. Negahdaria, C. Liebscher, B. Gosslerd, *Ceramics International*, 35 (3), 933 (2009).
- [6] C. Păcurariua, I. Lazăua, Z. Ecsedîa, R. Lazăua, P. Barvinschib, G. Mărgineanc, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2–3), 707 (2007).
- [7] K. Prabhakaran, D.S. Patil, R. Dayal, N.M. Gokhale, S.C. Sharma, *Materials Research Bulletin*, 44 (3), 613 (2009).
- [8] Z. Ding, M. Zhang, J. Han, *Bulg. J. Phys.* 30, 152 (2003).
- [9] Z.Z. Ziman, *Osnovi strukturnoyi kristalografii* (Harkiv, HNU imeni V.N. Karazina, 2008).
- [10] K.E. Sickafus, J.M. Wills, N.W. Grimes, *J.Am.Ceram.Soc.*, 82 (12), 3279 (1999).
- [11] D.O.Charkin, A.I.Baranov, P.S.Berdonosov, *Metodicheskaya razrabotka k praktikumu «Nachala himicheskogo eksperimenta»*, (Moskva, 2007).
- [12] S.S. Lisnyak, M.P. Matkivskiy, I.Y. Perkatyuk, *Ukr. him. zhurn.*, 69 (8), 88 (2003).
- [13] R.D.Shannon, *Acta Crystallogr.*, Sect A: Found. Crystallogr., A32, 751 (1976).
- [14] G.P. Kostikova, Yu.P. Kostikov, *Neorganicheskie materialyi*, 29 (8), 1136 (1993).

H.O. Sirenko, T.R. Tatarchuk, M.V. Myslin

## Synthesis and Crystallochemical Study of Spinel $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$ Obtained by Co-Precipitation Method

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine  
Tel. (0342) 77.64.15; (050) 086.73.45, e-mail: [tatar\\_ch@inbox.ru](mailto:tatar_ch@inbox.ru)*

The samples of solid solutions  $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$  (where  $x = 0...2$  by step 0.2) were synthesized by co-precipitation method. Crystal parameters of spinel solid solutions were calculated: cell parameter  $a$ , anion parameter  $u$ , the deviation from the ideal structure  $\delta$ , tetrahedral and octahedral distances  $\alpha$  and  $\beta$ , the volume  $V$  and density of the unit cell, the angles between chemical bonds  $\text{AOB}$  and the  $\text{BOB}$ . It is shown that  $a$  does not change (0.1938 nm),  $\beta$  varies from 0.1903 – 0.1987 nm; unit cell parameter changes from 0.8057 to 0.8281 nm; anionic parameter that indicates the deviation from the ideal structure varies from 0.3889 to 0.3851;  $\delta$  varies from 0.0139 to 0.0101, the volume of the unit cell changes from 0.5229 to 0.5678 nm<sup>3</sup>; X-ray density varies from 3606.74 to 4491.55 kg/m<sup>3</sup>; angle tetrahedral cation–Oxygen–octahedral cation increases ( $\angle \text{AOB} = 160.19...^\circ - 161.53...^\circ$ ), and the angle of the octahedral cation–Oxygen–octahedral cation decreases ( $\angle \text{BOB} = 96.63...^\circ - 94.82...^\circ$ ).

**Key words:** magnesium aluminate, spinel, co-precipitation, anion parameter.