

INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VUIA"  
TIMISOARA  
FACULTATEA DE TECHNOLOGIE CHIMICA

MASEOXIDICE CU STRUCTURA MIXTA

Teză de doctorat

BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"  
TIMIȘOARA

Conducător științific:

Acad. Prof. dr. C. DRAGULESCU

Prof. dr. D. BECHERESCU

Doctorand,

ing. VERONICA CHIRIAC

TIMIȘOARA  
1983

INSTITUTUL POLITEHNIC TIMIȘOARA  
BIBLIOTECA  
CENTRALĂ  
Volumul Nr. 480055  
Dulap 198 Lit. H

# C U P R I N S

Cap.I. Structura, formarea și proprietățile fazelor spinelice .....	1
I.1. Structura rețelei cristaline de tip spinelic .....	2
I.2. Unele aspecte termodinamice și cinetice ale formării spinelilor .....	23
I.3. Interacțiuni cu conservarea structurii spinelice .....	32
Cap.II. Formarea și proprietățile fazelor spinelice ternare în sistemul $ZnO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$ .....	37
II.1. Studiul difractometric al formării fazei spinelice ternare .....	39
II.1.1. Formarea fazei spinelice ternare în funcție de condițiile tratamentului termic .....	39
II.1.2. Dependența parametrului rețelei spinelului ternar de compoziția sa oxidică și condițiile tratamentului .....	43
II.2. Relația compoziție-structură-culoare în sistemul $ZnO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$ .....	47
II.2.1. Dependența culorii de compoziția oxidică a maselor din sistemul ternar .....	47
II.2.2. Relația între culoarea maselor din sistemul ternar și condițiile tratamentului termic la care au fost supuse .....	53
II.2.3. Aupra culorii maselor oxidice conținând ionul $Cr^{3+}$ .....	57
Cap.III. Compoziția fazală și interacțiunea componentilor în siste- mul $MgO - ZnO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$ .....	61
III.1. Interacțiunea componentilor în sistemul pseudo- ternar $MgO - ZnO - R_2O_3$ .....	61
III.2. Reacții de substituție și adiție în sisteme spinel- oxid bivalent .....	65
Cap.IV. Interacțiuni fizico-chimice în sistemul pseudobinar spinel $ZnO.0,9 Al_2O_3.0,1 Cr_2O_3 - granat 3 CaO.Cr_2O_3.3 SiO_2$ .....	77
IV.1. Manifestarea heteromorfismului în proprietățile unor amestecuri de spinel $ZnO.0,9 Al_2O_3.0,1 Cr_2O_3$ și granat $3 CaO.Cr_2O_3.3 SiO_2$ .....	78
IV.1.1. Caracteristicile de culoare ale maselor oxidice cu structură mixtă din sistemul spinel-granat cercetat .....	78

IV.1.2. Proprietăți electrice și magnetice ale maselor oxidice cu structură mixtă din sistemul spinel-granat cercetat .....	82
IV.2. Comportarea maselor oxidice din sistemul spinel ZnO.0,9 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .0,1 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - granat 3 CaO.Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3 SiO <sub>2</sub> ...	87
la dizolvarea lor în unele sticle ușor fuzibile	
IV.2.1. Asupra culorii conferite de pigmenții cu structură mixtă din sistemul cercetat unei sticle ușor fuzibile, pe bază de bor .....	88
IV.2.2. Influența adaosurilor de Cr <sup>3+</sup> provenit din mase oxidice cu structură mixtă asupra conductibilității electrice a unei sticle borosodice .....	93
C o n c l u z i i .....	99
B i b l i o g r a f i e .....	103

Varietatea proprietăților fizice și chimice - extrem de interesante și cu o importanță practică deosebită - ale oxizilor micști, îndeosebi ale spinelilor, a determinat de-a lungul anilor un interes crescând față de chimia și tehnologia acestei clase de compuși.

Preocuparea constantă față de studiul fazelor spinelice se datorește, în primul rând, faptului că în cadrul aceleiași structuri este posibilă o variație în limite foarte largi a compoziției, atât calitative cât și cantitative, însoțită de modificarea în limite la fel de largi a proprietăților. Principalele direcții abordate în cercetare, așa cum rezultă din literatura de specialitate a ultimilor ani, se pot sintetiza după cum urmează: studiul formării fazelor spinelice [1-5], stabilirea condițiilor optime de obținere industrială a acestora [6-11], cercetarea structurii [12-15], a proprietăților și aplicațiilor lor [16-21].

Aplicarea rezultatelor studiilor teoretice și experimentale asupra spinelilor a făcut ca, în prezent, practic să nu existe domeniu al tehnicii contemporane în care masele spinelice să nu-și fi găsit utilizarea sub o formă sau alta. Astfel, în domeniul materialelor ceramice, refractarele spinelice sînt rezistente la temperaturi în jur de  $2000^{\circ}\text{C}$ , iar pigmentii conținînd spineli sînt recomandați pentru stabilitatea lor termică ridicată. În electrotehnică, se utilizează ca termistori, iar în electronică utilizările feritelor sînt atât de numeroase, încît este dificil a le enumera. Utilizarea feritelor în electronică a permis dezvoltarea a numeroase ramuri tehnice cum sînt: radio, televiziunea, telecomunicațiile, automatizarea, calculatoarele etc. Se întîlnesc spineli în compoziția unor catalizatori oxidici și de asemenea drept componente a unor luminifori.

Incadrîndu-se în acest domeniu de preocupări, lucrarea de față prezintă studiile noastre privind formarea, proprietățile și unele interacțiuni ale spinelilor micști din sistemul  $\text{MgO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ . Teza de doctorat este întocmită pe baza unor lucrări comunicate la sesiuni științifice cu caracter național și internațional și publicate, respectiv depuse spre publicare [22,23,24,25,26,27,28,29,30].

INSTITUTUL DE  
FIZICĂ  
BUCUREȘTI

# I. S T R U C T U R A , F O R M A R E A S I P R O P R I E T A T I L E F A Z E L O R S P I N E L I C E .

Compușii oxidici, ce cristalizează izomorf cu mineralul  $MgAl_2O_4$  numit spinel, sînt cunoscuți sub denumirea de spineli sau spinelide [31,32]. Formula generală a acestora poate fi scrisă sub forma:  $Ac_1, Bc_2, Cc_3, \dots, Zc_nO_4$  unde A, B, C, ... Z reprezintă cationi cu diferite stări de oxidare, iar  $c_1, c_2, \dots, c_n$  coeficienții lor stoichiometrici, care respectă relația:

$$\sum_{i=1}^n c_i = 3$$

Exemple de oxizi micști de tip spinelic sînt indicate în tabelul 1.

Tabelul 1 . Oxizi micști de tip spinelic

Valența cationilor A și B	Formula simplă și celula elementară	E x e m p l e
1      3	$A_{0,5}B_{2,5}O_4$ $A_4^+B_{20}^{3+}O_{32}^{2-}$	LiFe <sub>5</sub> O <sub>8</sub> ; LiAl <sub>5</sub> O <sub>8</sub>
1      4	$A_{1,33}B_{1,66}O_4$	
1      5	$A_{1,75}B_{1,25}O_4$	
6      1	$AB_2O_4$ $A_8^{6+}B_{16}^{+}O_{32}^{2-}$	B = Li, Na și A = Mo, W Ag <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ; K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>
2      3	$AB_2O_4$ $(A_8^{2+}B_{16}^{3+}O_{32}^{2-})$	Spinel normal: AAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; ACr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; AFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; A = Cd, Zn ARh <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; A = Co, Cu, Mg, Ni, Zn; Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; AV <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; A = Co, Mg, Zn Spinel invers: AFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; A = Co, Ni, Fe; AGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; A = Mg, Ni; Spinel cu grad de inversie 1 MnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (0,1-0,3); NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (0,3); CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (0,1); MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (0,2); MgGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (0,67)
4      2	$AB_2O_4$ $(A_8^{4+}B_{16}^{2+}O_{32}^{2-})$	Spinel normal: B <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub> ; B = Mg, Fe, Co, Ni; Spinel invers: B <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> ; B = Zn, Fe, Co, Mg;

Tabelul 1 (continuare)

Valența cationilor A și B	Formula simplă și celula elementară	E x e m p l e
		$B_2SnO_4$ ; B = Zn, Co; $Pb_3O_4$
2 5	$A_{2,33}B_{0,66}O_4$	
2 5	$A_{2,5}B_{0,5}O_4$	
2, 3, 4	$A_{1,5}BC_{0,5}O_4$ ( $A_{12}^{2+}B_8^{3+}C_4^{4+}O_{32}^{2-}$ )	$Ni_3Fe_2TiO_8$
1, 3, 4	$ABCO_4$ ( $A_8^{+}B_8^{3+}C_8^{4+}O_{32}^{2-}$ )	$LiRhMnO_4$

I.1. S t r u c t u r a r e ț e l e i c r i s t a l i n e

de tip spinelic.

Structura spinelului a fost determinată pentru prima dată de Bragg [34] și independent de Nishikawa [35] :

În rețeaua de tip spinel cu simetrie cubică, aparținând grupului spațial  $Oh^7 - Fd\bar{3}m$  [31, 36-40], ionii de oxigen, mai voluminoși avînd o mobilitate mai mică, determină o rețea cubică compactă, relativ rigidă, cu parametrul de rețea egal cu  $a/2$ . În raport cu aceasta se definesc două tipuri de poziții în care se dispun cationii coordinați tetraedric respectiv octaedric. Cationii coordinați tetraedric au o distribuție de tip diamant, rezultată prin întrepătrunderea a două rețele cubice compacte, cu parametrul celulei egal cu  $a$ , la  $1/4$  din lungimea diagonalei cubului.

Aranjamentul cationilor cu coordinare octaedrică, care alcătuiesc cea de-a doua subrețea, este mai complicat (vezi fig.1). El rezultă prin întrepătrunderea unei rețele cubice compacte cu parametrul celulei egal cu  $a$  cu alte trei identice, la  $1/4$  din diagonalele fețelor ce se intersectează într-un vîrf.

În mod obișnuit, celula elementară a rețelei spinelice se descrie luînd ca reper rețeaua cationilor tetracoordinați. Această celulă elementară cuprinde opt unități  $A_{c_1}B_{c_2} \dots Z_{c_n}O$  și poate fi

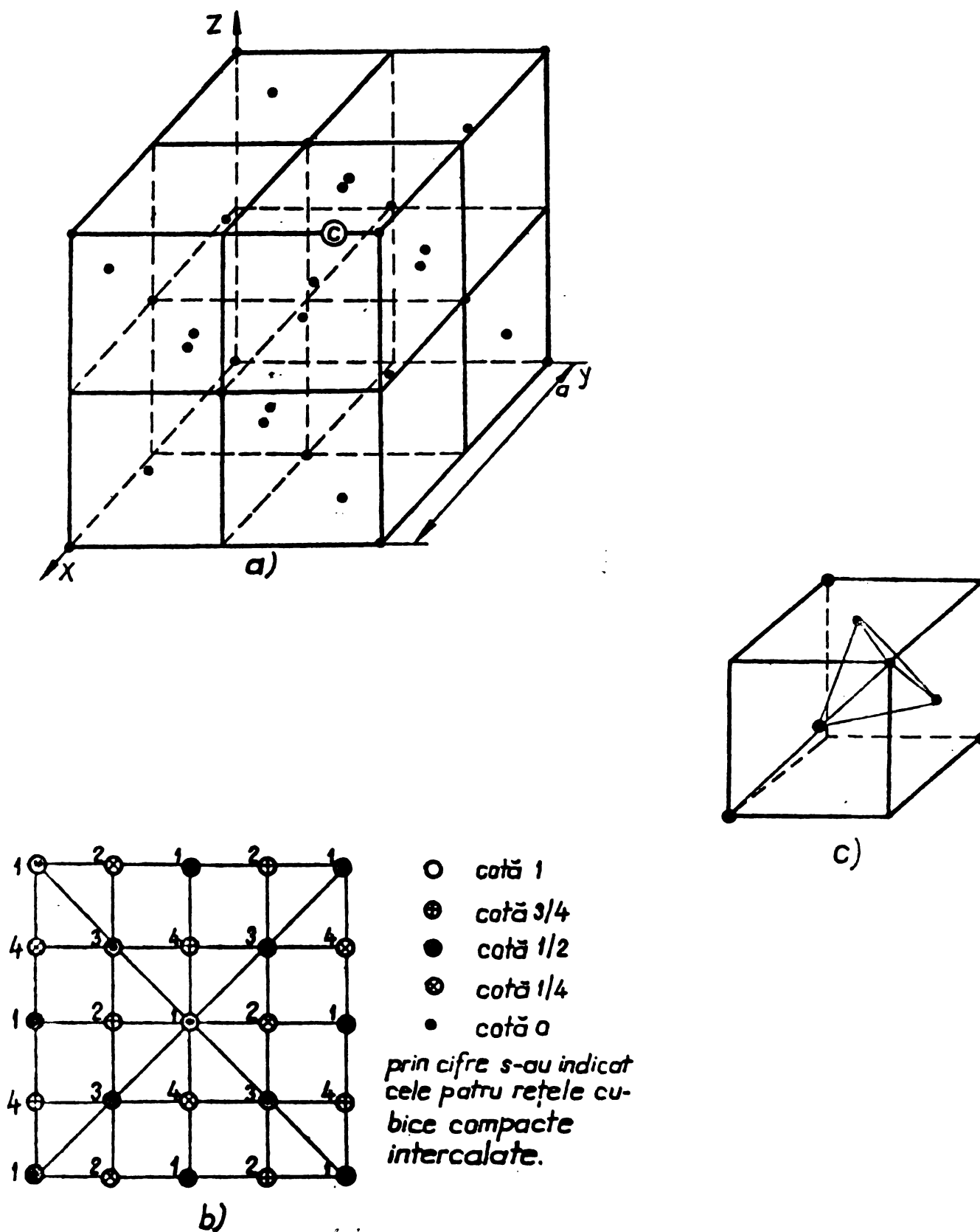


Fig.1. Subrețeaua cationilor coordinați octaedric în rețeaua binelică.

- a) Celula elementară a acestei subrețele;  
 b) Celula elementară văzută de sus (prin cifre s-au indicat cele patru rețele cubice compacte, intercalate); ○ - cotă 1 ;  
 ⊕ - cotă 3/4 ; ● - cotă 1/2 ; ⊗ - cotă 1/4 ; • - cotă 0 ;  
 c) Dispoziția cationilor în octantul marcat cu c în fig.1a .

divizată în opt octanți (fig.2b) cu ocupare specifică. În figura 2a sînt prezentați doi octanți adiacenți ai acestei celule. După cum se vede, cei doi octanți se diferențiază prin modul de ocupare cu cationi hexacoordinați (O și 4).

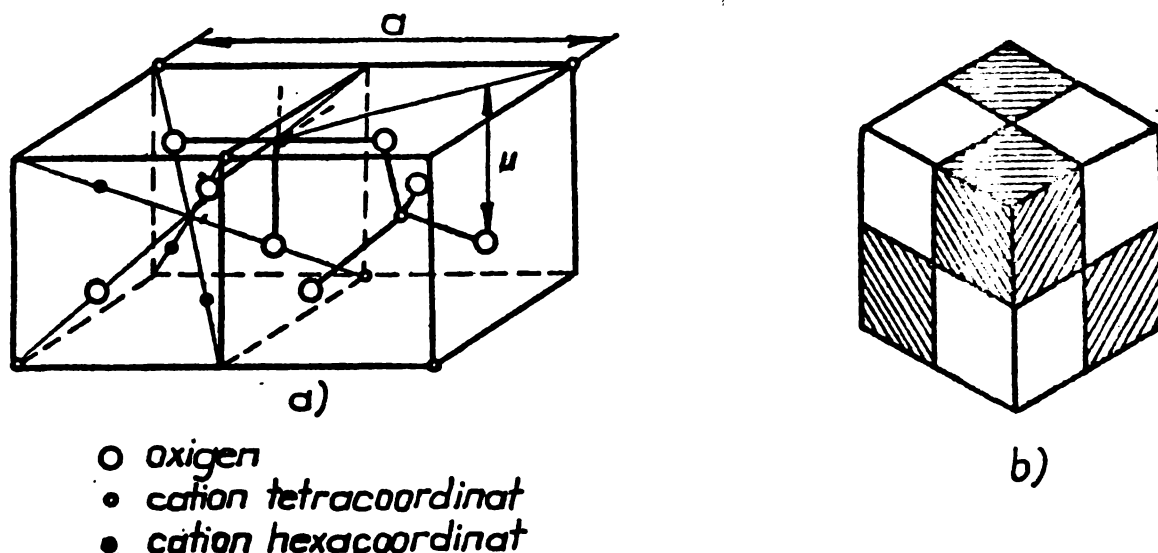


Fig.2. Doi octanți adiacenți ai celulei elementare spinelice cînd se ia ca reper rețeaua cationilor tetracoordinați.

a) dispoziția ionilor;

b) poziția relativă a octanților identici în structura spinelică, avînd ca reper rețeaua cationilor tetracoordinați;

O - oxigen; o - cation tetracoordinat; ● - cation hexacoordinat.

Rețeaua spinelică mai poate fi redată și cu ajutorul unei celule elementare avînd ca reper subrețeaua cationilor hexacoordinați (fig.1).

Această celulă elementară se obține ușor pornind de la un cub cu fețe centrate avînd în pozițiile caracteristice cationi hexacoordinați.

Se aleg două vîrfuri situate pe o axă ternară. Pe diagonalele fețelor ce se întretaie într-un vîrf, la  $1/4$  din lungimea lor, sînt amplasați simetric cîte doi cationi, iar pe diagonalele planelor mediane, din poziția perpendiculară pe diagonalele fețelor cu care sînt paralele, la aceleași distanțe, se mai așează cîte doi cationi.

Prin urmare, doi octanți din această celulă elementară, sînt identici atunci cînd au o muchie comună.

Doi octanți adiacenți sînt simetrici în raport cu centrul feței



comune iar doi octanți care au un vîrf comun sînt simetrici în raport cu acesta.

Rețeaua cubică compactă a oxigenului, cu parametrul  $a/2$  în-  
tretaie octanții la jumătatea muchiei.

Rețeaua cationilor tetracoordinați, se intersectează cu cea a  
cationilor coordinați octaedric în punctul de coordonate:  $7/8, 3/8,$   
 $7/8$ , astfel încît în fiecare octant apare cîte un singur cation  
anturat tetraedric, în golul opus celui anturat de cationii hexa-  
coordinați.

Celula elementară a cationilor hexacoordinați astfel ocupată,  
devine celulă elementară spinelică.

Față de celula elementară descrisă în literatură și prezentată  
în figura 2, considerăm că reprezentarea rețelei spinelice în raport  
cu subrețeaua cationilor hexacoordinați prezintă avantajul ocupării  
egale a tuturor octanților. Un octant al acestei celule, cu distri-  
buția ionilor prezentată în figura 3, corespunde stoichiometriei  
 $AB_2O_4$  și prin multiplicarea sa cu respectarea regulilor de simetrie  
și identitate amintite, realizează rețeaua. Alegerea ca reper a ace-  
stei celule elementare prezintă și avantajul de a pune în evidență  
mai clar rețeaua relativ rigidă a oxigenului, care este de fapt gene-  
ratoarea structurii.

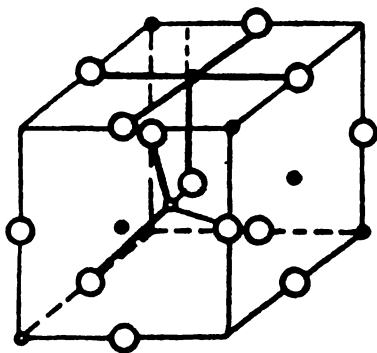


Fig.3. Ocuparea unui octant  
al celulei elementare spinelice,  
concepută avînd ca reper celula  
elementară a cationilor cu  
coordinare octaedrică.  
O - ioni de oxigen  
● - cationi coordinați tetraedric  
o - cationi coordinați octaedric.

În celula elementară spinelică există 96 poziții tetraedrice și  
32 poziții octaedrice. Pozițiile tetraedrice se împart în patru ca-  
tegorii neechivalente: 8(a), 8(b), 32(c), 42(d), iar cele octaedrice  
în două: 16(e) și 16(f) [31]. În figura 4 se arată un sfert din  
aceste poziții, cuprinse în doi octanți adiacenți ai celulei ele-  
mentare avînd ca reper subrețeaua cationilor coordinați tetraedrici  
(fig.2).

Pozițiile tetraedrice (a) (1 și 2) se găsesc într-un colț și în centrul octanțului drept și sînt ocupate cu cationi tetra-coordinați iar cele de tip (b) (3 și 4) într-un colț și în centrul octanțului stîng fiind libere. Pozițiile tetraedrice de tip (c) (13-20) se găsesc pe diagonalele octanților, alternativ sus, jos și sînt ocupate cu ioni de oxigen. Pozițiile tetraedrice de tip (d) (21-32) se găsesc la jumătatea muchiilor și în centrul fețelor octanților și sînt neocupate. În sfîrșit, pozițiile octaedrice situate pe diagonalele octanților, în alternanță cu pozițiile de tip (c), sînt ocupate de cationi de tip (e) (9-12) în octanțul stîng și sînt libere (tip f)(5-8) în octanțul drept. Comparînd cei doi octanți în raport cu operația de translare paralelă, se constată că pozițiile de tip (c) și (d) se mențin identice, în timp ce pozițiile de tip (a) și (b), ca și cele de tip (e) și (f) se înlocuiesc unele pe altele (adică pozițiile ocupate devin libere și invers). Ținînd cont de toate acestea, rețeaua spinelică se poate construi prin translare paralelă a celor doi octanți.

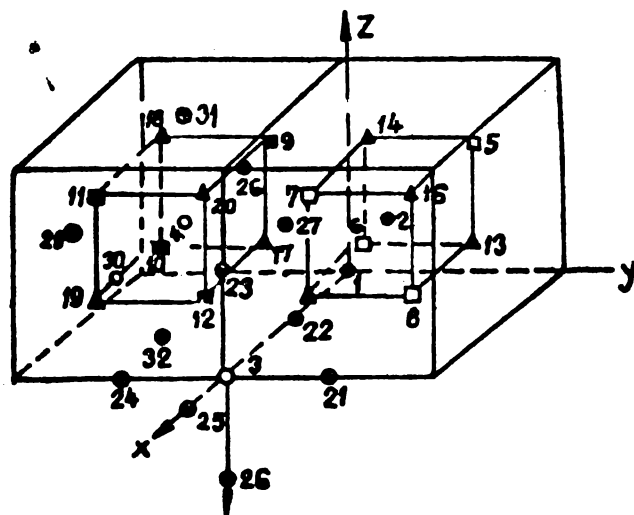


Fig.4. Distribuția pozițiilor neechivalente în doi octanți adiacenți ai celulei elementare spinelice.

- - poziții tetraedrice tip (a); ● - poziții tetraedrice tip (b);  
 ▲ - poziții tetraedrice tip (c); △ - poziții tetraedrice tip (d);  
 ■ - poziții octaedrice tip (e); □ - poziții octaedrice tip (f);

I.1.1. Caracteristicile cantitative ale celulei elementare a spinelilor ideali.

Din structura compactă a rețelei ionilor de oxigen, considerați ca sfere rigide, tangente, cu raza ( $r$ ) egală cu  $1,32 \text{ \AA}$  se pot calcula mărimile caracteristice rețelei spinelice ideale.

Parametrul rețelei  $a$ , este dat de relația  $a = 4\sqrt{2} r$  și este egal cu  $7,5 \text{ \AA}$ ; raza golurilor tetraedrice este dată de relația:

$$r_t = \frac{\sqrt{3}}{8} a - r$$

și este egală cu  $0,297 \text{ \AA}$ , iar raza golurilor octaedrice este dată de relația:

$$r_o = \frac{1}{4} a - r$$

și este egală cu  $0,546 \text{ \AA}$ .

O altă mărime importantă este parametrul de oxigen  $u$ . Acesta este definit (în cazul reperului celulă elementară a cationilor tetracoordinați) ca raportul dintre distanța ionilor de oxigen până la o față mai îndepărtată a octantului și parametrul de rețea. Pentru structura spinelică ideală  $u = 3/8 = 0,375$  (vezi fig.2).

Din analiza dimensiunilor golurilor, se vede că în interstițiile tetraedrice nu ar putea să încapă nici un cation. Concluzia este că ionii de oxigen se deplasează pe direcțiile diagonalelor octanților respectivi, avînd astfel loc o mărire a razei golurilor octaedrice vecine, neocupate.

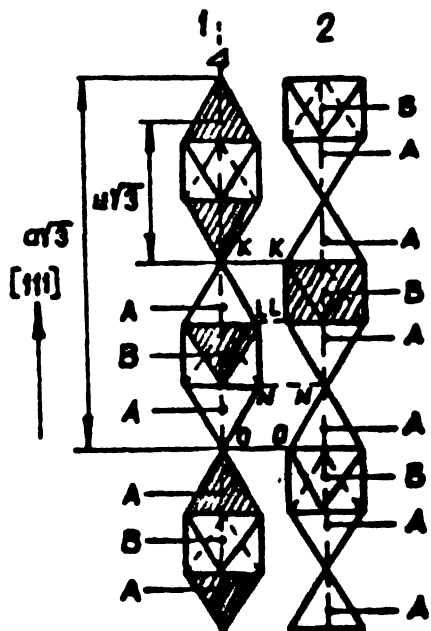


Fig.5. Succesiunea golurilor tetraedrice și octaedrice ocupate și neocupate de-a lungul direcției (111) în structura spinelică (golurile ocupate sînt hașurate).

- 1 - golurile tetraedrice (A) și octaedrice (B) de-a lungul axei ternare
- 2 - lanțul de octaedri și tetraedri corespunzătorii lui 1. Pentru claritate, lanțurile au fost deplasate la o distanță arbitrară.

Ocuparea golurilor octaedrice provoacă o deplasare mai mică a ionilor de oxigen, determinând o oarecare comprimare a golurilor tetraedrice vecine, neocupate. Structura spinelică reală, deformată ca urmare a ocupării golurilor, este prezentată în figura 5. În structura spinelică reală, parametrul de oxigen este deci mai mare decât valoarea ideală, ceea ce determină o oarecare afinare a structurii, o creștere a parametrului celulei și o scădere a interacțiunilor de schimb [42].

### I.1.2. Factorii care determină apariția structurii spinelice la compușii $AB_2O_4$ .

Se pune problema care sînt factorii ce determină apariția unei structuri spinelice la compușii de tip  $AB_2O_4$  [43].

Pentru aceștia, structurile cele mai obișnuite sînt: cea de sulfat de sodiu și de sulfat de potasiu la cristalele anisodesmice, cea de phenacit și olivină la cristalele mesodesmice și cea de spinel la cristalele isodesmice. Distincția stabilită între cele trei clase de cristale prezintă doar un interes de ordin practic. Se constată o morfotropie a structurilor determinată de modificarea proprietăților ionilor A și B sau de modificarea temperaturii. Transformările de structură și factorii care le determină sînt prezentate schematic în figura 6 și pot fi exemplificate după cum urmează.

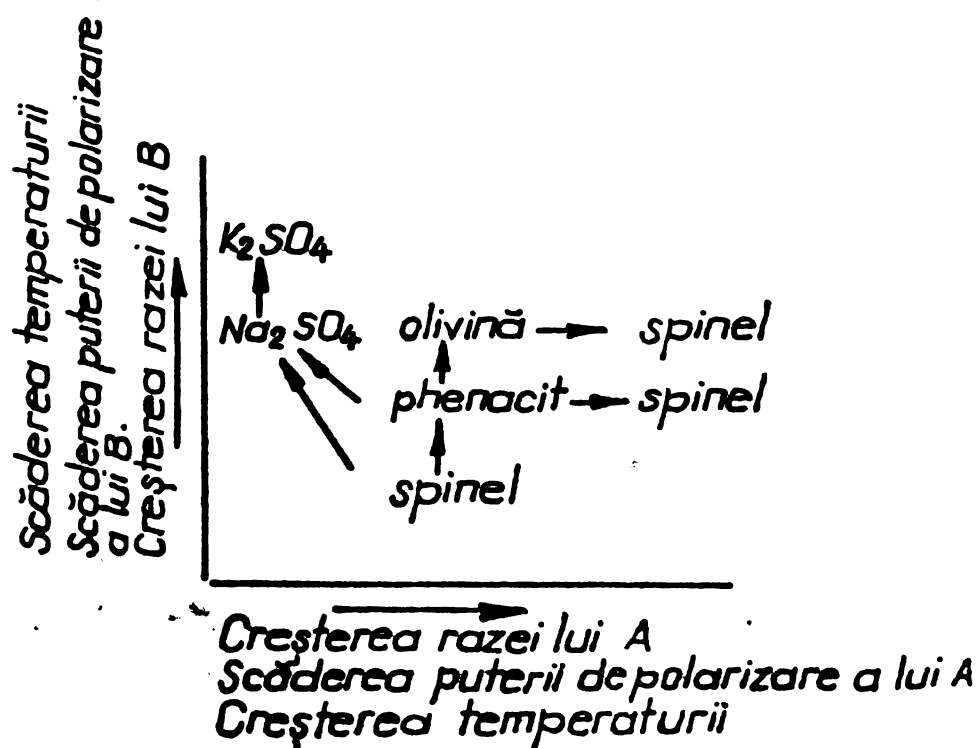


Fig.6. Morfotropia structurilor  $AB_2O_4$  și factorii care o

Spre deosebire de sulfatul de potasiu, sulfatul de litiu, în care ionul B (Li) are raza mai mică, are o structură de tip phenacit la temperatură joasă, respectiv o rețea spinelică la temperatură ridicată. Molibdatul de litiu are un aranjament de phenacit în timp ce molibdatul de argint, ce conține ionul  $Ag^+$  cu puterea polarizantă mai mare decât  $Li^+$ , are o structură spinelică.  $Al_2BeO_4$  are o structură de olivină în timp ce  $Al_2MgO_4$ , avînd cationul A de dimensiuni mai mari, prezintă un aranjament de tip spinel. În seria sulfatilor de K, Rb, Cs, trecerea la structură de tip phenacit are loc la temperatură cu atît mai mare, cu cît este mai mare raza cationului alcalin.

În concluzie, în primă aproximare apariția structurii spinelice este favorizată de prezența unor ioni B cu rază mică și putere polarizantă mare, a unor ioni A de rază mai mare și putere polarizantă redusă precum și de temperatură ridicată.

### I.1.3. Ordonarea în rețeaua spinelică.

Deoarece în rețeaua spinelică există cel puțin două tipuri de cationi, care se pot așeza în două feluri de goluri, apar în mod evident mai multe distribuții posibile ale cationilor.

Ordonarea structurii spinelilor stoichiometrice este privită sub două aspecte:

1) În primul rînd, ordinea la mică distanță se referă la coordonarea comparativă a celor două tipuri de cationi, adică la repartitia acestora între cele două tipuri de goluri. Din acest punct de vedere se disting: spineli normali, spineli inverși și spineli cu structură intermediară [44].

În spinelii normali golurile sînt ocupate omogen de un singur tip de cationi. Deci cationii de tip A, prezenți în proporție mai mică, ocupă golurile tetraedrice (a), iar cei de tip B, prezenți în proporție mai mare, ocupă golurile octaedrice (b). Structura ordonată a spinelilor normali este redată deci de formula  $A_a(B_b)_2O_4$ .

În spinelii inverși, golurile octaedrice au o ocupare neomogenă conținînd jumătate din cationii B și toți cationii A, iar golurile tetraedrice sînt ocupate omogen de cealaltă jumătate a cationilor B, prezenți în proporție mai mare. Această structură ordonată se poate reda prin formula  $B_aB_bA_bO_4$ .

În sfîrșit, în cazul spinelilor cu structură intermediară ambele tipuri de goluri au o ocupare neomogenă, conținînd atît cationii de tip A cît și cationii de tip B. Această structură dezordonată se poate reda prin formula  $(A_1-\lambda)_a(B_\lambda)_a(A_\lambda)_b(B_{2-\lambda})_bO_4$  în care para-

metrul  $\lambda$ , se numește grad de inversiune [45].

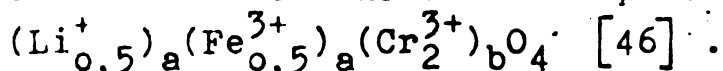
Formula indicată mai sus poate fi socotită drept formulă generală de redare a ordinei apropiate în spinelii  $AB_2O_4$ , deoarece pentru  $\lambda = 0$  se regăsește formula spinelilor normali iar pentru  $\lambda = 1$  cea a spinelilor inverși.

Spinelii pentru care  $\lambda = 2/3$ , au o repartiție întâmplătoare a cationilor în goluri și se numesc spineli de tip statistic.

2) Al doilea aspect al ordonării structurii spinelice vizează ordinea la mare distanță, adică distribuția ordonată a cationilor în cele două subrețele. Acest mod de ordonare se ia în considerare numai atunci când cel puțin o subrețea este alcătuită din cationi diferiți.

În acest sens se disting trei tipuri de ordonare [40]:

- Distribuția regulată 1:1 în subrețeaua cationilor tetracoordinați. În acest caz subrețeaua are o structură de tip blendă, fiecare cation de un anumit tip fiind înconjurat de patru cationi de alt tip. O astfel de ordonare a fost pusă în evidență pentru:



- Distribuția regulată 1:1 în subrețeaua cationilor coordinați octaedric, a fost pusă în evidență pentru prima oară pentru magnetită [47]. În subrețeaua cationilor octaedrici se dispun alternativ structurile de cationi  $Fe^{2+}$  și cele de  $Fe^{3+}$ , rezultate prin întrepătrunderea a câte două rețele cubice compacte ale fiecărui cation (de ex. 1 și 2 a  $Fe^{2+}$  și cele 3 și 4 a  $Fe^{3+}$  conform notațiilor din fig.2).

- Distribuția regulată 1:3 în subrețeaua cationilor coordinați octaedric, rezultată prin întrepătrunderea a trei rețele cubice compacte ale unui cation cu una a celuilalt (de ex. 1, 2, 4 cu 3 conform fig.2) a fost demonstrată pentru compusul  $(Fe^{3+})_a(Li_{0,5}^+)_b(Fe_{1,5}^{3+})_bO_4$  [48].

În cazul spinelilor nestoichiometrici, rețeaua prezintă defecte care pot apărea atât în subrețelele cationice (vacanțe cationice) cât și în rețeaua oxigenului (vacanțe anionice) [39].

În cazul feritelor  $Me^{II}O.Me_2^{III}O_3$  spinelii nestoichiometrici se obțin în mod curent prin oxidare (exces de  $Me_2^{III}O_3$ ) sau reducere (exces de  $Me^{II}O$ ). Prin analogie, vom denumi spineli "oxidați" cei cu exces de  $B_2O_3$  și spineli "reduși" cei cu exces de AO, în raport cu spinelii stoichiometrici  $AO.B_2O_3$ .

Dacă în cazul spinelilor oxidați (exces de  $B_2O_3$ ), prezența vacanțelor cationice este unanim admisă, în cazul celor reduși (exces de AO) se admite mai curînd, amplasarea cationilor în interstiții decât existența vacanțelor de oxigen [49], [50], [51].

Deși s-au făcut încercări [52], pînă în prezent nu există încă o descriere clară a tipurilor și distribuției defectelor în rețeaua spinelică.

I.1.3.1. Factorii care determină tendința cationilor de a ocupa un anumit tip de gol în rețeaua oxidică a spinelilor.

Formarea unei rețele spinelice normale sau inverse se datorează unor factori care reglează repartiția cationilor între pozițiile tetraedrice și cele octaedrice [53]. Dintre aceștia, mai importanți sînt:

1) Razele cationilor. Deoarece raza golului octaedric este de aproape două ori mai mare decît raza celui tetraedric, cationii cu volum mai mare vor avea tendința să ocupe golurile octaedrice. Din acest punct de vedere, în general, în cazul cationilor  $2^+ - 3^+$  este favorizată structura de spinel invers, iar în cazul cationilor  $2^+ - 4^+$  cea de spinel normal.

În felul acesta se poate explica de ce  $M_2^{2+}GeO_4$  ( $r_{Ge^{4+}} = 0,53 \text{ \AA}$ ) au structură de spinel normal în timp ce  $M_2^{2+}SnO_4$  ( $r_{Sn^{4+}} = 0,71 \text{ \AA}$ ) au structură de spinel invers.

Influența dimensiunii cationilor în raport cu acuperea golurilor poate fi aplicată numai la ioni cu aceeași sarcină și aceeași structură electronică.

2) Sarcina cationilor. Energia unei rețele cristaline ionice se compune din patru termeni și anume: energia electrostatică (Madelung), energia de repulsie la distanțe mici (Born), energia de atracție van der Waals și energia de vibrație a ionilor din cristal. Primii doi termeni sînt pozitivi iar ceilalți doi sînt negativi [54].

Deoarece energia electrostatică (termenul preponderent) depinde direct proporțional de sarcina ionului și invers proporțional de distanța minimă pînă la ionul de semn contrar, rezultă că la aceeași rază, ioni cu sarcină mai mare vor prefera golurile octaedrice. Astfel, în titanatul de magneziu ( $r_{Mg^{2+}} = 0,65 \text{ \AA}$ ), ( $r_{Ti^{4+}} = 0,68 \text{ \AA}$ ) titanul ocupă poziții octaedrice, realizîndu-se o structură de spinel invers. După cum se poate observa, creșterea sarcinii cationului ca și creșterea razei măresc tendința acestuia de a ocupa golurile octaedrice.

3) Configurația electronică a cationilor. Se constată că în unele cazuri, ioni cu densități de sarcină aproximativ egale (aceeași sarcină și raze apropiate) au tendință diferită de ocupare a golurilor. Acest fapt se datorează configurațiilor lor electronice diferite [55], [56]. Astfel, în timp ce  $Zn^{2+}$  ( $r = 0,74 \text{ \AA}$ ) are tendință pronunțată de a ocupa golurile tetraedrice (dar poate fi întîlnit și în golurile octaedrice [46]);  $Fe^{2+}$  ( $r = 0,76 \text{ \AA}$ ) are tendință de a ocupa golurile octaedrice (deși poate fi întîlnit și în goluri tetraedrice).

Configurația electronică a cationilor își spune cuvîntul în ceea ce privește tendința de ocupare a pozițiilor tetraedrice sau octaedri-

ce, prin influența câmpului cristalin. O astfel de influență nu apare în cazul ionilor cu structură de gaz nobil, cu substrat  $d$  semicomplet sau complet ocupat. Acesta este motivul pentru care ioni ca:  $Li^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$  (configurație de gaz rar)  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  (substrat  $d$  semiocupat) și  $Zn^{2+}$ ,  $Ga^{3+}$  (substrat  $d$  complet ocupat) pot fi întâlniți atât în goluri tetraedrice cât și în cele octaedrice, în funcție de preferința partenerului impusă de parametrii amintiți. Influența câmpului cristalin își spune cuvântul în cazul cationilor cu nivel  $d$  ocupat parțial. Teoria influenței câmpului cristalin asupra stabilizării energetice a ionilor a fost inițiată de Romeijn [57] și desăvârșită apoi de Orgel [58], Dunitz [59] și McClure [60]. În esență, influența câmpului cristalin, adică a proximei vecinătăți, constă în următoarele [61]:

Atunci când un cation cu nivel  $d$  în curs de completare intră în câmpul electrostatic, de simetrie mai scăzută decât cea sferică, al unor sarcini negative, considerate punctiforme (anioni sau dipoli numiți liganzi), are loc suprimarea degenerării energetice a orbitalilor  $d$ . Orbitalii orientați pe direcția liganzilor își măresc energia în timp ce aceia orientați pe direcții intermediare și-o micșorează. Scindarea orbitalilor  $d$  în câmp tetraedric și octaedric este indicată în figura 7.

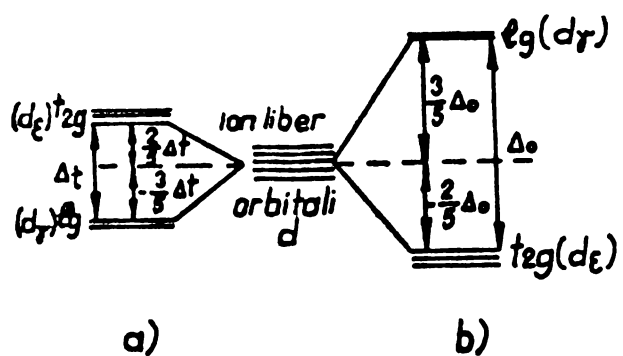


Fig.7. Scindarea orbitalilor

$d$  : a) în câmp tetraedric;

b) în câmp octaedric;

$\Delta_o$  - scindarea energetică în câmp octaedric,

$\Delta_t$  - scindarea energetică în câmp tetraedric,

$$\Delta_t = \frac{4}{9} \Delta_o$$

Valoarea scindării energetice se determină din date optice și depinde de intensitatea câmpului electrostatic creat de liganzi. Din acest punct de vedere liganzii se pot ordona într-un șir, în ordinea crescătoare a scindării  $\Delta$  pe care o realizează, șir numit serie spectrochimică.

Datorită diferențierii energetice a orbitalilor  $d$ , în funcție de relația ce se stabilește între parametrul de scindare  $\Delta$  și energia necesară cuplării de spin  $P$ , configurațiile  $d^4 - d^6$  în câmp tetraedric, pot apărea în două stări. Starea de spin maxim, normală, se realizează atunci când  $\Delta < P$  iar cea de spin minim apare atunci când  $\Delta > P$ .



Stabilizarea energetică a unui ion tranzițional prin influența câmpului cristalin este dată de relațiile:

$$\Delta E = \frac{1}{10} \Delta (4m - 6n)$$

pentru ionii în câmp octaedric ( $\Delta$  - parametrul de scindare;  $m$  - numărul de electroni pe orbitalii  $d_t$ ;  $n$  - numărul de electroni pe orbitalii  $d_g$ ) și

$$\Delta E = \frac{1}{10} \Delta (6p - 4q)$$

pentru ionii în câmp tetraedric ( $\Delta$  - parametrul de scindare;  $p$  - numărul de electroni pe orbitalii  $d_g$ ;  $q$  - numărul de electroni pe orbitalii  $d_t$ ).

Trebuie să remarcăm că pentru configurațiile  $d^5$  (semiocupare) și  $d^{10}$  (ocupare completă) în starea normală de spin maxim stabilizarea energetică este nulă ( $\Delta E = 0$ ).

În cazul cationilor cu configurații  $d^4$  - spin maxim ( $Mn^{3+}$ ),  $d^7$  - spin minim ( $Co^{2+}$ ,  $Ni^{3+}$ ) și  $d^9$  ( $Cu^{2+}$ ) apare o stabilizare suplimentară în câmp octaedric, ca urmare a suprimării degenerării orbitalilor  $t_{2g}$  și  $e_g$ , dar în special a acestora din urmă care sînt înegal ocupați, prin comprimarea octaedrului într-un plan ce conține două axe  $A^4$  (efect Jahn-Teller).

Efectul Jahn-Teller, adică stabilizarea unor configurații electronice ca urmare a distorsionării poliedrului de coordinare care suprimă degenerarea energetică a orbitalilor  $d_t$  și  $d_g$ , se manifestă, deși mai puțin, și în câmpuri tetraedrice pentru configurațiile  $d^3$ ,  $d^4$  - spin maxim și pentru  $d^8$  și  $d^9$  [62,63,64].

În tabelul 2 sînt indicate energiile de stabilizare în câmp cristalin pentru diferiți ioni tranziționali cu spin maxim, pe baza datelor lui Orgel, Dunitz și McClure cu privire la aquocomplecși. Datele se pot utiliza însă integral și pentru oxizi [66].

Urmărind datele tabelului, atrage atenția faptul că stabilizarea în câmp cristalin favorizează acapararea de către golurile octaedrice a tuturor ionilor cu spin maxim, cu excepția celor cu configurația  $d^5$ .

Prin urmare, explicarea tendinței cationilor de a ocupa anumite goluri în rețeaua spinelică este posibilă numai dacă se iau în considerare atât efectele coulombiene cît și influența câmpului asupra fiecărui caz concret în parte [65].

Tabelul 2. Energia de stabilizare în câmp cristalin pentru câțiva ioni și metale tranzitionale, din datele lui Orgel, Dunitz și McClure (în paranteză) cu privire la aquocomplecși.

Ionul	$-\Delta E$ octaedric Kcal/mol	$-\Delta E$ tetraedric Kcal/mol	$-(\Delta E_o - \Delta E_t)$ Kcal/mol
Mn <sup>2+</sup>	0	0	0
Fe <sup>2+</sup>	11,9 (11,4)	7,9 (8,5)	4 (3,9)
Co <sup>3+</sup>	- (45)	- (26,0)	- (19,0)
Co <sup>2+</sup>	22,2 (17,1)	14,8 (15,0)	7,4 (2,1)
Ni <sup>2+</sup>	29,2 (29,3)	8,6 (6,5)	20,6 (22,8)
Cu <sup>2+</sup>	21,6 (22,2)	6,4 (6,6)	15,2 (15,6)
Ti <sup>3+</sup>	20,9 (23,1)	14,0 (15,4)	6,9 (7,7)
V <sup>3+</sup>	38,3 (30,7)	25,5 (28,7)	12,8 (12,0)
V <sup>2+</sup>	- (40,2)	- (8,7)	- (31,5)
Cr <sup>3+</sup>	53,7 (60)	16,0 (13,3)	37,7 (46,7)
Mn <sup>3+</sup>	32,4 (35,9)	9,6 (10,6)	22,8 (25,3)
Fe <sup>3+</sup>	0	0	0

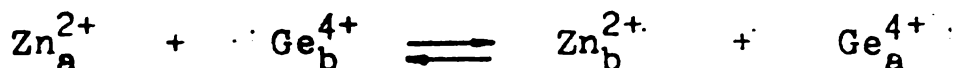
I.1.3.2. Alcătuirea seriei de ocupare preferențială a golurilor din rețeaua spinelică.

Din determinări experimentale s-a stabilit însă că unii ioni cum sînt Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ge<sup>4+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> au tendința preponderentă de a ocupa golurile tetraedrice; ioni ca Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> și Li<sup>+</sup> sînt indiferenți, putînd ocupa atât goluri tetraedrice cît și octaedrice în timp ce ioni de Ni<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, V<sup>4+</sup> și Rh<sup>3+</sup> ocupă în mod obișnuit doar goluri octaedrice [57].

Așezarea acestor ioni într-o astfel de succesiune, însoțită de ionii care se găsesc la începutul seriei să ocupe preferențial golurile tetraedrice față de cei care îi urmează, deși nu poate fi strict fundamentată teoretic, reprezintă o bază utilă pentru discutarea calitativă a repartiției cationilor între goluri în rețeaua spinelică, adică a ordonării la mică distanță.

Pe baza datelor experimentale, această serie este:  
 $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  
 $Mg^{2+}$ ,  $Li^+$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $Rh^{3+}$ .

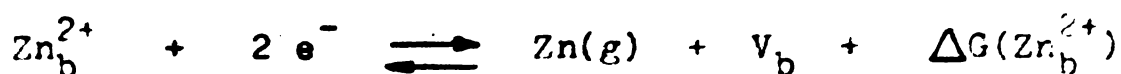
Poziția cationilor în serie [66] este determinată de variația entalpiei libere ( $\Delta G$ ) în reacția de interschimbare a ionilor considerați, aflați în goluri diferite. De exemplu, din valoarea pozitivă a variației entalpiei libere pentru reacția:



rezultă că ionul de zinc bivalent are tendință mai mare de a ocupa golul tetraedric decât ionul de germaniu tetravalent și se așează înaintea acestuia în seria amintită.

Rezolvarea cantitativă a problemei succesiunii ionilor în această serie se poate realiza prin atribuirea de valori arbitrare entalpiilor libere pentru fiecare atom, astfel încât diferența entalpiilor libere a doi ioni să corespundă variației de entalpie liberă ( $\Delta G$ ) în reacția lor de interschimbare.

O altă metodă pornește de la faptul că, variația entalpiei libere în reacția de interschimbare a ionilor ce ocupă poziții diferite în rețea, depinde de potențialele chimice efective ale ionilor în pozițiile considerate, putînd fi determinată ca diferență a entalpiilor libere (nivelelor energetice) ale ionilor de același fel în poziții diferite. Pentru determinarea nivelului energetic al unui anumit ion într-o poziție dată, se poate folosi imaginea rezervorului de electroni scoși din rețea la o distanță infinită. În acest caz interacțiunea electronilor cu rețeaua poate fi reprezentată ca un proces ce descrie îndepărtarea ionului din cristal și neutralizarea acestuia cu electroni de la sursa exterioară. O reacție de interschimbare a locurilor a doi ioni, ca cea descrisă mai sus pentru  $Zn^{2+}$  și  $Ge^{4+}$  presupune patru astfel de procese. Unul dintre ele este:



unde  $V_b$  reprezintă o vacanță cationică în poziția  $b$ .

Pentru reacția scrisă, deoarece  $\mu^0 = \Delta G^0$

$$\Delta G(Zn_b^{2+}) = G^0(Zn, g) + G^0(V_b) - G^0(Zn_b^{2+}) - 2\mu^0(e^-)$$

unde:

$\Delta G(Zn_b^{2+})$  = variația de entalpie liberă la formarea unui ion de zinc bivalent în poziție octaedrică,

$G^0(Zn, g)$  = potențialul chimic al atomului de zinc în stare gazoasă,

- $G^{\circ}(V_b)$  = entalpie liberă molară în condiții standard a unei vacanțe în poziție octaedrică,  
 $G^{\circ}(Zn_b^{2+})$  = entalpie liberă molară în condiții standard a ionului de zinc în poziție octaedrică,  
 $\mu^{\circ}(e^-)$  = potențialul chimic al electronului la distanță infinită.

Folosind celelalte trei expresii analoge (pentru  $Zn_a^{2+}$ ,  $Ge_a^{4+}$  și  $Ge_b^{4+}$ ) variația entalpiei libere pentru reacția de interschimbare a ionilor va fi:

$$\Delta G = G(Zn_b^{2+}) + G(Ge_a^{4+}) - G(Zn_a^{2+}) - G(Ge_b^{4+})$$

sau

$$\Delta G = \Delta G(Zn_{a,b}^{2+}) - \Delta G(Ge_{b,a}^{4+})$$

atunci cînd  $\mu(e^-) = 0$ , adică atunci cînd nivelele energetice ale ionilor se determină în raport cu nivelul energetic al electronilor situați la infinit.

Deși aceste expresii se verifică greu experimental și utilizarea lor în calcule este dificilă, ele conțin caracteristicile cantitative necesare calculului stabilității repartițiilor ionilor între golurile de tipuri diferite:

Pe baza calculelor efectuate, ce luau în considerare doar factorii coulombieni [67,68], s-a ajuns la câteva concluzii foarte importante, care experimental s-au verificat doar parțial. Se pare că:

- toți spinelii 2 - 4 sînt spineli inverși;
- spinelii  $M^{II}Al_2O_4$  și  $M^{II}Cr_2O_4$  sînt spineli normali;
- ionii de  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$  au o preferință deosebită pentru golurile tetraedrice;
- în cazul spinelilor 2 - 3, atunci cînd este posibilă ordonarea lor la mică distanță în două moduri diferite, între parametrul de rețea al spinelului normal și al celui invers există relația:

$$a_{\text{invers}} = a_{\text{normal}} - 0,07 \text{ (\AA)}$$

Datele experimentale arată excepții (destul de rare) de la primele trei concluzii ( $M_2^{II}GeO_4$  sînt spineli normali, în timp ce  $NiAl_2O_4$  este spinel cu structură intermediară iar  $Zn_2SnO_4$  este spinel cu structură inversă) dar nu o infirmă pe a patra.

#### T.1.4. Dezordonarea în rețeaua spinelică.

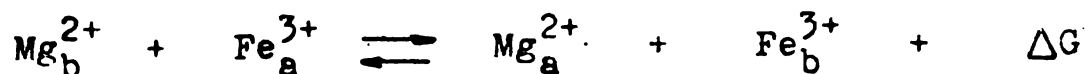
Deși distribuția ordonată a cationilor la mică distanță, adică în rețeaua de spinel normal sau invers, aduce o stabilizare energetică importantă a sistemului, la temperaturi destul de înalte, unii dintre cationi pot să ocupe poziții necorespunzătoare, realizându-se un anumit grad de inversie ( $0 < \lambda < 1$ ) sau de dezordine. Dezordinea se va păstra și la temperaturi mai scăzute dacă procesul de răcire are loc destul de rapid.

Dependența gradului de dezordonare de temperatură s-a constatat pentru o serie de spineli de tip ferită cum sînt:

$MgFe_2O_4$  [69],  $CuFe_2O_4$  [70,71],  $ZnFe_2O_4$  [72],  $CdFe_2O_4$  [73], [74] precum și pentru structuri mai complexe, cum sînt:  $Mg(Mn)Fe_2O_4$  [75],  $NiFeAl_2O_4$  [72] etc.

Studiul distribuției cationice a fost efectuat în aceste cazuri prin măsurători magnetice, dar o cercetare asemănătoare se poate realiza și prin studiul proprietăților optice (de ex. absorbție), folosind diferența nivelelor energetice ale ionilor tranziționali în poziții tetraedrice și octaedrice [57]. S-a confirmat pe această cale structura de spinel invers a  $NiAl_2O_4$  [76], stabilită anterior prin metoda röntgenografică [77]. În același scop este frecvent utilizată și metoda neutronografică [77].

S-a încercat explicarea dependenței de temperatură a gradului de dezordonare prin aplicarea legii acțiunii maselor la reacțiile de dezordonare. Pentru ferita de magneziu, care în stare ordonată are o structură de spinel invers, reacția de dezordonare se poate descrie prin ecuația:



Dacă se exprimă concentrația unui ion într-o anumită poziție prin fracțiunea de locuri ocupate de el și se notează concentrația ionului de magneziu în poziție tetraedrică  $[Mg_a^{2+}] = x$ , atunci constanta de echilibru (K) pentru reacția de dezordonare scrisă anterior este:

$$K = \frac{x \cdot (1 + x)}{(1 - x)^2}$$

Din binecunoscuta relație a lui van t'Hoff între constanta de echilibru și variația de entalpie liberă,

$$\ln K = - \frac{\Delta G}{RT} = - \frac{\sum \nu_i G_i^0}{RT}$$

480.050  
1984

rezultă că valoarea constantei de echilibru și deci și a gradului de

dezordonare, depinde atât de diferențele de entalpie cât și de cele de entropie ale ionilor care reacționează. Deoarece entropiile aceluiași ion în poziții a și b, determinate din spectrele de vibrație ale cristalului, sînt puțin diferite, influența termenului entropic asupra valorii  $K$  este neînsemnată, fără a fi egală cu zero și se poate scrie:

$$K = C \cdot \exp(-\Delta H/kT)$$

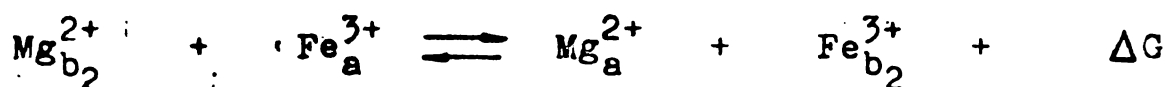
unde  $C$  este o constantă cu valoare apropiată de unitate fără a fi egală cu unu [72], [78], [79].

Din graficul dependenței gradului de dezordonare ( $x$ ) de temperatură, în coordonate,  $\ln K = f(1/T)$  se poate calcula  $\Delta H$  și  $C$ . Deoarece variația de entalpie,  $\Delta H$ , este determinată în primul rînd de distribuția cationică, era de așteptat ca dependența amintită să ia formă unei linii ușor curbate, a cărei pantă în fiecare punct să dea valoarea  $\Delta H$  pentru distribuția ionică concret realizată.

În pofida așteptărilor, pentru ferita de magneziu [79] ca și pentru cea de cupru [70, 71] dependența  $\ln K = f(1/T)$  este liniară, ceea ce ar indica independența în raport cu temperatura a variației de entalpie, a reacției de dezordonare și deci și independența în raport cu distribuția cationică.

S-a presupus că liniaritatea graficelor este probabil întâmplătoare, deoarece la aplicarea legii acțiunii maselor la reacția de dezordonare s-a admis că ionii cu o anumită coordinare se distribuie haotic pe toate direcțiile disponibile, adică nu s-a luat în considerare și ordonarea la distanță, în cadrul subrețelelor cationice.

Dacă se ia în considerare și ordinea în cadrul subrețelei cationilor hexacoordinați, se diferențiază două tipuri de poziții octaedrice:  $b_1$  ocupate de obicei de ionii  $Fe^{3+}$  și  $b_2$  ocupate de obicei de ionii  $Mg^{2+}$ . În acest caz, reacția de dezordonare în rețeaua feritei de magneziu va fi descrisă prin ecuația:



iar dacă se notează  $[Mg_a^{2+}] = [Fe_{b_2}^{3+}] = x$ , atunci constanta de echilibru va fi:

$$K' = \frac{x^2}{(1-x)^2}$$

Dependența lui  $K' = f(1/T)$  dă din nou o linie dreaptă, ceea ce înseamnă că corectarea modelării reacției de dezordonare prin considerarea diferențierii pozițiilor octaedrice nu este suficientă.

În continuare s-a pus problema luării în considerare atât a echilibrului între pozițiile octaedrice  $b_1$  și  $b_2$  (suprimarea ordinii la distanță) cât și a ordonării în rețeaua tetraedrică, adică a diferențierii pozițiilor  $a$  precum și a prezenței vacanțelor anionice - dar mai ales cationice [66].

În unele cazuri, ca de exemplu al  $MnFe_2O_4$  [48] se constată o dependență considerabilă a gradului de dezordonare de temperatură. Cercetările neutronografice asupra sistemului amintit au arătat că în intervalul de temperatură 1200 - 1400°C aproximativ 0,8 părți molare de  $Mn^{2+}$  se amplasează în poziții tetraedrice (structura feritei de mangan este în mod obișnuit cea de spinel invers -  $Mn_b^{2+}Fe_a^{3+}Fe_b^{3+}O_4$ ). Slaba dependență de temperatură a constantei de echilibru pentru reacția de dezordonare, în același interval de temperatură conduce la concluzia că entalpia de reacție tinde spre zero. În acest caz ar fi de așteptat o repartiție statistică a ionilor de mangan între cele două tipuri de goluri, adică o cupare în proporție de 0,67 părți molare a golurilor octaedrice, fapt infirmat de experiment.

Explicarea acestei situații s-a putut realiza [66] prin luarea în considerare a ordonării în rețeaua cationilor coordinați octaedric.

Deoarece, pentru spinelul normal  $Mn_a^{2+}(Fe_b^{3+})_2O_4$  nu se poate pune problema efectului stabilizant a ordonării în subrețeaua cationilor coordinați octaedric (conține numai ioni de  $Fe^{3+}$ ) și deoarece transferul ionilor de mangan dintr-o poziție în alta necesită consum energetic, este normal ca energia sistemului să crească odată cu gradul de dezordonare dacă se ia în considerare numai substituția ionilor de mangan din golurile tetraedrice cu cei de fier din golurile octaedrice.

Pe de altă parte, apariția ionilor de mangan alături de cei de fier în subrețeaua octaedrică, poate să dea naștere ordonării în această subrețea, atrăgînd după sine un efect stabilizant deosebit de favorabil. atunci cînd raportul ionilor considerați  $Mn^{2+}/Fe^{3+}$  în subrețeaua octaedrică este egal cu 1:3.

Datorită acestor două efecte cu acțiune de sens contrar pe curba de variație a energiei globale a sistemului (cînd se iau în considerare ambele efecte), este normal ca să apară maxime și minime corespunzînd anumitor valori ale gradului de dezordonare, așa cum se arată în figura 8.

În concluzie, trebuie să subliniem că în cazul unor interacțiuni atât de complexe (după cum se va arăta și în continuare) nu are sens interpretarea rezultatelor obținute prin aplicarea legii acțiunii maselor în forma ei simplificată.

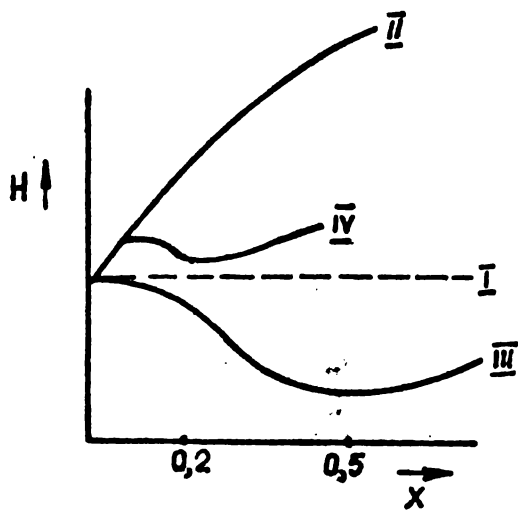


Fig.8. Alura curbelor de dependență a entalpiei totale a sistemului de gradul de dezordinare (x) în raport cu spinelul normal pentru  $(Mn_a^{2+})_{1-x}(Fe_a^{3+})_x(Mn_b^{2+})_x(Fe_b^{3+})_{2-x}O_4$

I- entalpia de referință a spinelului normal;

II- variația de entalpie a sistemului dacă se ia în considerare numai suprimarea ordinii apropiate;

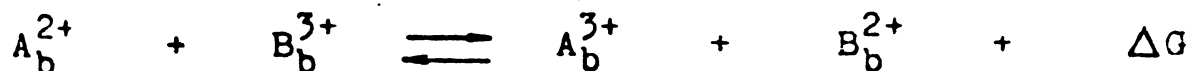
III- variația de entalpie a sistemului dacă se ia în considerare numai ordonarea în subrețeaua cationilor coordinați octaedric;

IV- variația de entalpie a sistemului dacă se ia în considerare ambele efecte.

### I.1.5. Distribuția de sarcină în spineli.

O ultimă problemă, ce va fi discutată în legătură cu structura spinelică, este aceea a distribuției sarcinei atunci când în subrețeaua octaedrică există două tipuri de atomi, ambii avînd valență variabilă. Pentru un spinel  $B_aA_bB_bO_4$  în care atomii A și B pot forma atât cationi bivalenți cît și trivalenți, se pune deci problema care este perechea de ioni în subrețeaua octaedrică:  $A^{2+} + B^{3+}$  sau  $A^{3+} + B^{2+}$ .

Distribuția de sarcină, deci sistemul de cationi cu stabilitate mai mare, depinde de variația entalpiei libere pentru reacția:



iar aceasta ( $\Delta G$ ) este determinată de diferența nivelurilor energetice ale ionilor ce participă la reacție. Dacă poziția nivelurilor energetice ale ionilor și cea a nivelului Fermi sînt cele din figura 9, atunci perechea de ioni din subrețeaua octaedrică va fi  $A^{3+} + B^{2+}$  deoarece atomul A nu poate exista în această subrețea decît sub formă de cation trivalent. În general, atunci cînd o subrețea este alcătuită din atomi diferiți, unul singur dintre aceștia poate exista în două stări de oxidare. Coexistența stărilor de oxidare ale aceluiași atom



este posibilă numai atunci când nivelele energetice ale celor doi cationi sînt așezate sub nivelul Fermi, sau în cazul imunităților, atunci când nivelul Fermi este amplasat la jumătatea zonei interzise.

În cazul general discutat, în subrețeaua octaedrică ar putea co-exista doar cationii  $B^{2+}$  și  $B^{3+}$ .

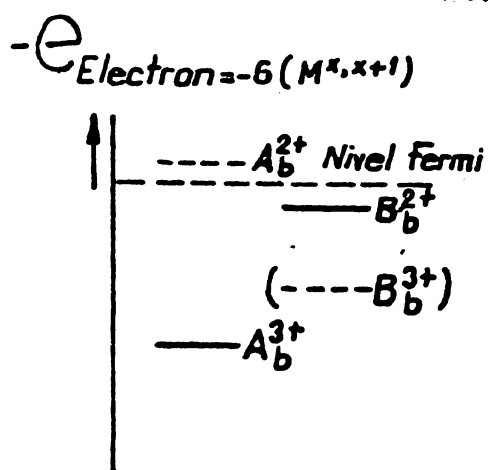


Fig.9. Așezarea relativă posibilă a nivelelor energetice electronice ale ionilor atomilor A și B din poziții octaedrice.

- nivele ocupate
- (---) nivel liber ce poate fi ocupat
- nivel liber, neocupabil

Poziția relativă a nivelelor energetice ale cationilor și a nivelului Fermi și prin urmare, perechea de ioni ce coexistă în subrețeaua octaedrică, se pot determina experimental din măsurătorile de conductibilitate în sisteme potrivit alese. Alegerea sistemului supus experimentului se bazează pe faptul că, conductibilitatea electronică în aceste sisteme poate să apară numai atunci când în subrețea co-există două stări de oxidare diferite ale aceluiași atom [20]. În cele ce urmează se va ilustra aplicarea acestei metode.

S-a pus problema care este perechea de ioni ce coexistă în subrețeaua octaedrică în cazul unui compus ca  $CoFe_2O_4$ ,  $Co^{2+} + Fe^{3+}$  sau  $Co^{3+} + Fe^{2+}$  [81]. Și într-un caz și în celălalt, spinelul  $CoFe_2O_4$  trebuie să aibă o conductibilitate scăzută, deoarece în subrețeaua octaedrică nu există ioni ai aceluiași atom. Pentru a stabili distribuția de sarcină, în acest caz a fost urmărită conductibilitatea unor spineli cu compoziție apropiată de stoichiometria  $CoFe_2O_4$ , care pot fi considerați ca soluții solide de  $Fe_3O_4$  ( $Fe_a^{3+}Fe_b^{2+}Fe_b^{3+}O_4$ ) sau  $FeCo_2O_4$  ( $Fe_a^{3+}Co_b^{2+}Co_b^{3+}O_4$ ) în  $CoFe_2O_4$ . Toți acești spineli trebuiau să prezinte o conductibilitate mai mare decât spinelul stoichiometric, realizată prin intermediul ionilor  $Fe^{2+}$  și  $Fe^{3+}$  în cazul excesului de  $Fe_3O_4$  sau a celor de  $Co^{2+}$  și  $Co^{3+}$  în cazul excesului de  $FeCo_2O_4$ , indiferent de distribuția de sarcină în  $CoFe_2O_4$ .

Ceea ce trebuia să difere însă, în funcție de distribuția de sarcină și natura excesului, era natura conductibilității. Dacă nivelul

energetic al ionului de  $\text{Co}^{2+}$  ar fi așezat deasupra nivelului energetic al ionului de  $\text{Fe}^{2+}$  și peste nivelul Fermi, în subrețeaua octaedrică a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ar putea coexista ionii  $\text{Fe}^{2+}$  și  $\text{Fe}^{3+}$  iar distribuția de sarcină ar corespunde perechii  $\text{Fe}^{2+} + \text{Co}^{3+}$ . Un exces de  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  față de compoziția stoichiometrică ar determina o creștere de conductibilitate prin intermediul electronilor (tip n) iar excesul de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  o creștere de conductibilitate prin intermediul golurilor (tip p).

Experimental s-a constatat o situație absolut inversă; (vezi figura 10) excesul de  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  determină apariția de conductibilitate de tip p iar cel de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a celei de tip n, ceea ce înseamnă că nivelul energetic al ionului  $\text{Fe}_b^{2+}$  este mai înalt decât cel al ionului  $\text{Co}^{2+}$ , și este situat deasupra nivelului Fermi.

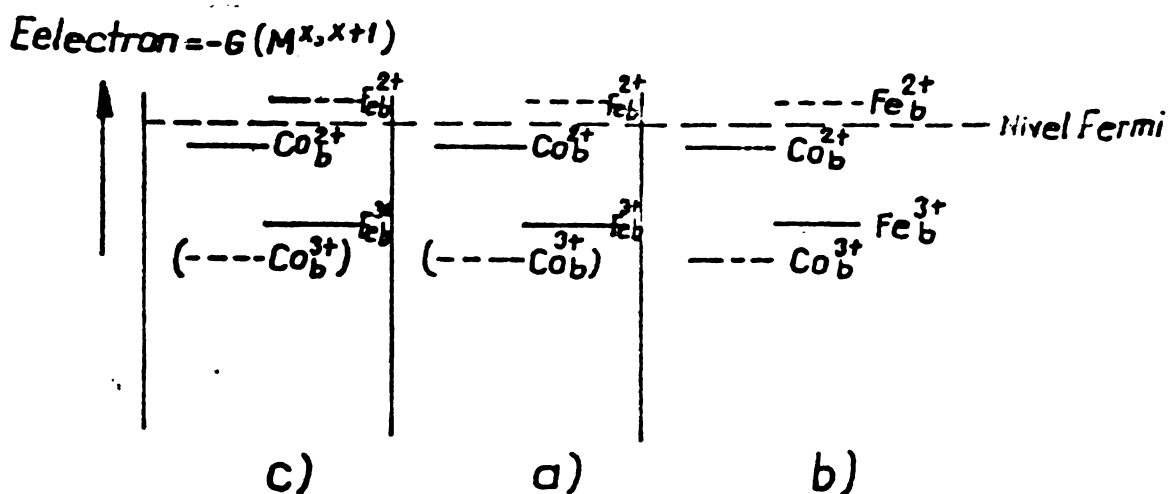


Fig. 10. Poziția relativă și ocuparea nivelelor energetice ale ionilor din poziții octaedrice în spinelii:

- a)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  - sînt ocupate doar nivelele  $\text{Co}^{2+}$  și  $\text{Fe}^{3+}$ ; conductibilitatea este minimă
- b)  $\text{Co}_{1+x}\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  - Excesul de cobalt determină ocuparea parțială a nivelului  $\text{Co}^{3+}$  ceea ce este identic cu a spune că se creează goluri în nivelul  $\text{Co}^{2+}$  (conductibilitate de tip p).
- c)  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$  - Excesul de fier determină apariția de electroni liberi în nivelul  $\text{Fe}^{2+}$  (conductibilitate de tip n).

Prin urmare, distribuția de sarcină în spinelul  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  corespunde formulei  $\text{Fe}_a^{3+}\text{Co}_b^{2+}\text{Fe}_b^{3+}\text{O}_4$ , iar în subrețeaua octaedrică pot coexista doar ionii  $\text{Co}^{2+}$  și  $\text{Co}^{3+}$ .

Trebuie remarcat că a fost determinată poziția relativă a nivelelor energetice pentru diferite metale tranzitionale în  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [22] și că, din dependența de temperatură a conductibilității și forței termoelectrodinamice se poate determina și distanța exactă între nivele.

De asemenea, pe lângă metodele bazate pe urmărirea proprietății magnetice, pentru stabilirea distribuției de sarcină a fost propusă o metodă care folosește efectul Jahn-Teller [83] și care a fost utilizată prima oară pentru sisteme conținând  $Mn^{3+}$  în poziții octaedrice [84].

## 1.2. Unele aspecte termodinamice și cinetice ale reacțiilor de formare a spinelilor.

### 1.2.1. Aspecte termodinamice ale formării spinelilor.

Determinarea entropiilor de formare a fazelor spinelice duce în general la valori mici, de unde rezultă că reacțiile lor de formare sînt exoterme [40]. Din tabelul 3 se observă că și reacțiile de formare din oxizi au efecte termice negative cu valori absolute mai mici de 10 kcal/mol [85].

Tabelul 3. Date termodinamice privind formarea unor spineli din oxizi.

R e a c ț i a	$\Delta H_{298}^{\circ}$ kcal/mol	$\Delta G_{298}^{\circ}$ kcal/mol
$MgO + Al_2O_3 = MgO \cdot Al_2O_3$	-5,0	-5,20
$MgO + Fe_2O_3 = MgO \cdot Fe_2O_3$	-3,6	-3,72
$MgO + Cr_2O_3 = MgO \cdot Cr_2O_3$	-5,0	-5,75
$FeO + Al_2O_3 = FeO \cdot Al_2O_3$	-2,3	-2,00
$FeO + Fe_2O_3 = FeO \cdot Fe_2O_3$	-7,7	-6,00
$ZnO + Fe_2O_3 = ZnO \cdot Fe_2O_3$	-7,0	-6,85

După cum s-a arătat în I.1.2, creșterea temperaturii favorizează evoluția sistemelor compatibile cu apariția unor spineli, spre formarea predominantă a acestor faze.

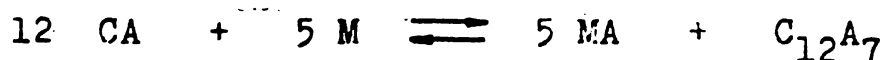
Studiile efectuate asupra unor sisteme oxidice binare ( $Cr_2O_3 - Fe_2O_3$  [86],  $Al_2O_3 - Fe_2O_3$  [87]), ternare ( $Cr_2O_3 - Fe_2O_3 - Al_2O_3$  [88],  $MgO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$ ,  $ZnO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$  [22]) și cuaternare ( $CoO - Al_2O_3 - Cr_2O_3 - TiO_2$  [89]) arată că un tratament termic îndelungat la temperaturi ridicate determină apariția, ca faze

de neoformație, exclusiv a spinelilor binari respectiv ternari.

Formarea fazei spinelice este caracteristică și altor sisteme mai complexe, în care tocmai apariția acestora determină tendința de evoluție a sistemului la temperaturi ridicate.

Un exemplu tipic în acest sens îl constituie sistemul  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$  în care formarea spinelului  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  a fost dovedită pe cale microscopică și roentgenografică [90].

Tratarea termodinamică a reacției:



confirmă cele arătate mai sus.

După cum se știe, tendința unui sistem de a evolua în funcție de temperatură într-un anumit sens este determinată de valoarea entalpiei libere la temperatura dată.

Datele necesare calculului entalpiei libere  $\Delta G_T^0$  după relația cunoscută:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_0^0 - \Delta a \cdot T \cdot \ln T - 1/2 \cdot \Delta b \cdot T^2 - 1/2 \cdot \Delta c \cdot T^{-1} + y \cdot T$$

sînt prezentate în tabelul 4 [85].

Tabelul 4. Datele necesare calculului termodinamic pentru reacția:  $12 \text{ CA} + 5 \text{ M} \rightleftharpoons 5 \text{ MA} + \text{C}_{12}\text{A}_7$

Mărimile termodinamice Compusul	$\Delta H_{298}^0$	$\Delta G_{298}^0$	$\Delta S_{298}^0$	$\Delta C_p$			Intervalul de temp.
				$\Delta a$	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^{-5}$	
$\text{Al}_2\text{O}_3$	399,1	376,8	12,19	27,43	3,06	-8,47	298-1800
$\text{CaO}$	151,9	144,4	9,5	11,67	1,08	-1,56	298-1800
$\text{MgO}$	143,84	136,13	6,4	10,18	1,74	-1,48	298-2100
$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	547,94	518,13	19,25	36,80	6,4	-9,78	298-1800
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	554,8	526,3	27,3	36,01	5,96	-7,36	-
$12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$	4630,2	4400,2	249,70	301,96	65,5	-55,3	-

În această relație  $T$  reprezintă temperatura absolută;

$\Delta a, \Delta b, \Delta c$  - constantele din ecuația capacității calorice molare:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^{-2}$$

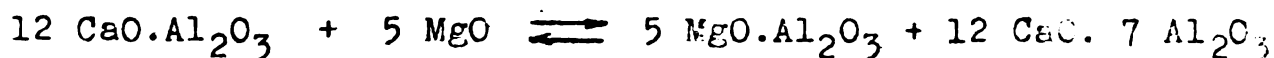
iar  $\Delta H_0^0$  și  $y$  reprezintă constantele de integrare.

Determinarea valorilor constantelor de integrare se efectuează conform relațiilor:

$$\Delta H_0 = \Delta H_{298}^0 - \Delta a \cdot 298 - 1/2 \cdot \Delta b \cdot (298)^2 + \Delta c \cdot (298)^{-1}$$

$$y = \frac{\Delta G_{298}^0}{298} - \Delta H_0 + \Delta a \cdot \ln 298 + 1/2 \cdot \Delta b \cdot 298 + 1/2 \Delta c (298)^{-2}$$

Datele necesare calculului termodinamic pentru reacția:



sunt redată în tabelul 4 .

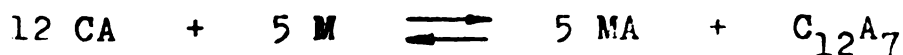
Efectuarea calculelor, ținând cont de coeficienții stoichiometrici ai reacției analizate, duce la următoarele valori ale constantelor din ecuația entalpiei libere:

$$\Delta H_{298}^0 = 6600 \text{ cal} ; \quad \Delta G_{298}^0 = 5400 \text{ cal}$$

$$\Delta a = 2,94 ; \quad \Delta b = 17,28 \cdot 10^{-3} ; \quad \Delta c = 1,28 \cdot 10^5$$

$$\Delta H_0 = 5025 \text{ cal} ; \quad y = 20 \text{ cal/}^\circ\text{K}$$

În acest fel dependența de temperatură a entalpiei libere pentru reacția:

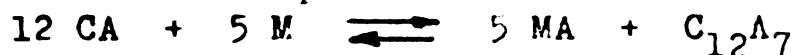


este dată de relația:

$$\Delta G_T^0 = 5024,5 - 6,77 \cdot T \cdot \log T - 9,28 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 6400 \cdot T^{-1} + 20,08 \cdot T$$

Valorile numerice ale entalpiei libere pentru diferite temperaturi sunt indicate în tabelul 5.

Tabelul 5. Valorile  $\Delta G_T^0$  pentru reacția :



T	$-\Delta G_T^0$	T	$-\Delta G_T^0$	T	$-\Delta G_T^0$
400	-4,673	900	2,376	1400	14,808
500	-3,722	1000	4,271	1500	17,091
600	-2,536	1100	6,740	1600	21,139
700	-1,121	1200	9,241	1700	24,251
800	0,518	1300	11,950	1800	28,506

I.2.2. Aspecte cinetice ale formării spinelilor.

Reacțiile în fază solidă sînt procese chimice, care implică ruperea și reformarea unor legături și care au loc de obicei (excepție la transformările polimorfe) prin difuzia a cel puțin un reactant prin stratul de produs de reacție sau prin al celuilalt reactant [40].

O clasificare generală a reacțiilor în fază solidă a fost făcută de Eyraud [91].

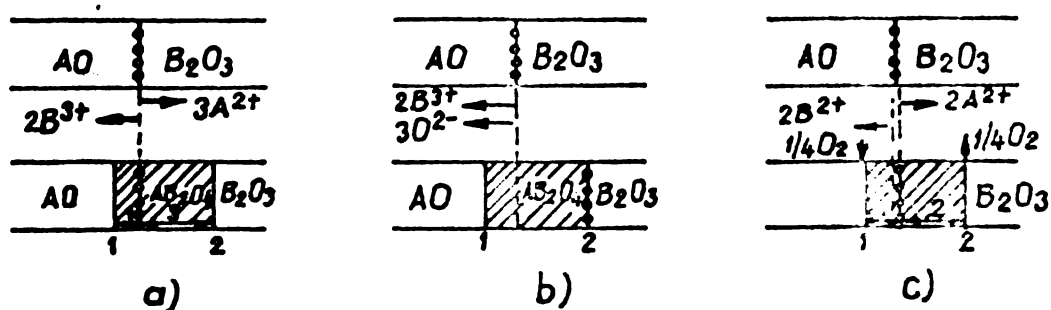
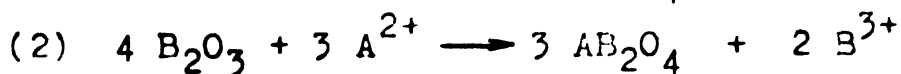
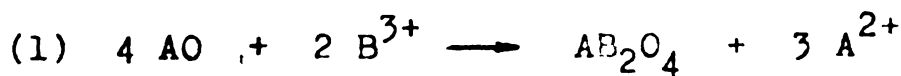


Fig. 11. Deplasarea marcajelor la formarea spinelilor prin reacție în fază solidă datorită unor mecanisme diferite de difuziune.

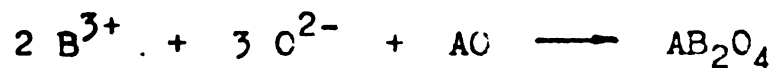
a) contradifuzia cationilor (mecanism Wagner). La interfețele (1) și (2) au loc reacțiile:



Marcajul nu se deplasează iar raportul dintre cantitățile de produs format la stînga și la dreapta sa este de 1:3.

b) difuzează doar cationul B<sup>3+</sup> însoțit de anionul oxid.

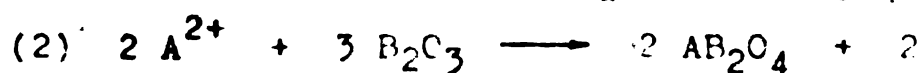
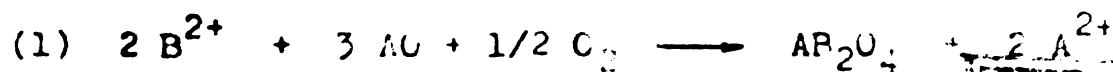
Reacția are loc numai la interfața (1):



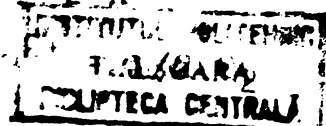
Marcajul se deplasează spre B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> datorită migrării ionilor O<sup>2-</sup>

c) difuzează ambii cationi dar cu o modificare a stării de oxidare însoțită de transport de oxigen prin fază gazoasă (aparentă migrare de ion oxid).

Reacțiile la interfețe sînt:



Marcajul se deplasează iar raportul dintre cantitățile de produs format la stînga și la dreapta sa este de 1:2.



Din punct de vedere al naturii chimice a fazelor participante, reacțiile de formare a spinelilor se încadrează în categoria reacțiilor dintre două substanțe solide cu câte un element distinct iar din punct de vedere al mecanismului, se pare că reacțiile spinelice sînt guvernate de difuzia cationilor prin stratul de produs de reacție de grosime variabilă.

Ipotezele cu privire la mecanismele reacției de formare a spinelilor, formulate pînă acum, se pot rezuma în modul următor:

1. - Mecanismul Wagner [92,93] presupune formarea spinelilor prin contradifuzia cationilor astfel încît să se păstreze electroneutralitatea. În acest caz, marcajele aplicate egantioanelor de oxizi în contact nu se deplasează, deplasarea lor corespunzînd unui transport de oxigen (ionii de oxigen determină dimensiunile macroscopice ale cristalelor) (vezi fig.11a).

2. - Dacă unul dintre cationi este imobil, difuzia celuilalt cation se asociază cu difuzia unei cantități echivalente de ioni oxid iar marcajul se deplasează spre oxidul al cărui cation migrează (vezi fig. 11b).

3. - Cele două mecanisme au fost imaginate pentru cazul în care se presupune constantă valența cationilor. Cum la formarea spinelilor participă adeseori cationi cu valență variabilă, trebuie să se ia în considerare și posibilitatea de modificare a valenței lor odată cu difuzia prin stratul de produs de reacție. În acest caz modificarea valenței cationilor la interfață, corespunde unui transport virtual de ioni-oxid (transfer de oxigen prin fază gazoasă) și determină deplasarea marcajelor (vezi fig.11c).

Deși în cazul reacțiilor solid-solid se aplică teoria complexului activat, [94], viteza globală de reacție este determinată de procesul de difuzie cel mai lent din sistem. Desfășurarea unei reacții "spinelice" poate fi imaginată ca decurgînd în trei etape [95]:

- a) etapa inițială, în care reacția are loc la interfața dintre fazele oxidice;
- b) etapa intermediară, în care apare difuzia speciilor reactante prin stratul de produs, fie în fază gazoasă, fie prin migrare superficială sau difuzie pe granițele particulelor;
- c) etapa finală, de propagare a reacției în interiorul particulelor de reactant.

Admițînd ipoteza că viteza de reacție depinde doar de mobilitatea cationilor, Wagner [92], a dedus ecuația cinetică pentru sistemul  $MgO - Al_2O_3$ , ecuație ce se verifică și pentru alte sisteme [96].

Să urmărim în continuare deducerea ecuației cinetice pentru reac-

ția în fază solidă a doi oxizi, fie aceștia A și B, pe măsură ce modelarea reacției este îmbunătățită prin luarea în considerare a tot mai mulți parametri [97].

În prima etapă se pornește de la următoarele ipoteze:

- Migrează doar cationii oxidului A;
- Suprafețele adiacente păstrează un contact perfect;
- Transformarea chimică  $A + B \rightarrow AB$  (produs de reacție) are loc instantaneu. Prin urmare la interfața A/AB careia îi corespunde coordonata  $x=0$ ,  $C_A = C_0$  iar la interfața AB/B, careia îi corespunde coordonata  $x = \xi$  ( $\xi$  - grosimea stratului de produs,  $C_A = 0$ );
- Gradientul de concentrație este liniar:  $dC_A/dx = C_0/\xi$ ;
- Cantitatea de ioni ai reactantului A, ( $m$ ), care difuzează prin stratul de produs, este proporțională cu grosimea acestuia, adică:

$$dm/dt = a \cdot (d\xi/dt) = -S \cdot D \cdot (dC_A/dx) \text{ unde } a \text{ este o}$$

constantă de proporționalitate, S - suprafața de contact iar D - coeficientul de difuziune.

- Difuziunea este un proces activat și deci  $D = D_0 \cdot \exp(-E/RT)$ .

Cu aceste ipoteze se ajunge la ecuația cinetică:

$$\xi^2 = (2 \cdot S \cdot D_0 \cdot C_0 / a) \cdot \exp(-E/RT) \cdot t = 2k \cdot t \quad (1)$$

În a doua etapă se admite că reacția la interfața AB/B nu este instantanee și deci concentrația ionilor lui A se va anula doar la distanța  $x = \xi + \alpha$ . Se ajunge în felul acesta la o nouă ecuație cinetică:

$$\xi^2 + 2\alpha\xi = (2 \cdot S \cdot D_0 \cdot C_0 / a) \cdot \exp(-E/RT) \cdot t = 2k \cdot t \quad (2)$$

Valoarea parametrului  $a$ , care intervine în cele două ecuații se determină semiempiric, astfel încât să dea seama de volumul liber, de forma și de dimensiunile particulelor reactanților.

În a treia etapă se ia în considerare și forma particulelor reactanților. Pentru particule sferice de B cu rază de  $r_0$  cu suprafață perfect acoperită de particulele reactantului A ai cărui ioni difuzează în B, menținând ipotezele inițiale, se va putea scrie:

$$1 - x_i = m_i / m_0 = (r_0 - \xi)^3 / r_0^3 \quad \text{unde}$$

$x_i$  - este fracțiunea în greutate din B reacționată la timpul  $t$ ,  $m_0, m_i$  - sînt masele particulelor de B la momentul inițial și la timpul  $t$  iar  $\xi$  este grosimea stratului de produs format la momen-



tul  $t$ .

Explicitându-l pe  $\xi$  și înlocuindu-l în ecuația (1) se ajunge la o nouă expresie a ecuației cinetice și anume:

$$(1 - \sqrt[3]{1-x})^2 = 2k.t/r_0^2 \quad (3)$$

Dacă se ia în considerare și variația de volum ce se produce de obicei în cursul reacției, se obține o ecuație mai generală [98]:

$$[1 + (Z-1).x]^{2/3} + (Z-1).(1-x)^{2/3} = Z + 2(1-Z).k.t/r_0^2 \quad (4)$$

în care  $Z$  este volumul de produs format la reacția unei unități de volum de reactant,  $B$ ;  $x$  este fracțiunea în greutate de component  $B$  reacționat iar  $r_0$  este raza inițială a particulelor reactantului  $B$ . Această ecuație se verifică foarte bine în cazul sistemului  $Fe_2O_3 - ZnO$  [99].

Pentru reacțiile între pulberile cristaline, considerând o acoperire imperfectă a suprafeței reactantului "pasiv" de către particulele reactantului "activ", reacția instantanee la interfață și neglijând variația de volum, se obține ecuația [100]:

$$[1 - (1-x)^{1/3}]^2 = (k_1/r_0^2).t + (k_2/r_0^2).t^{p+1} \quad (5)$$

în care  $p$  este o constantă ce se determină experimental,  $k_1$  și  $k_2$  sînt constante ce dau seama de numărul punctelor de contact iar  $x$  și  $r_0$  au aceleași semnificații ca și în cazul ecuațiilor (3) și (4)

Tratarea mai riguroasă a cineticii reacțiilor în fază solidă ar trebui să implice complicate condiții de graniță precum și luarea în considerare atât a formei și dimensiunilor particulelor cât și a spațiului liber interior.

Aproximațiile statistice folosite la rezolvarea unor astfel de ecuații au dus doar la aproximarea unor intervale de aflare a soluțiilor. [40].

Difuzia în stare solidă se poate realiza pe una din următoarele căi:

- difuzie în ciclu cînd trei sau patru atomi își schimbă locul printr-o permutare circulară [101];
- difuzie prin defecte [102];
- difuzie pe granițele particulelor și prin dislocație [103];
- difuzie printr-o fază gazoasă [93].

Pentru a stabili care este mecanismul de difuzie predominant într-un proces dat se apelează la o serie de criterii experimentale știind că difuzia se realizează prin mecanismul cu cea mai mică energie de activare [40]. Astfel:

-Dacă energia de activare a procesului studiat este cît mai mare decît energia de sublimare a componentelor, cea mai probabilă este difuzia prin intermediul defectelor. Dacă dimpotrivă energia de activare a procesului este aproximativ egală cu căldura de sublimare, difuzia se va realiza cu cea mai mare probabilitate prin intermediul fazei gazoase. În sfîrșit, valori scăzute ale energiei de activare a reacției indică, că cea mai probabilă este difuzia pe suprafață sau pe granițele particulelor.

-Dacă viteza inițială a reacției este direct proporțională cu presiunea de disociere a speciei, se poate presupune un mecanism de difuzie prin fază gazoasă.

-Dacă vitezele de reacție a reactanților în contact și a reactanților separați printr-un gol sînt aproximativ egale, rezultă că difuzia are loc prin intermediul unei faze gazoase; dacă viteza de reacție devine neglijabilă la separarea reactanților se trage concluzia că difuzia nu se realizează prin fază gazoasă.

-Verificarea difuziei prin intermediul defectelor se realizează cu ajutorul metodei marcajelor inerte. Dacă deplasarea acestora este proporțională cu rădăcina patrată a timpului de observare, atunci se confirmă acest tip de difuzie.

Nu trebuie să se uite însă că, în cazul aceluiași mecanism de difuzie, calea de difuzie este determinată de considerente energetice. Parametrii optimi de preparare a spinelilor de o anumită compoziție și structură se pot alege [104,105] numai luînd în considerare, atît aspectele cinetice cît și cele termodinamice ale reacției lor de formare.

### I.2.3. Corelarea parametrilor termodinamici și cinetici pentru reacțiile de formare a spinelilor.

Interacțiunea dintre parametrii termodinamici și cinetici ai unei reacții chimice este extrem de complicată.

Evans și Polanyi [106] au fost primii care au oferit o fundamentare teoretică regulii aproximative după care, pentru o serie de reacții de același tip, între valoarea barierei de activare ( $E$ ), aceeași pentru reacția directă sau inversă, și valoarea absolută a entalpiei de reacție ( $\Delta H$ ) există relația:

$$E = -\alpha \cdot \Delta H$$

Reprezentările acestor autori au fost extinse ulterior [107] stabilindu-se și legătura energiei de activare a reacțiilor chimice cu variația potențialului izoterm-izobar ( $\Delta G$ ) cu o deosebită însemnătate pentru chimia la temperaturi înalte.

Deducerea relației s-a bazat pe următoarele ipoteze:

- existența relației  $\Delta G = -RT \cdot \ln K_p$ , unde  $K_p$  - constanta de echilibru este  $K_p = k_1/k_2$ , iar  $k_1$  și  $k_2$  sînt constantele de viteză pentru reacția directă și, respectiv, pentru cea inversă;
- constantele de viteză  $k_1$  și  $k_2$  depind exponențial de energia de activare, conform relației:

$$k = A \cdot \exp(-E/RT)$$

Prin urmare:

$$\Delta G = -RT \ln \frac{A_1 \cdot e^{-E_1/RT}}{A_2 \cdot e^{-E_2/RT}}$$

și

$$\Delta E = \Delta G + RT \ln \frac{A_1}{A_2}$$

Se poate concluziona deci că între variația de energie de activare ( $\Delta E$ ) și variația de entalpie liberă ( $\Delta G$ ) ale reacțiilor chimice de același tip, există o dependență liniară.

În felul acesta, dacă se cunosc datele termodinamice este posibil să se calculeze caracteristicile cinetice ale unei reacții dintr-o serie studiată.

Nu trebuie să se uite însă, că valorile factorilor preexponențiali  $A$ , se pot modifica în limite foarte largi chiar și pentru reacții de același tip, ceea ce influențează considerabil exactitatea rezultatelor.

Pentru verificarea corectitudinii relației lui  $\Delta E$  au fost analizate câteva tipuri de reacții printre care și cea de formare a spinelilor.

Pe baza calculelor efectuate pentru reacția de formare a spinelilor pornind de la oxizi:



s-au găsit ecuațiile:

$$\Delta E = -6,5 \cdot \Delta H^\circ \pm 6$$

sau

$$\Delta E = -5-7,5 \cdot \Delta G^\circ \pm 9$$

Ecuațiile deduse au permis determinarea destul de exactă a energiei de activare, din valorile  $\Delta H^\circ$  și  $\Delta G^\circ$  pentru o serie de reacții din aceeași serie cum sînt:  $FeO + Al_2O_3$ ;  $ZnO + Fe_2O_3$  [85].

S-a constatat că pentru reacțiile exoterme de formare a spinelilor în fază solidă, creșterea valorii absolute a entalpiei de reacție ( $\Delta H$ ) și a entalpiei libere de reacție ( $\Delta G$ ) sînt direct proporționale cu creșterea energiei de activare a reacției.

Valoarea entalpiei de reacție, pentru majoritatea reacțiilor de formare a spinelilor din oxizi, este cuprinsă între -2 și -8 kcal/mol (tabelul 3) și de aceea își spune în mică măsură cuvîntul asupra cineticii procesului.

Prin urmare, formarea spinelilor prin reacția oxizilor în fază solidă este determinată în primul rînd, cinetic.

### I.3. Interacțiuni cu conservarea structurii spinelice.

Varietatea condițiilor termodinamice care pot fi impuse unui sistem, precum și a partenerilor de reacție posibili, fac ca și în cazul unor faze, considerate stabile, să existe o diversitate corespunzătoare de reacții chimice. Din multitudinea de interacțiuni posibile, considerăm că, pentru chimia spinelilor, sînt specifice acelea în care se conservă structura spinelică.

Sistematizînd vastul material experimental oferit de literatură, aceste interacțiuni pot fi clasificate în următoarele categorii:

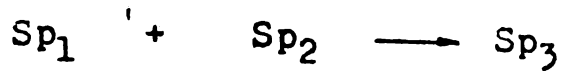
- 1 - reacții chimice propriu-zise;
- 2 - interacțiuni cu caracter fizico-chimic.

1. Reacțiile chimice propriu-zise, în urma cărora, dintr-o fază spinelică de o anumită compoziție, rezultă una sau mai multe faze spinelice de compoziții diferite față de cea inițială, sînt extrem de numeroase.

Un criteriu de sistematizare a acestei categorii de reacții, îl oferă relațiile de izomorfism în alcătuirea seriilor spinelice precum și proprietățile particulare ale unor sisteme oxid-spinel. Așa cum s-a arătat la formarea fazelor spinelice, rețeaua acestora, în cazul particular al fazelor de tipul  $A^{II}B_2^{III}O_4$ , se poate constitui din seria cationilor bivalenți și trivalenți de rază mică.

O primă clasă de reacții ar fi aceea între doi spineli. Preexistența a doi spineli de compoziție diferită într-un sistem reactant (deci în condiții de temperatură, de exemplu, la care reacția este posibilă) conduce la formarea a una sau mai multe faze spinelice inter-

mediere. Această interacțiune, reprezentând substituția izomorfă propriu-zisă, se poate reda prin ecuațiile:



ilustrată de diagrama sistemului  $MgFe_2O_4 - MgAl_2O_4$  [108] prezentată în figura 12 și



ilustrată de diagrama sistemului  $Fe_3O_4 + Mn_3O_4$  [109] prezentată în figura 13.

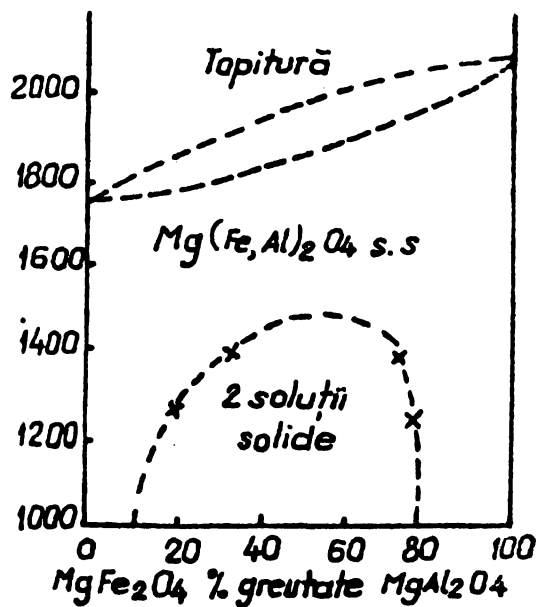


Fig.12. Diagrama de echilibru a sistemului  $MgFe_2O_4 - MgAl_2O_4$  ce ilustrează reacția:

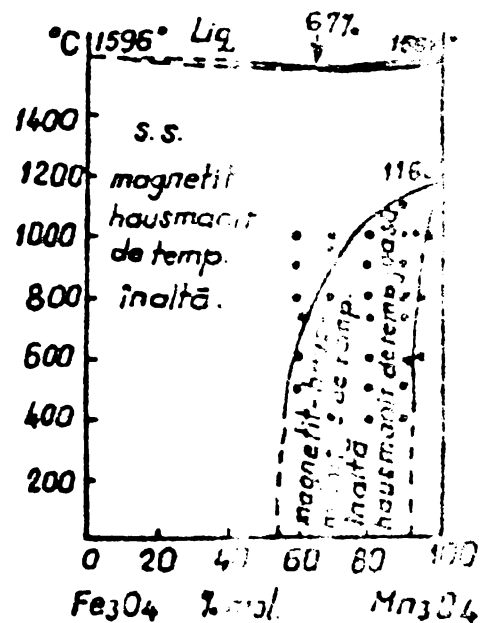
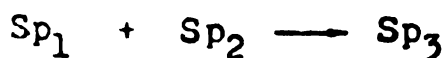
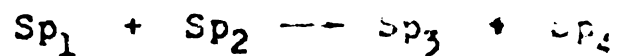


Fig.13. Diagrama de echilibru a sistemului  $Fe_3O_4 + Mn_3O_4$  ce ilustrează reacția:



Un alt tip de reacție îl reprezintă adăugarea la o fază spinelică preconstituită a unuia din cei doi oxizi componenți cu formarea unor spineli nestoichiometrici. Acest tip de interacțiune se poate observa, fie prin formarea tipică de soluții solide, ca în sistemul  $MgAl_2O_4 - Al_2O_3$  [109] (fig.14), fie prin apariția unui domeniu larg de omogenitate pentru faza spinelică, ca în sistemul  $MgO - Ga_2O_3$  [109] (fig.15).

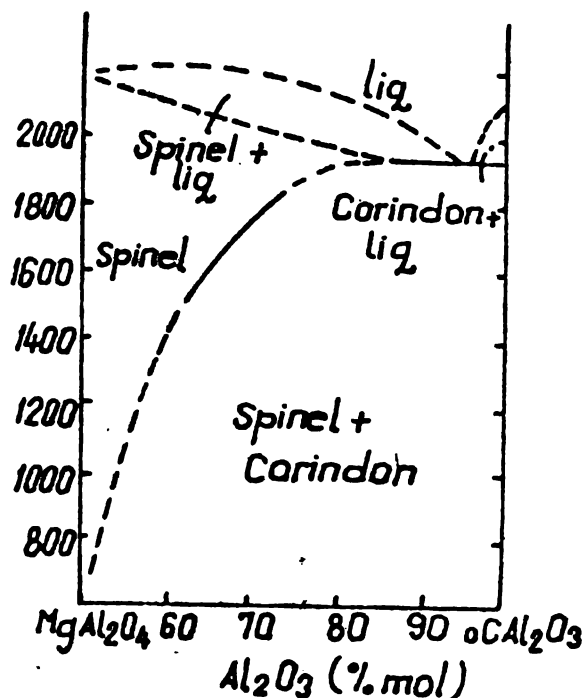


Fig.14. Diagrama de echilibru a sistemului  $MgAl_2O_4 - Al_2O_3$  ce ilustrează formarea spinelului nestoichiometric "oxidat" prin adăugare de  $Al_2O_3$ .

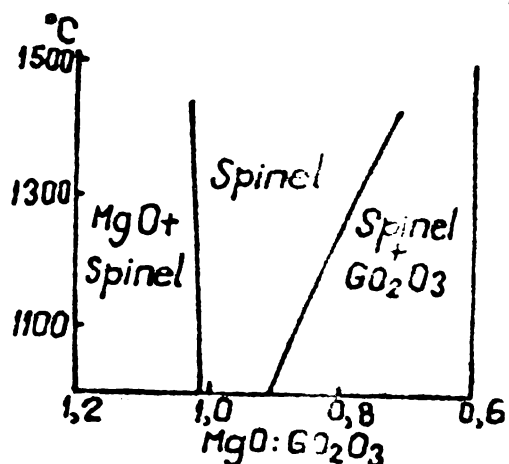


Fig.15. Diagrama de echilibru a sistemului  $MgO - Ga_2O_3$  ce ilustrează formarea doar a unui domeniu larg de omogenitate a fazei spinelice.

Menționăm că, frecvența formelor spinelice "oxidate" este sensibil mai mare decât cea a formelor "reduse", deși diagramele de echilibru indică neîndoiește și formarea acestora (de exemplu sistemul  $MgO - MgCr_2O_4$  redat în fig.16).

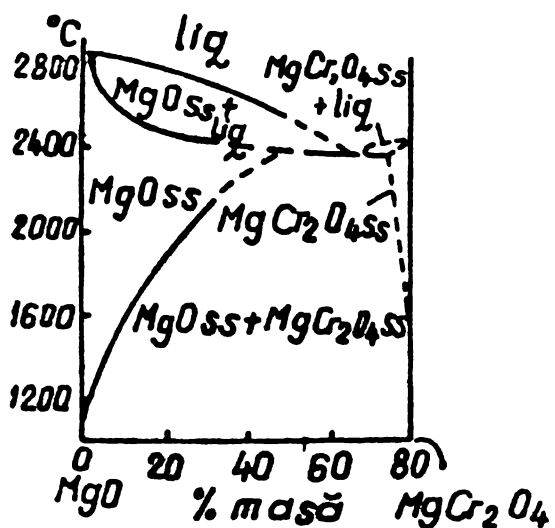
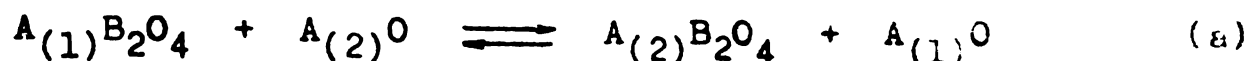


Fig.16. Diagrama de echilibru a sistemului  $Mg - MgCr_2O_4$ . Soluția solidă, corespunzând unui exces de  $MgO$  față de compoziția spinelului stoichiometric, indică posibilitatea de adăugare a oxidului bivalent.

Fazele spinelice formate în sistemele  $AC - B_2O_3$ , prin proprietățile lor, sînt considerate deosebit de stabile, cel puțin pentru domeniile de temperatură situate mult sub temperatura lor de topire.

Din acest motiv, reacțiile lor cu oxizi AO, unde A este un cation compatibil cu substituția în rețeaua spinelică, nu sînt studiate decît întîmplător în literatura de specialitate.

În principiu, în condiții termodinamice favorabile, există posibilitatea ca între o fază spinelică (cu cationi bi și trivalenți) și un oxid bivalent AO, să aibă loc o reacție de forma:

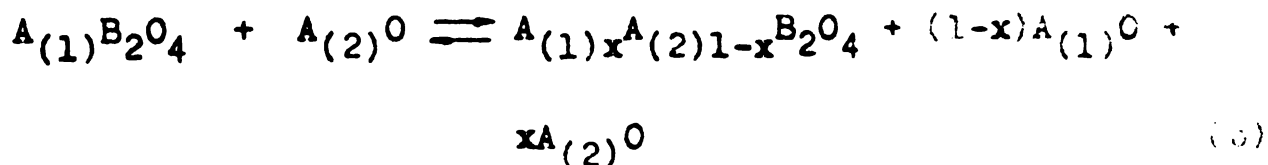


O asemenea reacție (în sensul formării fazei spinelice) a fost dovedită experimental [90] și justificată termodinamic [24] pentru reacția :



Chiar dacă partenerul de reacție al fazei spinelice este un oxid cu cation compatibil cu o relație de izomorfism cu cel conținut în spinel, probabilitatea unei reacții de substituție totală este extrem de redusă.

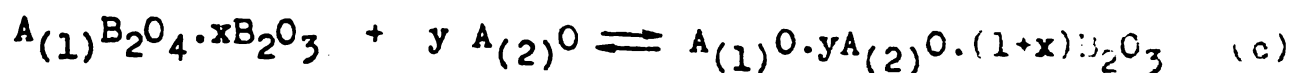
Analiza termodinamică a unor reacții de acest tip [108] ( $Fe_3O_4 + MgO$  ;  $FeAl_2O_4 + MgO$  ;  $FeCr_2O_4 + MgO$  [108]) arată că, produsul de reacție este un spinel ternar, alături de care oxizii bivalenți în exces coexistă ca atare sau sub formă de soluții solide. În formă generală, pentru sisteme  $A_{(1)}B_2O_4 - A_{(2)}O$ , dacă între  $A_{(1)}$  și  $A_{(2)}$  există o relație de izomorfism, ecuația unei astfel de reacții va fi:



În funcție de natura sistemului  $A_{(1)}O - A_{(2)}O$ , oxizii în exces vor coexista ca atare, sub forma unei soluții solide unice sau sub forma a două soluții solide limită.

Deși nu este menționată în literatură, considerăm că o reacție de substituție de tipul celor discutate ar putea fi posibilă și în sisteme  $AB_{(1)2}O_4 - B_{(2)2}O_3$ , cu condiția ca, concentrația oxizilor trivalenți să fie mai mare decît cea corespunzătoare soluției solide "oxidate" limită.

În sfîrșit, alături de aceste reacții, ținînd cont de existența dovedită experimental pentru unele sisteme, a unui domeniu de omogenitate a fazei spinelice cu exces de  $B_2O_3$  (forme spinelice "oxidate"), pentru acestea, interacțiunea cu oxizii bivalenți ar putea decurge ca un proces de adiție descris de ecuația:



$$y \leq x$$

Desfășurarea unor asemenea reacții în fază solidă este evident condiționată atât de factori termodinamici cât și de factori cinetici, ultimii avînd o influență predominantă.

În măsura în care, o interacțiune de tipul celor discutate mai sus este termodinamic posibilă, ea se va manifesta cu atât mai ușor - la o temperatură dată - cu cât reactivitatea fazei spinelice este mai pronunțată, adică cu cât aceasta a fost obținută în condiții mai blinde de tratament termic și cu o cristalinitate mai scăzută. Prin urmare, o dovadă experimentală (obținută la o temperatură dată) a posibilității interacțiunii este cu atât mai convingătoare și are o valoare mai mare de generalizare, cu cât faza spinelică este mai puțin reactivă, adică a fost obținută la o temperatură cât mai ridicată și cu o structură cât mai apropiată de cea ideală.

2. A doua categorie de interacțiuni, de tip fizico-chimic, deși întâlnită destul de frecvent în practică (adsorbția de coloranți pe minerale argiloase cu schimbarea culorii; concreșterile epitaxiale, etc.) apare oarecum neobișnuită pentru gândirea chimică actuală.

Recentele progrese în chimia și tehnologia compozitelor sugerează un caracter de generalitate pentru acest fel de interacțiuni în sistemele alcătuite din faze solide.

Pentru sisteme pseudobinare conținînd spineli, o asemenea interacțiune a fost pusă în evidență de Petrov [110] în cazul concret al sistemelor  $3 M^X O \cdot Cr_2 O_3 \cdot 3 SiO_2 - M^{XX} O \cdot M^{XXX} O_3$  (în care  $M^X = Ca, Ba$ ;  $M^{XX} = Co, Ni, Zn$  iar  $M^{XXX} = Al, Cr$ ). Interacțiunea s-a manifestat prin aceea că amestecurile celor două faze, supuse unui tratament termic în urma căruia compoziția fazală se conservă, prezintă o culoare diferită de cea inițială. Această abatere de la aditivitate (manifestată și în ceea ce privește stabilitatea termică a pigmentilor elaborați) a fost definită de autori prin noțiunea de "heteromorfism".

Noi presupunem că acest "heteromorfism", realizat între faze, pentru care caracteristicile structurale (parametrul de rețea) exclud posibilitatea unei substituții, se datorează unui fenomen de adsorbție, favorizat de simetria identică a celor două faze cristaline, care permite o orientare reciprocă preferențială în cursul tratamentului termic.



## II. FORMAREA SI PROPRIETATILE FAZELOR SPINELICE TERNARE IN

SISTEMUL.  $ZnO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$ .

Formarea spinelilor binari de zinc,  $ZnO \cdot B_2O_3$ , a fost studiată încă de către Hütig și Wagner [111] iar studiului mecanismelor de reacție între oxizii cristalini corespunzători îi sunt dedicate numeroase lucrări [112].

În reacția amestecului solid de  $ZnO$  și  $Al_2O_3$ , formarea spinelului începe pe la  $700^\circ C$  iar la  $900^\circ C$ , după 2 ore se poate atinge un randament de  $\approx 50\%$ . Formarea spinelului  $ZnAl_2O_4$  are loc prin migrația ionilor de zinc și oxigen. În cazul reacției  $ZnO$  și  $Cr_2O_3$ , formarea spinelului  $ZnCr_2O_4$  începe la  $650^\circ C$  dar viteza de reacție devine apreciabilă abia la  $800^\circ C$  și depinde de mediul gazos al reacției [112].

În literatură există date complete cu privire la structura acestor spineli. Astfel, celula elementară spinelică are parametrul  $a_0 = 8,087 \text{ \AA}$  în cazul  $ZnAl_2O_4$  și respectiv  $a_0 = 8,337 \text{ \AA}$  pentru  $ZnCr_2O_4$  [113]. În schimb, datele asupra dependenței proprietăților structurale de compoziție sunt foarte sumare.

Pentru sistemul  $ZnO - Cr_2O_3$  literatura de specialitate uzuală nu oferă nici o informație despre dependența proprietăților structurale de compoziție, iar sistemul  $ZnO - Al_2O_3$  este caracterizat doar printr-o diagramă orientativă [114] (fig.17), care pune în evidență formarea fazei spinelice într-un domeniu larg de omogenitate, cu un exces posibil al oricăruia din cei doi componenți față de spinelul stoichiometric.

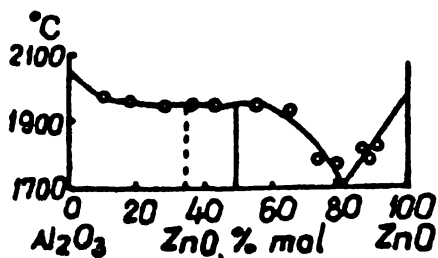


Fig.17. Diagrama de stare orientativă a sistemului  $ZnO - Al_2O_3$  (după Sunting).

O astfel de interpretare a diagramei  $ZnO - Al_2O_3$  este justificată de analogia cu alte sisteme  $AO - B_2O_3$  în care se remarcă posibilitatea formării fazelor spinelice cu exces de  $AO$  (de exemplu,  $NiO - Fe_2O_3$  [115]) sau cu exces de  $B_2O_3$  (de exemplu  $MgO - Al_2O_3$  [116]).

Deoarece ne-am propus să urmărim formarea spinelilor ternari în

sistemul  $ZnO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$  [22], am verificat în prealabil dacă și sistemului binar  $ZnO - Cr_2O_3$  îi este caracteristică formarea unei faze spinelice cu un domeniu mai larg de omogenitate.

La prepararea probelor de compoziție binară s-au folosit ca materii prime oxidul de zinc și bicromatul de amoniu. Probele supuse studiului s-au obținut prin calcinarea la  $1150^{\circ}C$  cu un palier de 3 ore a brichetilor, rezultați prin presarea materialului uscat, provenit din omogenizarea amestecului umed al materiilor prime. Calcinarea s-a efectuat într-un cuptor cu bare de silită iar compoziția fazală a fost determinată difractometric la un aparat TUR M-61.

Compoziția oxidică a probelor din sistemul binar este prezentată în tabelul 6, iar în fig.18 este redată diagrama de faze RX a câtorva probe, semnificative pentru evoluția sistemului.

Tabelul 6. Compoziția oxidică a probelor din sistemul  $ZnO-Cr_2O_3$ , calcinate la  $1150^{\circ}C$  timp de 3 ore.

Nr. probei	Compoziția oxidică (% mol)	
	ZnO	$Cr_2O_3$
1	98,99	1,01
2	98,05	1,95
3	95,23	4,77
4	88,31	11,69
5	83,37	16,63
6	66,65	33,35
7	55,54	44,46
8	49,97	50,03
9	40,12	59,82
10	33,04	66,96
11	28,60	71,40
12	24,96	75,04
13	16,42	83,58
14	14,30	85,70

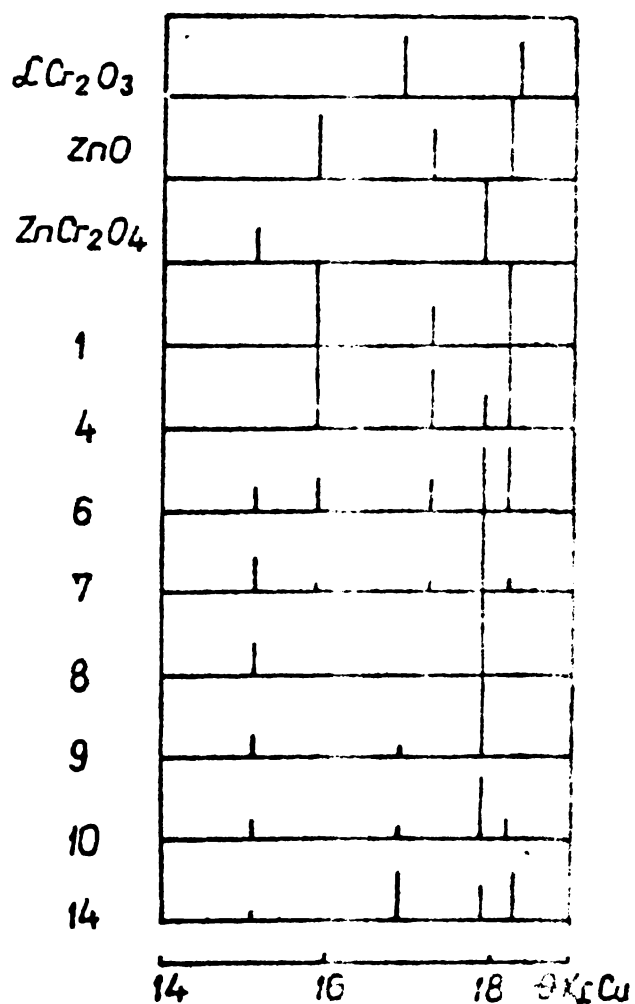


Fig.18. Diagrama de faze RX pentru câteva din probele studiate, din sistemul binar  $ZnO-Cr_2O_3$ .

Urmărind diagrama de faș RX prezentată în fig.18 se constată că în cazul sistemului  $ZnO - Cr_2O_3$  nu există un domeniu de omogenitate, cel puțin în limitele de precizie accesibile experimental. Spinelul este fază unică doar în proba 8, de compoziție corespunzând spinelului stoichiometric.

## II.1. Studiul difractometric al formării fazei spinelice.

### II.1.1. Formarea fazei spinelice ternare în funcție de condițiile tratamentului termic.

În cazul sistemului ternar  $ZnO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$ , formarea fazelor spinelice a fost urmărită, tot prin metoda difractometrică, într-un interval larg de compoziție și temperatură. Cercetările au avut drept scop stabilirea condițiilor optime de formare a fazelor spinelice ternare, precum și a dependenței unora din proprietățile lor de compoziție.

Probele supuse studiului s-au realizat la fel ca și cele binare, utilizând ca materii prime: alucolul,  $Al_2O_3 \cdot 2-3H_2O$ , bicromatul de amoniu și oxidul de zinc. Calcinarea între  $600^\circ C$  și  $1150^\circ C$  s-a efectuat într-un cuptor cu bare de silită iar cea la  $1450^\circ C$  într-un cuptor superkantal.

Compoziția oxidică și condițiile tratamentului termic (temperatură, durată) pentru probele cercetate, sînt indicate în tabelul 7.

Influența temperaturii tratamentului termic asupra formării fazei spinelice unice în sistemul ternar studiat rezultă din analiza difractogramelor prezentate în fig.19. Se constată că, odată cu creșterea temperaturii tratamentului termic, liniile caracteristice spinelului ternar se îngustează, mărindu-și înălțimea, în timp ce liniile caracteristice  $ZnO$ , aflat în mic exces, se diminuează. Pentru o durată de calcinare de trei ore, temperatura la care formarea spinelului este desăvîrșită este de  $1150^\circ C$ .

Difractogramele prin care s-a urmărit influența duratei tratamentului termic, la  $1000^\circ C$ , asupra formării fazei spinelice ternare, sînt prezentate în fig.20. Examinîndu-le, se constată o influență mult mai redusă a acestui parametru, ea constînd în principal în asimilarea continuă a  $ZnO$  și într-o oarecare creștere a cristalinității. Asimilarea oxidului de zinc este dovedită de micșorarea maximelor semilății benzilor spinelice. La  $1000^\circ C$ , durata tratamentului termic pentru care nu se mai constată o evoluție semnificativă a liniilor de difracție, este de două ore.

Tabelul 7. Compoziția oxidică și tratamentul termic aplicat probelor din sistemul ternar  $ZnO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$ .

Nr. probei	Compoziția oxidică (% mol)			Tratamentul termic	
	ZnO	$Al_2O_3$	$Cr_2O_3$	t(°C)	$\tau$ (h)
0	52,97	41,70	5,33	1450	3
1	60,40	34,65	4,95	1450	3
2	50,36	44,55	5,09	1450	3
3	34,25	60,50	5,25	1450	3
4	25,87	68,81	5,32	1450	3
5	17,44	77,20	5,36	1450	3
6	13,11	81,22	5,67	1450	3
7	9,60	85,04	5,36	1450	3
8	50,32	44,55	5,16	1450	3
9	47,90	42,38	9,72	1450	3
10	45,67	40,40	13,93	1450	3
11	41,78	36,97	21,25	1450	3
12	57,52	33,00	9,48	1450	3
13	50,48	28,90	20,62	1450	3
14	52,97	41,70	5,33	600	3
15	52,97	41,70	5,33	700	3
16	52,97	41,70	5,33	800	3
17	52,97	41,70	5,33	900	3
18	52,97	41,70	5,33	1000	0,5
19	52,97	41,70	5,33	1000	1,0
20	52,97	41,70	5,33	1000	1,5
21	52,97	41,70	5,33	1000	2,0
22	52,97	41,70	5,33	1000	2,5
23	52,97	41,70	5,33	1000	3,0
24	52,97	41,70	5,33	1000	4,0
25	52,97	41,70	5,33	1000	5,0
26	52,97	41,70	5,33	1150	3,0
27	51,84	17,86	30,80	1450	3
28	51,71	22,44	25,85	1450	3
29	52,03	27,16	20,81	1450	3

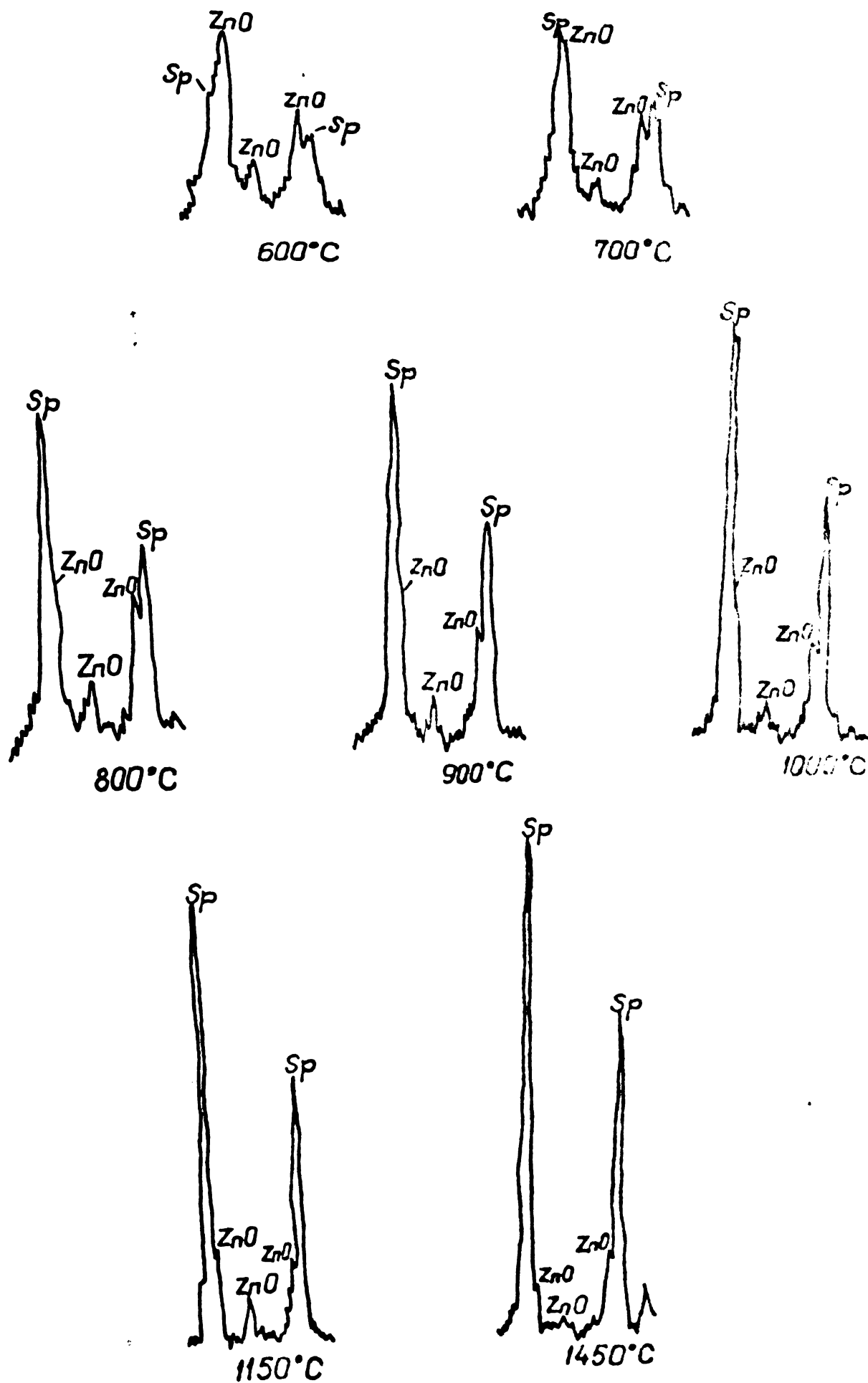


Fig.19. Difractogramele probelor de compoziție oxidică inițială 0,5297 ZnO·0,4170 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0,0533 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supuse unor tratamente termice durată de 3 h, la temperaturi diferite.

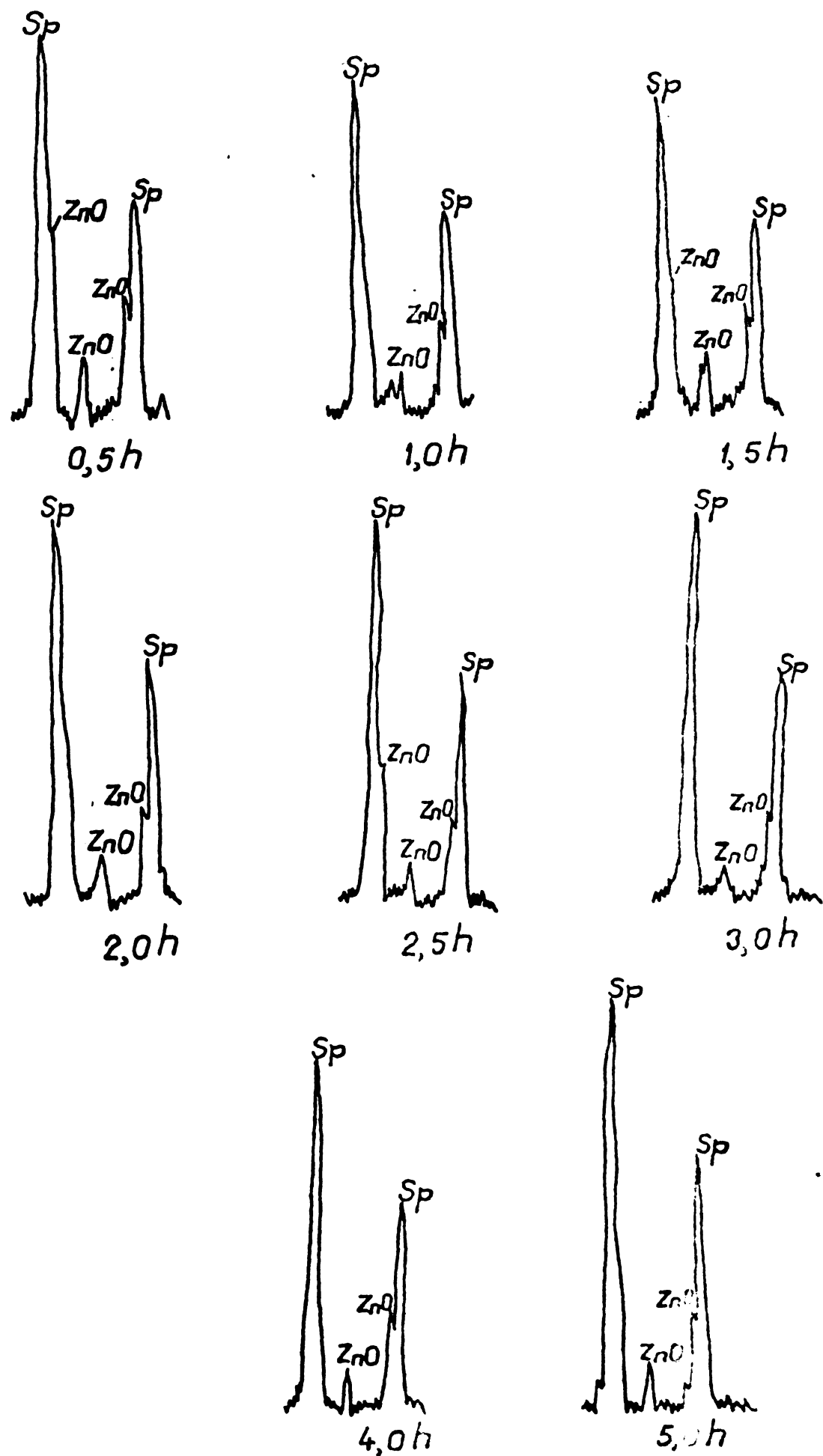


Fig.20. Diffractogramele probelor de compoziție oxidică inițială  $0,5297 \text{ ZnO} \cdot 0,4170 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,0533 \text{ Cr}_2\text{O}_3$ , supuse unui tratament termic la  $1000^\circ\text{C}$ , intervale diferite de timp.

II.1.2. Dependența parametrului rețelei spinelului ternar de compoziția sa oxidică și de condițiile tratamentului termic.

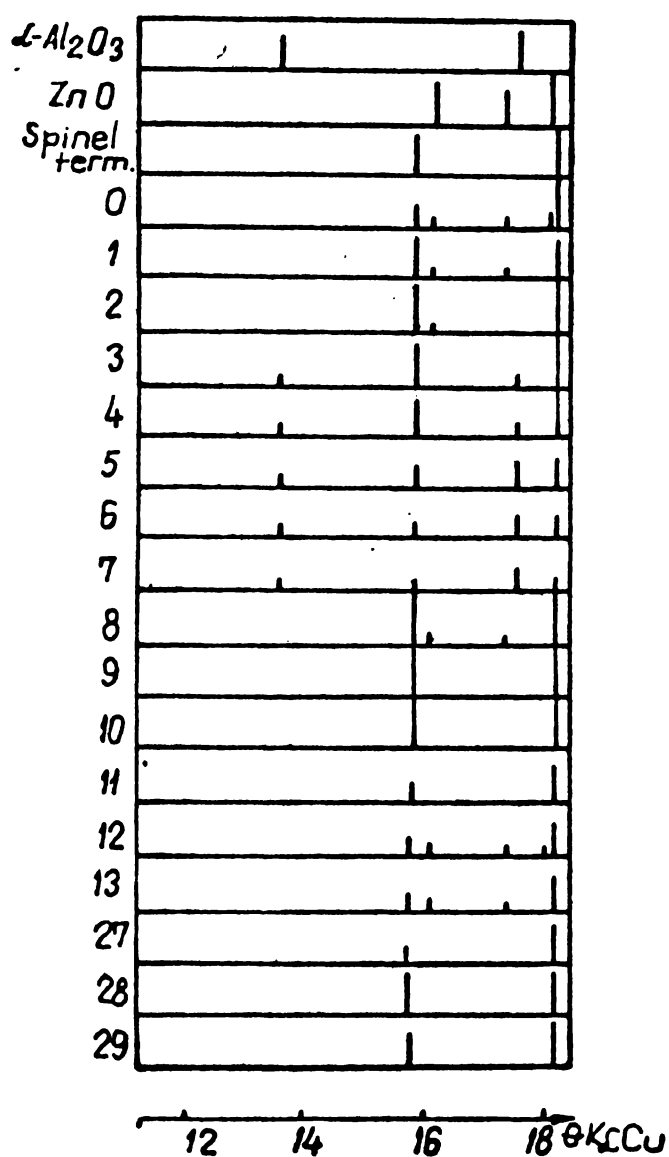


Fig.21. Diagrama de faze RX pentru masele din sistemul ternar ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de compoziție variabilă (indicată în tab.7), calcinate la 1450°C timp de 3 h.

(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/ZnO cuprins între 0,9 și 1,4.

Limitele domeniului de omogenitate, stabilite astfel, se apropie suficient de mult de cele indicate în literatură pentru alte sisteme cu ZnO [116].

În continuare, s-a pus problema stabilirii mai exacte a limitelor domeniului de omogenitate prin determinarea precisă a compoziției fazei spinelice ternare. În acest scop s-a prelucrat cantitativ date difractometrice. Proporția de componenți oxidici liberi, respectiv de

Tratamentul termic al probelor, prin care s-a urmărit dependența proprietăților de compoziție, a fost făcută la 1450°C, timp de trei ore. Alegerea acestor condiții s-a bazat pe datele noastre experimentale, fiind confirmată și de indicațiile literaturii de specialitate cu privire la sinteza unor pigmenți din sistemul considerat [117].

Preocupările pe care le-am avut cu privire la dependența proprietăților maselor din sistemul studiat de compoziție, au vizat în primul rând punerea în evidență a fazelor cristaline coexistente. După cum rezultă din diagrama de faze RX prezentată în fig.21, masele din sistemul ternar, conțin ca faze cristaline coexistente, în funcție de compoziție, ZnO și spinel, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și spinel sau numai spinel.

Ținând cont de compoziția inițială a probelor, în primă aproximație, domeniul de omogenitate în care, pe difractograme se recunoaște doar o fază spinelică unică, corespunde unui raport

e fază spinelică ternară în masele studiate, a fost determinat prin metoda constantelor de suprafață [118]. Determinarea constantelor de suprafață s-a făcut în raport cu liniile  $d=2,8800 \text{ \AA}$  (311) a spinelului ternar,  $d=2,6027 \text{ \AA}$  (101) a oxidului de zinc și  $d=2,5595 \text{ \AA}$  (300) a oxidului de aluminiu, utilizând difractograma unui amestec cu raport gravimetric de 1:1:1 între  $\text{ZnO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{spinel}$ . Suprafețele benzilor amintite s-au determinat prin metoda triunghiurilor, obținându-se în final, față de spinelul ternar cu  $k_g = 1$ , pentru oxidul de zinc  $k_g = 0,81$  iar pentru oxidul de aluminiu  $k_g = 1,87$ .

Pentru masele 3 - 7 cu proporție mare de oxid de aluminiu liber (vezi tab.7 și fig.21) s-a ținut cont și de distribuția  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  între faze spinelică și cea oxidică. Pentru rezolvarea acestei probleme s-a utilizat deplasarea liniei de difracție (300) a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , deplasarea se datorează dizolvării  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Din deplasările liniei amintite s-au calculat parametrii de rețea  $a_0$  ai  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , apoi, pe baza dependenței liniare între  $a_0$  și procentul molar de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  în  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , prezentată în [109], s-a calculat conținutul de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  în  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Compoziția fazei spinelice ternare, recalculată pe baza considerațiilor amintite, este prezentată în tabelul 8.

Tabelul 8. Compoziția și parametrul de rețea pentru faza spinelică ternară unică ce apare în sistemul  $\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Nr. probei	Formula spinelului $1\text{ZnO} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{Cr}_2\text{O}_3$		$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3}{\text{ZnO}}$	$\frac{\text{Cr}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	Parametrul de rețea $a_0 (\text{\AA})$
	x	y			
0	0,814	0,104	0,918	0,128	8,116
1	0,769	0,110	0,879	0,143	8,122
2	0,927	0,106	1,033	0,144	8,113
3	1,450	0,150	1,600	0,103	8,125
4	1,645	0,155	1,800	0,094	8,117
5	1,269	0,259	1,528	0,204	8,126
6	0,963	0,215	1,178	0,223	8,128
7	1,148	0,279	1,427	0,243	8,133
8	0,927	0,107	1,034	0,115	8,123
9	0,885	0,203	1,088	0,229	8,113
10	0,885	0,305	1,190	0,345	8,142
11	0,885	0,509	1,304	0,575	8,162
12	0,687	0,198	0,835	0,287	8,150
13	0,590	0,421	1,011	0,714	8,172
27	0,344	0,504	0,338	1,727	8,107
28	0,434	0,500	0,234	1,152	8,105
29	0,596	0,452	1,040	0,758	8,178



Urmărind datele din acest tabel se poate observa că domeniul de omogenitate al fazei spinelice ternare precizat astfel, se extinde de la un raport  $(Al_2O_3 + Cr_2O_3)/ZnO$  egal cu 0,88 pînă la 1,80.

După cum s-a mai arătat, pentru masele cercetate, difractogramele pun în evidență formarea unei unice faze spinelice ternare. Pentru caracterizarea mai completă a acesteia (în fig.22 sînt prezentate difractogramele unor faze spinelice ternare cu compoziții diferite) s-au efectuat determinări de precizie ale parametrului celulei elementare, pe baza citirii exacte a pozițiilor maximelor de difracție (440) și (511) ale fazei spinelice ternare.

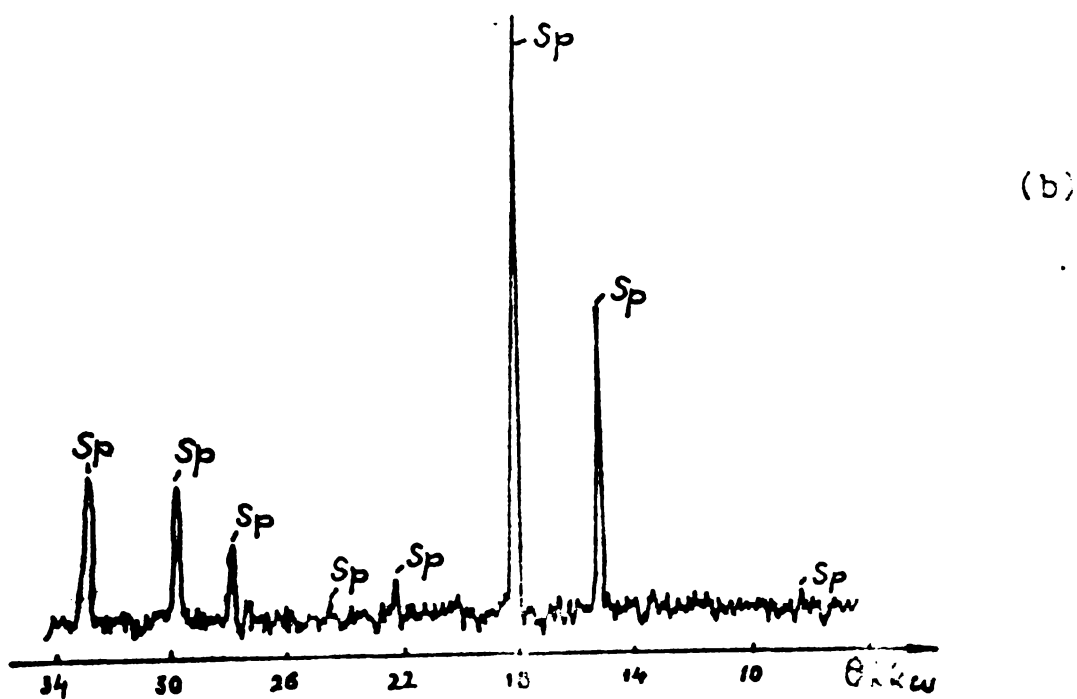
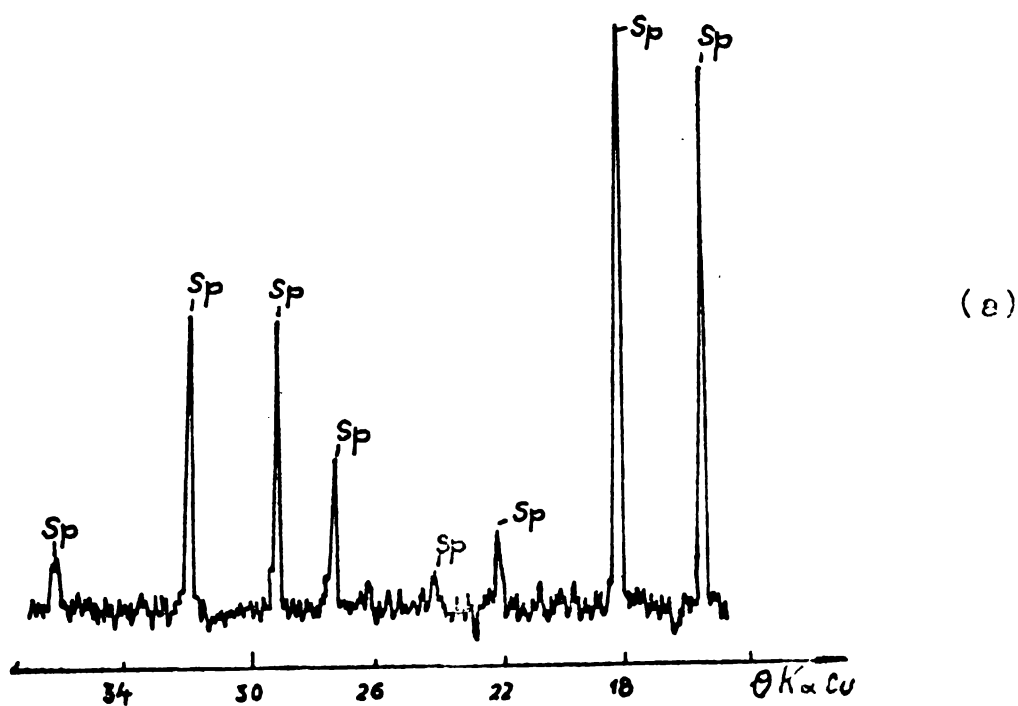


Fig.22. Difractogramele fazelor spinelice de compoziție:  
a)  $ZnO \cdot 0,927 Al_2O_3 \cdot 0,107 Cr_2O_3$   
b)  $ZnO \cdot 0,344 Al_2O_3 \cdot 0,594 Cr_2O_3$

Valorile obținute sînt prezentate în tabelele 8 și 9 și în figurile 23 și 24.

Tabelul 9. Parametrii de rețea pentru masele oxidice de compoziție inițială  $0,5297 \text{ ZnO} \cdot 0,4170 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,0533 \text{ Cr}_2\text{O}_3$  supuse unor tratamente termice variate (vezi tab.7).

Nr. probei	$a_0 (\text{Å})$	Nr. probei	$a_0 (\text{Å})$	Nr. probei	$a_0 (\text{Å})$
14	8,114	19	8,110	24	8,113
15	8,117	20	8,113	25	8,115
16	8,114	21	8,115	26	8,118
17	8,118	22	8,112	0	8,116
18	8,118	23	8,113	-	-

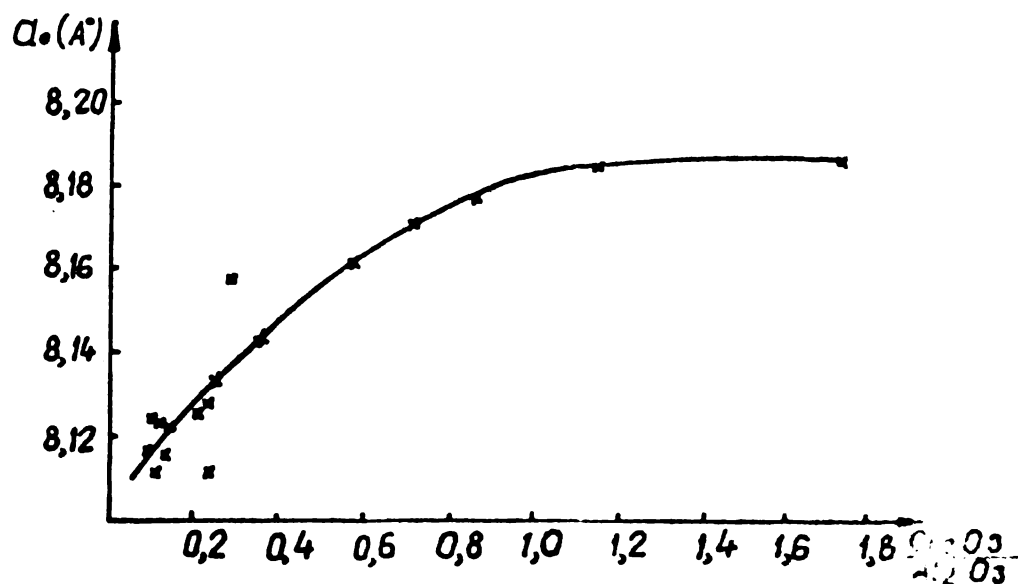


Fig.23. Variația parametrului celulei elementare a fazei spinelice ternare, unice în funcție de raportul  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Urmărind fig.23 se constată că parametrul celulei elementare spinelice depinde esențial de raportul  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , crescînd odată cu acesta. Trebuie să remarcăm că dacă în cazul excesului de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1$ ) creșterea este destul de rapidă, în cazul excesului de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$ ) parametrul celulei elementare crește lent cu creșterea raportului  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Din fig.24 se constată că pentru fazele spinelice ternare cu un conținut de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  aproximativ constant (0 - 8) parametrul celulei elementare depinde și de raportul  $(\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3)/\text{ZnO}$ .

Această dependență înregistrează un maxim în apropierea compoziției spinelului stoichiometric, indicându-l pe acesta drept structura cea mai afinată. Experimental, valoarea maximă a parametrului celulei elementare ( $a_0 = 8,133 \text{ \AA}$ ) corespunde pentru fazele spinelice ternare cu un conținut aproximativ constant de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , la un raport  $(\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3)/\text{ZnO} = 1,43$ .

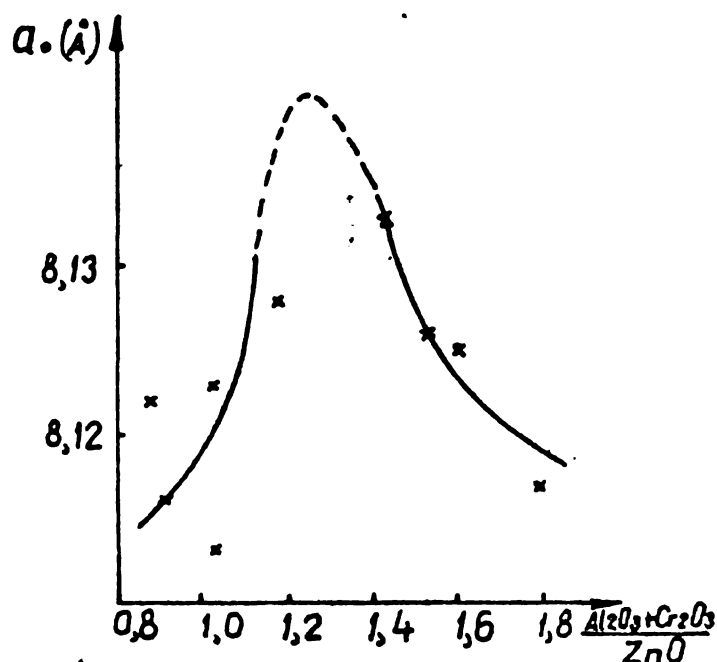


Fig.24. Dependența parametrului de rețea ( $a_0$ ) de raportul  $(\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3)/\text{ZnO}$  pentru spinelii ternari cu conținut aproximativ constant de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (probele 0 - 8 din tabelul 7).

Corelînd aspectul difractogramelor din fig.19,20 cu menținerea practic constantă a parametrului celulei elementare a spinelului ternar (vezi tab.9) se poate concluziona că temperatura tratamentului termic determină în primul rînd creșterea cristalinității fazei spinelice care, de la un material cu o slabă ordonare reticulară la  $600^\circ\text{C}$ , ajunge la o stare de ordonare apropiată de aceea a unei rețele ideale la  $1450^\circ\text{C}$ .

## II.2. Relația compoziție - structură - culoare în sistemul $\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ .

### II.2.1. Dependența culorii de compoziția oxidică a masei din sistemul ternar.

Masele oxidice studiate, din sistemul  $\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ , prezintă într-un domeniu larg de compoziție o culoare roz-roșie (vezi fig.25). Utilizarea cunoscută a unor compoziții din sistemul cercetat la obținerea pigmentilor roz [117] ne-a determinat să urmărim cu mai multă atenție dependența culorii probelor de condițiile de obținere, precum și de factorii structurali și compoziționali. [22]

Datele prezentate în figura 25 ne permit să tragem concluzia asupra unor particularități ale dependenței culorii de compoziție în sistemul studiat.

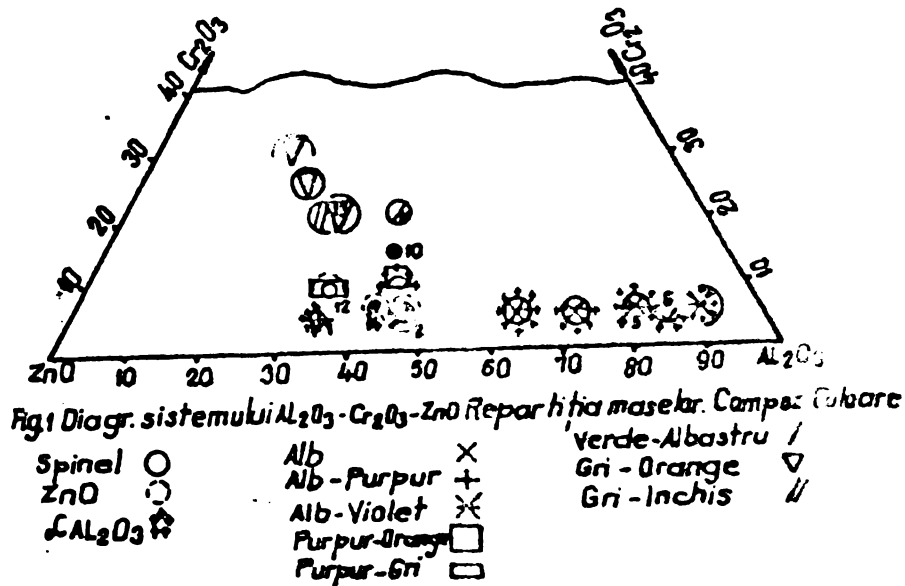


Fig.25. Diagrama sistemului  $Al_2O_3-Cr_2O_3-ZnO$

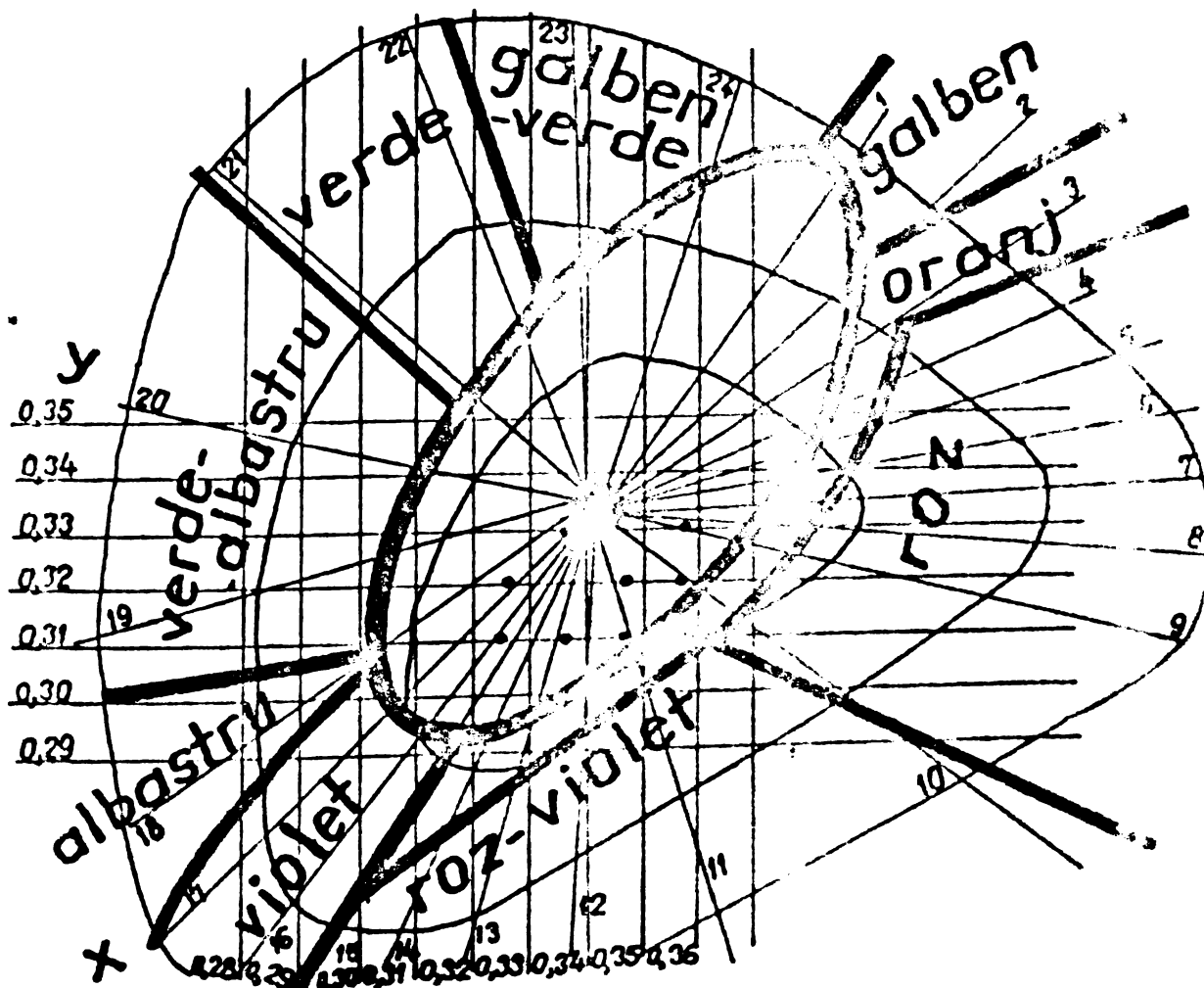


Fig.26. Incadrarea maselor din sistemul  $ZnO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$  (cu compoziția și tratamentul termic indicate în tabelul 7) în câmpul culorilor fundamentale din triunghiul culorilor lui Maxwell.

Astfel, culoarea maselor, la concentrație aproximativ constantă scăzută a ionului cromofor  $Cr^{3+}$  se păstrează roz-roșie, în limii largi de variație a raportului  $ZnO/Al_2O_3$ , spre deosebire de cea a maselor din sistemul  $MgO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$ , pentru care (în aceleași condiții) are loc un dublu viraj al culorii (roz roșu verde roșu), în funcție de raportul  $MgO/Al_2O_3$  [87,116,119]. Pentru masele oxidice din sistemul studiat de noi, culoarea a fost urmărită prin intermediul spectrelor de reflexie difuză obținute la un spectrocolorimetru SPECOL 10 cu anexă pentru reflexie difuză, iar aprecierea obiectivă a culorii s-a realizat la un aparat MOMCOLOR.

Incadrarea maselor oxidice studiate de noi în câmpul culorilor fundamentale din triunghiul culorilor lui Maxwell este redată în fig.26 iar în tabelele 10 și 11 sînt indicate pozițiile maximele în reflexie difuză, reflectanța corespunzătoare acestora, precum și coordonatele tricromatice.

Valorile ridicate, sau cel puțin medii, ale parametrului Y, indică un "grad de alb" considerabil pentru majoritatea probelor. Spectrele de reflexie difuză obținute, permit o caracterizare destul de completă a comportării cromoforului  $Cr^{3+}$  în masele studiate.

Tabelul 10. Caracteristicile optice ale maselor de compoziție variabilă, din sistemul  $ZnO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$ , calcinate la  $1450^{\circ}C$  timp de 3 h (Nr.probei corespunde compozițiilor din tabelul 7).

Nr. probei	Caracteristicile maximelor de absorbție				Coordonatele tricromatice		
	$\lambda_1$ (nm)	$R_1$ (%)	$\lambda_2$ (nm)	$R_2$ (%)	Y	X	y
0	380	26,0	540	34,0	38,40	0,34	0,31
1	380	10,0	550	19,0	38,88	0,34	0,32
2	380	24,0	546	35,0	40,50	0,34	0,31
3	400	57,4	545	59,8	64,30	0,32	0,31
4	404	51,4	550	62,5	61,82	0,32	0,31
5	410	48,5	560	54,0	59,30	0,32	0,31
6	400	48,2	550	52,2	58,55	0,32	0,31
7	405	44,2	558	52,0	56,50	0,32	0,31
8	400	18,0	540	17,5	40,35	0,34	0,31
9	410	21,0	540	21,5	40,90	0,35	0,31
10	405	31,2	555	35,2	51,30	0,34	0,31
11	414	26,0	560	34,0	40,25	0,28	0,32
12	395	9,0	540	12,0	28,50	0,35	0,31
13	416	8,0	560	11,0	28,40	0,35	0,32
27	420	4,0	576	4,5	6,65	0,33	0,32
28	420	6,2	565	10,0	14,45	0,35	0,32
29	416	9,0	560	14,0	16,82	0,35	0,33

Ionul de crom trivalent, cu structura electronică  $[18\text{Ar}]3d^3$  are starea fundamentală  $^4A_{2g}$ , unica posibilă pentru o multiplicitate maximă provenind din configurația electronică  $t_{2g}^3$  [120]. Nivelele energetice, cele mai stabile ale ionului liber, se așază deci, în ordine crescătoare, astfel:  $^4F$ ,  $^4P$  și  $^2G$ . Ținând cont de scindările ce pot apărea (nivele Starck) au fost identificate până în prezent șase tranziții pentru ionul de  $\text{Cr}^{3+}$ , după cum urmează:

- (1)  $^4A_{2g} \longrightarrow ^2E_g$  la  $15.000 \text{ cm}^{-1}$  (în spectrul rubinului)  
(667 nm)
- (2)  $^4A_{2g} \longrightarrow ^2T_{1g}$  la  $15.550 \text{ cm}^{-1}$  (în spectrul rubinului)  
(645 nm)
- (3)  $^4A_{2g} \longrightarrow ^4T_{2g}(F)$  la  $17.400 \text{ cm}^{-1}$  (în spectrul hidratului)  
(575 nm)
- (4)  $^4A_{2g} \longrightarrow ^2T_{2g}$  la  $22.000 \text{ cm}^{-1}$  (în spectrul rubinului)  
(454 nm)
- (5)  $^4A_{2g} \longrightarrow ^4T_{1g}(F)$  la  $24.700 \text{ cm}^{-1}$  (în spectrul hidratului)  
(408 nm)
- (6)  $^4A_{2g} \longrightarrow ^4T_{1g}(P)$  la  $37.000 \text{ cm}^{-1}$  (în spectrul hidratului)  
(268 nm)

Tranzițiile (1), (2) și (4), interzise ca spin, apar doar uneori în spectre, sub forma unor linii de intensitate redusă cu poziția practic independentă de valoarea energiei de scindare ( $\Delta_0$ ), apariția lor fiind legată de fenomenul de transfer de sarcină (delocalizare).

În schimb, spectrele tuturor substanțelor conținând crom trivalent, în domeniul vizibil, apar două benzi, mai mult sau mai puțin scindate, corespunzând tranzițiilor permise  $^4A_2 \longrightarrow ^4T_2$  și  $^4A_2 \longrightarrow ^4T_1$ . Poziția maximelor acestor benzi, și deci energia tranzițiilor, diferă însă de la o substanță la alta, depinzând de vecinătatea nemijlocită a cromoforului. În tabelul 12 se indică pozițiile benzilor discutate pentru ionul de  $\text{Cr}^{3+}$  conținut în diferite cristale gazdă [116].

Urmărind datele tabelului 12 se constată că, culoarea maselor conținând  $\text{Cr}^{3+}$  este determinată în primul rând de poziția benzii de frecvență joasă ( $^4A_2 \longrightarrow ^4T_2$ ).

Examinarea spectrelor de reflexie difuză ale maselor de compoziție variabilă (vezi tabelul 7), calcinate la  $1450^\circ\text{C}$  timp de 3 ore, arată că, în toate acestea, cromul este conținut numai sub forma de  $\text{Cr}^{3+}$ . Cele două tranziții, caracteristice acestui cromofor în domeniul vizibil, se evidențiază sub forma a două benzi nete:  $^4T_1$  situată între 380 - 420 nm iar  $^4T_2$  între 540 - 580 nm. Banda de frecvență mai mare prezintă modificări de poziție, în general, necorelate cu evoluția compoziției maselor.

Tabelul 12. Poziția benzilor din domeniul vizibil în spectrele ionului de  $Cr^{3+}$  conținut în diferite cristale gazdă.

Cristalul gazdă	$^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ $\lambda$ (nm)	$^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ $\lambda$ (nm)	Culoarea
$Cr_2O_3$	595	434	verde
$Al_2O_3$ (rubin)	540	416	roșu - rubin
MgO	617	440	verde
$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	571	404	violet
Spinel $MgAl_2O_4$	545	390 427	roșu
Spinel $MgAl_2O_4 \cdot 2,5 Al_2O_3$	594	396 426	verde

Analiza variației semilățimii benzilor precum și a poziției maximului de frecvență joasă ( $^4T_2$ ), pune în evidență două situații distincte din punct de vedere al distribuției cromoforului în diferitele faze prezente în amestecurile reacționate. Spectrele caracteristice acestor situații sînt prezentate în fig.27.

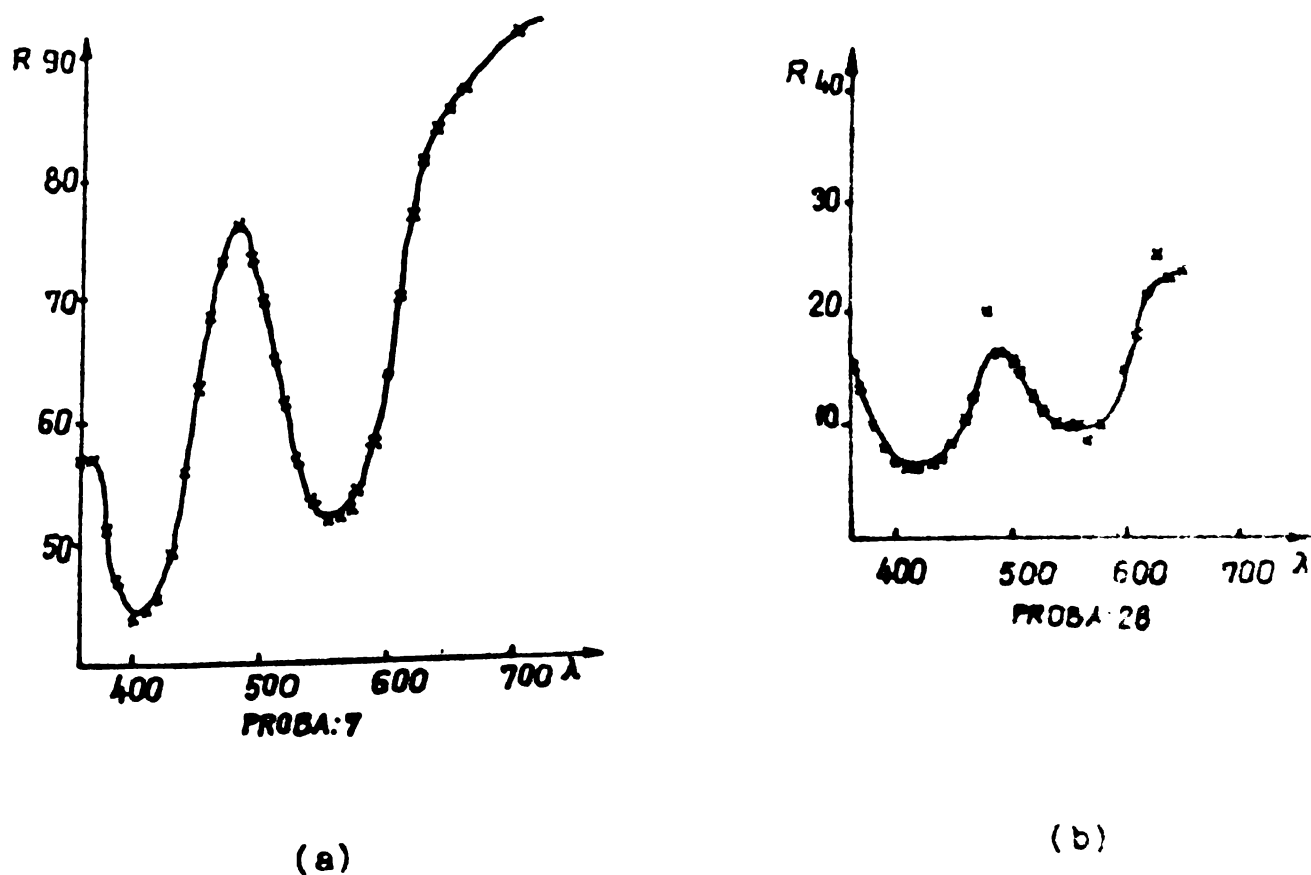


Fig.27. Spectrele de reflexie difuză ale maselor de compoziție:  
 a) 0,0960 ZnO.0,8504  $Al_2O_3$ .0,0536  $Cr_2O_3$   
 b) 0,5171 ZnO.0,2244  $Al_2O_3$ .0,2585  $Cr_2O_3$

Prima situație (fig.27a) corespunde maselor de compoziție 0-12 (vezi tabelul 7). Spectrele de reflexie ale acestora au poziția benzilor caracteristică fazelor colorate în roșu în prezența cromului. În funcție de compoziție, maximul de absorbție de joasă frecvență suferă mici deplasări, între 540 - 560 nm, dar semilățimea benzilor se menține practic constantă.

Alături de cele două benzi amintite mai sus, unele mase din această serie (de exemplu, 0-2), mai prezintă în spectrele de reflexie un umăr, situat la lungimi de undă mai mari. Apariția acestei inflexiuni, considerăm că se datorează tranziției  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ , caracteristică maselor cu crom, colorate în verde. Neomogenitatea evidențiată astfel se datorează, după părerea noastră, distribuirii cromoforului între cele două faze coexistente în amestecurile reacționate (ZnO-spinel), puse în evidență difractometric [22]. Prin urmare, inflexiunea spărută în spectrele de reflexie ale unor mase din această serie, poate fi atribuită trioxidului de crom dizolvat în oxidul de zinc. Intensitatea relativ scăzută a acestei benzi, în comparație cu cele datorate fazei spinelice cu crom, de culoare roșie, este în concordanță cu proporția celor două faze în amestec.

Cea de-a doua categorie de spectre (fig.27b) caracterizează masele cu un conținut de  $Cr_2O_3$  comparabil cu cel al  $Al_2O_3$  (probele 13, 27-29). Din punct de vedere coloristic, masele din această serie prezintă un "grad de alb" scăzut (vezi tabelul 10) iar benzile  $Cr^{3+}$  au semilățimea mult mai mare decât în spectrele maselor din prima categorie. Creșterea semilățimii benzilor are loc paralel cu creșterea concentrației în crom, și este însoțită și de o deplasare batocronă a poziției maximului de frecvență joasă de la 560 nm la 576 nm. Mărirea semilățimii benzilor odată cu creșterea conținutului de  $Cr_2O_3$  în  $Al_2O_3$  a fost constatată și în spectrele de absorbție I.R. ale rubinelor [18].

Aceste caracteristici, ce definesc în general un spectru de amestec, sugerează mai curând existența a doi cromofori care dau un spectru nerezolvat, decât a unui singur cromofor dispersat neomogen într-o singură fază.



II.2.2. Relația între culoarea maselor din sistemul ternar și condițiile tratamentului termic la care au fost supuse.

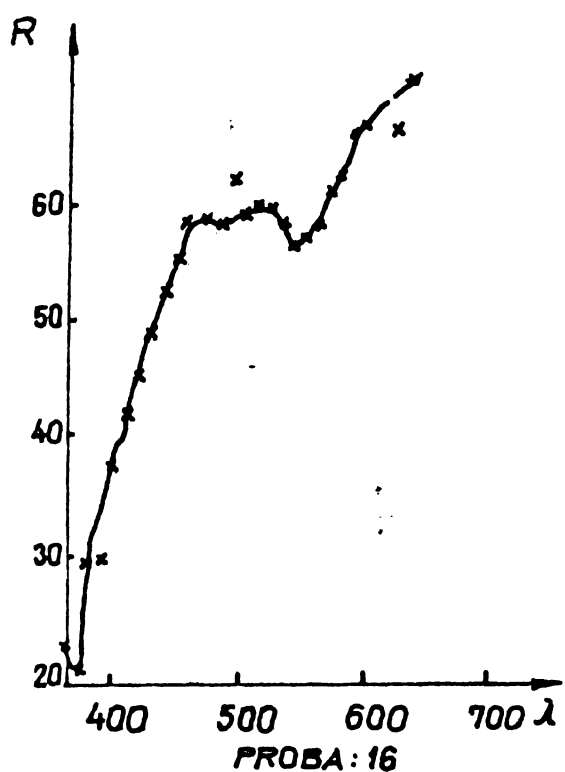
În tabelul 11 au fost sintetizate caracteristicile spectrale și de culoare ale maselor oxidice obținute în condiții termice variate atât din punct de vedere al temperaturii (de la 600 la 1450°C la o durată constantă de 3 h) cât și al palierului (0,5 - 5 h la 1000°C). Spectrele de reflexie difuză ale acestor mase prezintă, alături de benzile caracteristice cromoforului Cr<sup>3+</sup> și o bandă situată în jurul de 600 nm. Atribuirea acestei benzi nu ridică probleme, ținând cont că la prepararea probelor s-a utilizat bicromatul de amoniu, ea indicând prezența cromatului în amestec.

Tabelul 11. Caracteristicile optice ale maselor de compoziție 0,5297 ZnO.0,4170 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.0,0533 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, calcinate în condiții de temperatură și durată diferite. (Numărul probelor corespunde tabelului 7).

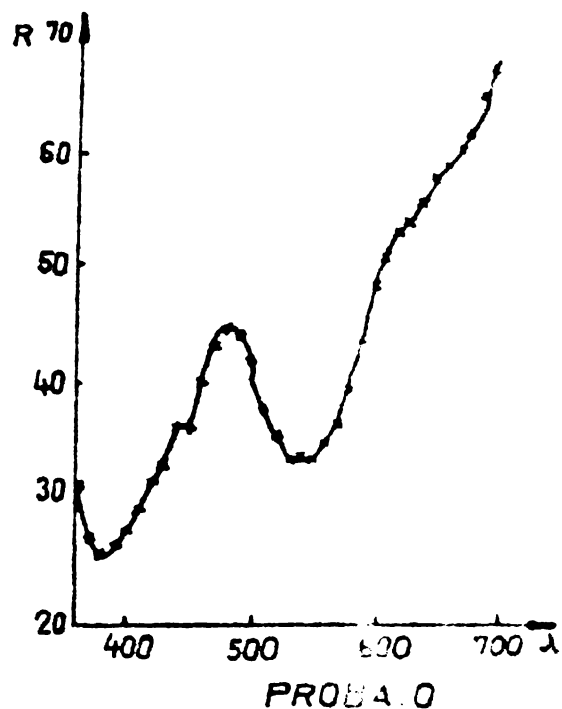
Nr. probei	Caracteristicile maximelor de absorbție					Coordonate tricromatice		
	$\lambda_0$ (nm)	R <sub>0</sub> (%)	$\lambda_1$ (nm)	$\lambda_2$ (nm)	R <sub>2</sub> (%)	Y	x	y
14	370	15,0	420	540	44,0	41,12	0,33	0,33
15	370	16,0	420	530	50,0	46,14	0,33	0,33
16	370	21,5	-	540	57,0	56,25	0,29	0,35
17	370	31,0	430	540	64,0	58,35	0,33	0,32
18	370	26,0	420	550	64,5	63,47	0,33	0,32
19	370	29,0	390	550	66,4	64,20	0,33	0,32
20	360	30,0	400	540	73,2	63,30	0,33	0,32
21	360	37,0	420	550	74,0	65,75	0,33	0,31
22	370	42,0	410	540	70,0	66,73	0,32	0,32
23	370	39,0	420	540	63,0	67,25	0,32	0,32
24	370	40,5	420	530	70,6	69,50	0,32	0,32
25	370	41,0	400	540	68,5	67,15	0,32	0,32
26	380	48,0	400	540	66,0	66,30	0,32	0,31

Curbele spectrale ce caracterizează câteva din masele acestei serii, sînt prezentate în fig.28.

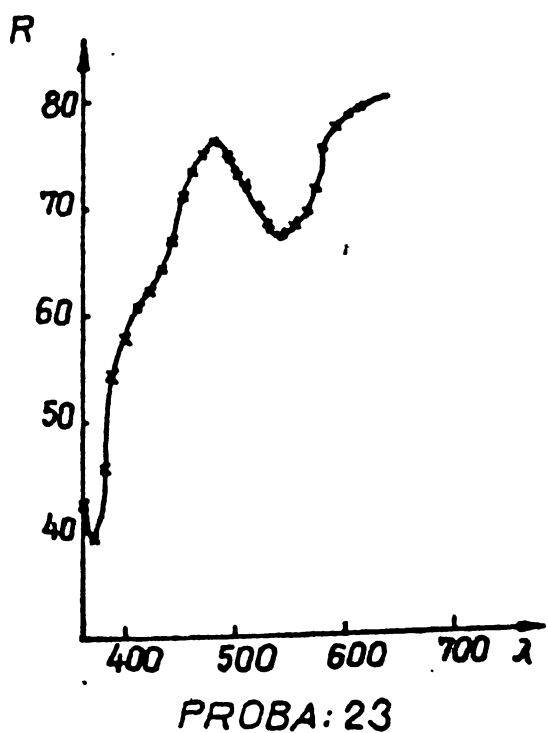
Variația raportului logaritmicilor funcțiilor de reflexie, calculate pentru maximul de absorbție al cromatului și cel de joasă frecvență al cromului trivalent, care apreciază raportul intensităților celor două benzi, este reprezentată în funcție de temperatura tratamentului



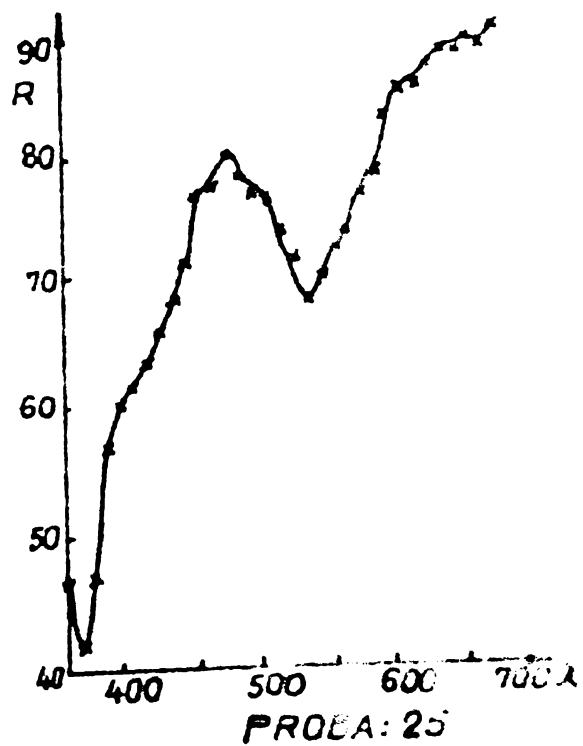
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig.28. Spectrele de reflexie ale unor mase de compozitie  $0,5297 \text{ ZnO} \cdot 0,4170 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,0533 \text{ Cr}_2\text{O}_3$  obtinute in conditii variate de tratament termic: a)  $t=800^\circ\text{C}$ ;  $\tau=3 \text{ h}$ ; b)  $t=1450^\circ\text{C}$ ;  $\tau=3 \text{ h}$ ; c)  $t=1000^\circ\text{C}$ ;  $\tau=3 \text{ h}$ ; d)  $t=1000^\circ\text{C}$ ;  $\tau=5 \text{ h}$ .

termic (la un palier constant de 3 h) în fig.29 și în funcție de durata acestuia (la temperatură constantă de 1000°C) în fig.30.

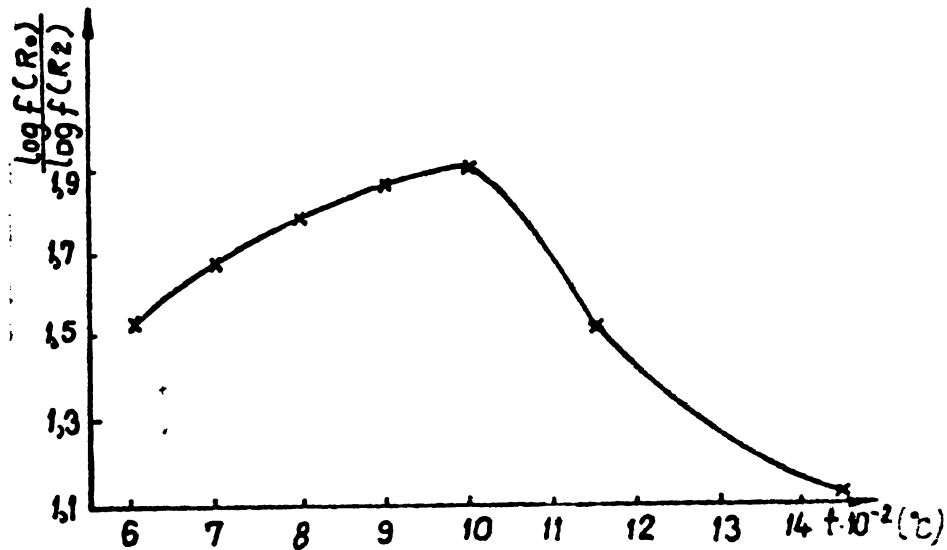


Fig.29. Variația raportului intensităților benzilor de cromat și  $Cr^{3+}$  (joasă frecvență) în funcție de temperatura calcinării, la un palier constant de 3 h, pentru masele de compoziție oxidică 0,5297 ZnO, 0,4170  $Al_2O_3$ ·0,0533  $Cr_2O_3$ .

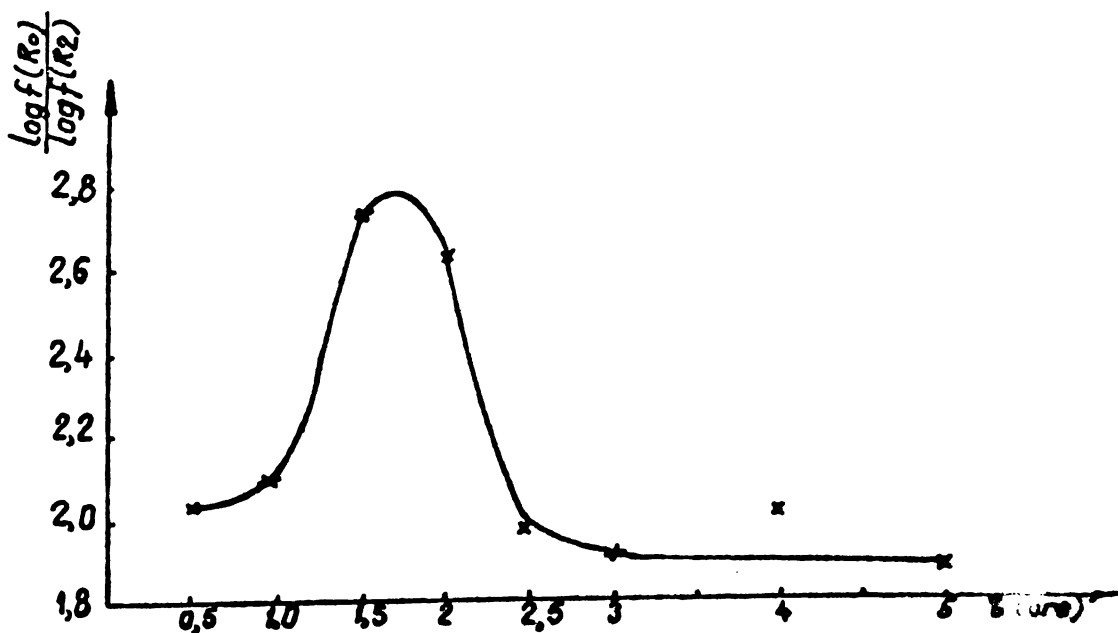


Fig.30. Variația raportului intensităților benzilor de absorbție ale cromatului și  $Cr^{3+}$  (joasă frecvență) în funcție de durata tratamentului termic la 1000°C, a maselor oxidice de compoziție 0,5297 ZnO, 0,4170  $Al_2O_3$ ·0,0533  $Cr_2O_3$ .

Urmărind alura spectrelor prezentate în fig.28 se constată că, absorbția caracteristică cromatului scade continuu cu creșterea temperaturii sau a duratei tratamentului termic. Această evoluție este absolut

normală, dacă se ia în considerare stabilitatea mai mare a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  față de  $\text{CrO}_4^{2-}$ , la temperaturi mai ridicate. Prezența cromatului în proporție însemnată în masele calcinate la temperaturi destul de ridicate ( $1000^\circ\text{C}$ ) este perfect explicabilă prin stabilizarea simultană a celor două stări de oxidare ale cromului de către zinc [122].

Trebuie să remarcăm că, spectrele de reflexie ale probelor calcinate la temperaturi mai scăzute, banda, ce corespunde tranziției  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$  a ionului de crom trivalent, abia se distinge, fiind acoperită de banda cromatului, pe când în spectrele de reflexie ale probelor calcinate la temperaturi mai ridicate, ea apare fie sub forma unei inflexiuni nete (proba 25, fig.28d), fie se conturează distinct, simultan cu dispariția benzii de cromat (proba 0 din fig.28a). Prezența benzii ionului  $\text{Cr}^{3+}$  de la 540 nm în toate probele studiate și evoluția ei ne permit să afirmăm că, pe măsură ce se formează  $\text{Cr}^{3+}$ , acesta se dizolvă în rețeaua spinelică ce se formează și ea paralel ca urmare a aceluiași tratament termic [22].

Tinând cont de cele discutate anterior, ar fi normal ca alura curbelor de dependență a raportului intensităților benzii de cromat și  $\text{Cr}^{3+}$ , funcție de temperatura sau durata tratamentului termic, (vezi fig.29 și 30) să fie continuu descrescătoare. Prezența pe aceste curbe a unor maxime, pentru temperaturi, respectiv durate de calcinare relativ reduse, indică o complexitate mai mare a procesului.

Urmărind evoluția spectrelor de reflexie a maselor cu temperatura (fig.28 a, b și c), se constată că, la temperaturi scăzute ale tratamentului termic, banda de joasă frecvență a cromului trivalent este prezentată doar sub formă de umăr iar odată cu creșterea temperaturii are loc conturbarea ei netă și creșterea în intensitate. Astfel, maximele de pe curbele din fig.29 și 30 se datorează, presupunem, prezenței cromului trivalent, în masele supuse unor tratamente termice, la temperaturi sau durate scăzute, atât asimilat în faza spinelică ternară cât și sub formă de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dizolvat în  $\text{ZnO}$ .

Excluderea posibilității de existență a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  liber se bazează pe culoarea amestecurilor de materii prime înainte de a fi supuse calcinării. Aceste mase au o culoare galben-lămție, indicând formarea, în această etapă, a cromatului de zinc. Ca atare, descompunerea termică ce însoțește evoluția probelor cu temperatura și timpul de calcinare, se referă efectiv la descompunerea  $\text{ZnCrO}_4$  și nu a bicromatului de amoniu.

Deoarece curbele prezentate în fig.29 și 30 raportează absorbția cromatului doar la cea a cromului trivalent asimilat în faza spinelică, alura lor cu maxim devine perfect justificată. Din cele prezentate rezultă că viteza de asimilare a cromului trivalent în faza spinelică

ternară este mai mică decât viteza descompunerii termice a cromului de zinc.

### II.2.3. Asupra culorii maselor oxidice conținând ionul $\text{Cr}^{3+}$ .

Varietatea culorilor conferite de ionul  $\text{Cr}^{3+}$  diferitelor rețele oxidice, în care este certă menținerea constantă a hexacoordinanței cromoforului iar omogenitatea rețelei gazdă este asigurată prin substituția izo- sau heterovalentă a cationilor rețelei gazdă cu ioni cromofori, a determinat numeroase încercări de interpretare a relației compoziție-structură-culoare în aceste sisteme.

Cele mai multe studii s-au axat pe interpretarea culorii maselor în sistemul  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ .

Astfel, Stillwell [123] consideră că soluțiile solide  $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$  pot exista sub forma a două modificări hexagonale având raportul c/a, al celulei elementare, diferit : mai mare în cazul modificării verzi decât în cazul celei roșii.

Pentru a explica variația culorii maselor din sistemul amintit, Phillo și colaboratorii [124] propune luarea în considerare a celei de-a doua sfere de coordinare a cromului în rețeaua corindonului. În aceste structuri, în care se ocupă doar două treimi din golurile octaedrice ale rețelei compacte de oxigen, sfera a doua de coordinare a oricărui cation cuprinde alții 13. Substituția izomorfă a  $\text{Al}^{3+}$  cu  $\text{Cr}^{3+}$  (admițând o distribuție omogenă a cromoforului în rețea) face ca între doi ioni de crom să existe o punte  $\text{Cr} - \text{O} - \text{Al} - \text{O} - \text{Cr}$ . Concentrația limită, pentru care între doi cromofori sînt posibile numai astfel de punți, corespunde la 7,2% mol de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Culoarea roșie a maselor, cu un conținut de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mai mic decât această limită, se atribuie deci suprimării interacțiunii de schimb între cromofori, în timp ce culoarea verde, caracteristică  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , este pusă pe seama existenței punților  $\text{Cr} - \text{O} - \text{Cr}$  ce permit această interacțiune. Modelul propus de către acești autori și stabilirea concentrației  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de la care culoarea verde devine pură la o valoare de  $\approx 30\%$  mol (concentrația ionilor de crom izolați, sub 1%).

Sugano și Tanabe [125] interpretează culoarea roșie, respectiv spectrul de absorbție al rubinelor, ca fiind determinate de deformarea trigonală a poliedrului de coordinare, luînd în considerare sînzătura și un posibil cuplaj spin-orbital.

Culoarea roșie a rubinelor este considerată de Orfel [126] ca o consecință a comprimării ionului  $\text{Cr}^{3+}$  cînd acesta substituie ionul  $\text{Al}^{3+}$  în rețeaua corindonului. Comprimarea datorată diferenței de rază

de cei doi ioni ( $r_{Cr^{3+}} = 0,64 \text{ \AA}$  iar  $r_{Al^{3+}} = 0,57 \text{ \AA}$ ), conduce, conform relației date de Ilse și Hartman, la creșterea parametrului de scindare  $\lambda_0$  și deci la o deplasare hipsocromă a benzilor de absorbție în raport cu cele ale ionului de crom necomprimat.

Spre deosebire de masele din sistemul  $Al_2O_3 - Cr_2O_3$ , unde schimbarea de culoare este determinată de variația concentrației cromoforului, în sistemul  $MgO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$ , în domeniul de compoziție în care se formează faze spinelice, se constată același viraj al culorii, de data aceasta la concentrație constantă și scăzută de  $Cr_2O_3$ . Masele din sistemul  $MgAl_2O_4 - Al_2O_3$ , cu un conținut constant de 0,5-1% mol  $Cr_2O_3$ , își modifică culoarea în funcție de compoziție de la roșu ( $Al_2O_3/MgO = 1-2$ ) la verde ( $Al_2O_3/MgO = 2-10$ ) și din nou la roșu ( $Al_2O_3/MgO > 10$ ) [86], [116]. Pentru a explica variația de culoare a soluțiilor solide spinelice, cu un conținut constant de  $Cr_2O_3$ , Arlett [116] ia în considerare modelul propus de Orgel. După părerea sa, dublul viraj se datorează comprimării diferite a ionului de crom în rețeaua spinelului stoichiometric în raport cu cea din rețeaua formelor oxidate. El consideră că, rețeaua formelor spinelice oxidate prezintă vecinătăți mai relaxate ca urmare a nestoichiometricității. În ipoteza substituției simple, această explicație este contrazisă de variația parametrului rețelei spinelice, care scade continuu odată cu creșterea raportului  $Al_2O_3/MgO$ .

Preluând ipoteza comprimării diferențiate a cromului ca factor determinant pentru virajul culorii, o explicație satisfăcătoare și completă a fenomenului, se poate oferi după părerea noastră, numai dacă se ia în considerare neechivalența pozițiilor octaedrice din rețeaua spinelului stoichiometric (fig.4) [24].

Formarea rețelei spinelice determină diferențierea golurilor octaedrice ca mărime; cele ocupate cu ioni  $Al^{3+}$  se micșorează iar cele vacante cresc în comparație cu dimensiunea lor, nediferențiată, în rețeaua compactă a ionilor de oxigen. Pe de altă parte, ocuparea golurilor tetraedrice cu ioni de  $Mg^{2+}$  determină o comprimare laterală a golurilor octaedrice vacante, vecine, și, prin aceasta o micșorare a dimensiunilor lor. Creșterea raportului  $Al_2O_3/MgO$  peste valoarea ei determină deci la început, prin ambele efecte, o creștere a volumului golurilor octaedrice vacante.

Conform acestui model, pe care îl propunem, culoarea roșie a maselor, cu raport  $Al_2O_3/MgO$  apropiat de unitate, se datorează substituției ionilor de  $Al^{3+}$  cu  $Cr^{3+}$  nu printr-o substituție simplă ci printr-o substituție de divizare, prin care cromul se distribuie pe golurile octaedrice neechivalente celor ocupate de aluminiu. Creșterea volumului golurilor octaedrice vacante, neechivalente ca urmare a

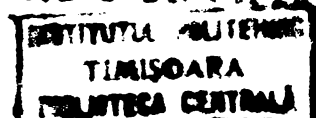
creșterii raportului  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  în anumite limite, determină o scădere a comprimării cromului, ducând astfel la virajul culorii de la roșu la verde. Creșterea în continuare a conținutului de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  micșorează concentrația golurilor octaedrice vacante și, prin aceasta, determină schimbarea tipului de substituție, de la cea de divizare la cea simplă. Substituția simplă  $\text{Al}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$  înseamnă o comprimare mai puternică a  $\text{Cr}^{3+}$  și are drept consecință cel de al doilea viraj al culorii, de la verde la roșu.

Un argument în plus, în favoarea modelului propus de noi pentru interpretarea culorii maselor oxidice cu  $\text{Cr}^{3+}$  îl oferă diferența dintre spectrele de absorbție ale maselor de culoare roșie [87, 116] având compoziția apropiată de cea a spinelului stoichiometric, respectiv cu un mare exces de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , care în ipoteza unei substituții simple ar trebui să fie identice. În realitate, masele cu un raport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO} > 10$  au spectre practic identice cu cele ale rubinelor, în timp ce masele cu compoziția apropiată de cea a spinelului stoichiometric prezintă un spectru diferit, atât prin poziția, cât și prin asemănămintea benzilor de absorbție ale cromoforului.

Datele experimentale prezentate în paragraful II.1, referitoare la culoarea și spectrele de reflexie ale maselor din sistemul  $\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$  reprezintă, după părerea noastră, încă un argument în favoarea modelului propus.

Astfel, la concentrații scăzute în  $\text{Cr}^{3+}$ , toate soluțiile solide spinelice, corespunzând formelor oxidate, păstrează, în sistemul studiat, culoarea și spectrul de reflexie caracteristice spinelului stoichiometric. Stabilitatea culorii roșii se manifestă și în raport cu creșterea concentrației cromoforului, până la concentrații de cca. 30%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  neconstatându-se un viraj net spre verde. Prin urmare, se poate afirma că, mărimea raportului  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MeO}$  influențează într-o măsură mult mai mică dimensiunea golurilor octaedrice neocupate ale rețelei gazdă în cazul când  $\text{Me} = \text{Zn}$  decât atunci când  $\text{Me} = \text{Mg}$ . În conformitate cu modelul pe care îl propunem, mărimea golurilor octaedrice, implicate în substituția de divizare, este determinată și de dimensiunea cationului tetracoordinat, fiind cu atât mai mică cu cât raza celui din urmă este mai mare. Ținând cont că raza  $\text{Zn}^{2+}$  este mai mare ( $r_{\text{Zn}^{2+}} = 0,74 \text{ \AA}$ ) decât cea a  $\text{Mg}^{2+}$  ( $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0,66 \text{ \AA}$ ) este firesc ca, în spinelii  $\text{ZnO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$  starea de comprimare mai avansată a  $\text{Cr}^{3+}$  din spinelul stoichiometric să se mențină aproximativ aceeași, practic independentă de mărimea raportului  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  în limitele cărora se formează soluțiile solide spinelice.

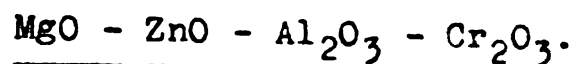
Trebuie să remarcăm că, în conformitate cu modelul pe care îl propunem, poliedrul de coordonare al cromoforului prezintă o simetrie







### III. COMPOZIȚIA FAZALA SI INTER- ACTIUNEA COMPONENTILOR IN SISTEMUL



#### III.1. Interacțiunea componentilor sistemul pseudoternar MgO - ZnO - R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Deși sistemul MgO - ZnO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nu este cercetat sistematic, în literatura de specialitate există date suficiente pentru a putea prevedea care va fi compoziția fazală a unei mase de compoziție ternară, supusă unei calcinări la o temperatură suficient de ridicată.

Conform informațiilor existente [108], în sistemul amintit se formează doi compuși binari de structură spinelică: MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și ZnO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dar nu s-a pus în evidență formarea vreunui compus ternar, de compoziție bine definită. Sistemul se mai caracterizează prin multiple posibilități de formare a unor soluții solide.

Astfel, în sistemul MgO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (fig.14) este bine cunoscută formarea soluțiilor solide cu compoziția cuprinsă între MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și MgO.11 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

În sistemul ZnO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, domeniul de omogenitate al fazei spinelice este mai restrâns (vezi fig.17), compoziția soluțiilor solide variind, conform determinărilor noastre [22] între ZnO.0,88 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și ZnO.1,8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

În structurile de tip spinelic este binecunoscută substituția izomorfă între Mg și Zn, care se petrece aproape sigur cu conservarea structurii de spinel normal.

Se cunosc de asemenea și soluții solide în sistemul binar al oxizilor bivalenți MgO - ZnO [109]. În acest sistem se pot forma două tipuri de soluții solide. Una dintre ele este cubică, de tip MgO - Mg(Zn)O - cu parametrul celulei elementare variind între 4,203 Å și 4,229 Å, în funcție de compoziție (la limită, concentrația de ZnO în MgO este de  $\approx 38\%$ ). Al doilea tip de soluție solidă corespunde dizolvării MgO în ZnO. Celula elementară hexagonală, de tip ZnO, are o variație de sens contrar a parametrilor  $c$  și  $a$ ;  $c$  scade paralel cu creșterea concentrației în MgO, de la 5,195 la 5,177 Å (la o concentrație de  $\approx 20\%$  MgO). În același domeniu de compoziție, parametrul "a" al celulei elementare realizează o creștere mult mai redusă, de la 3,242 Å la 3,2465 Å. În domeniul de compoziții cuprins între 62% - 20% (molar MgO) este posibilă coexistența celor

două tipuri de soluții solide limită ale oxizilor bivalenți.

Sintetizând cele arătate anterior, compoziția fazală posibilă, pentru oricare masă din sistemul  $MgO - ZnO - Al_2O_3$  calcinată la temperatură suficient de ridicată pentru a asigura formarea corindonului din diferitele materii prime colportoare de  $Al_2O_3$  ( -  $AlO(OH)$ ;

-  $Al_2O_3$ ;  $Al(OH)_3$  - ) va fi dată de coexistențele posibile ale componentelor :  $Al_2O_3$ ;  $MgAl_2O_4$ ;  $ZnAl_2O_4$ ,  $MgO$ ,  $ZnO$  precum și a soluțiilor solide;  $MgO.nAl_2O_3$ ;  $ZnO.nAl_2O_3$ ;  $(Mg,Zn)Al_2O_4$ ;  $Mg(Zn)O$ ;  $Zn(Mg)O$ .

În condiții de echilibru termodinamic paragenezele posibile în sistemul discutat rezultă, din diagramele prezentate în fig.31.

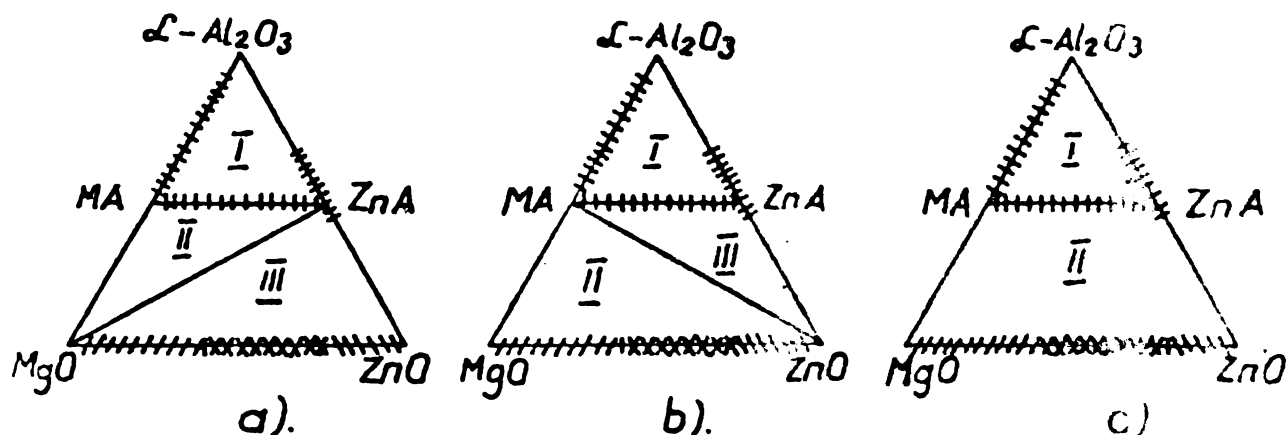


Fig.31. Diagrame de echilibru posibile pentru sistemul  $MgO - ZnO - Al_2O_3$ .

Dacă evoluția sistemului are loc după diagrama din fig.31a atunci în domeniul I pot coexista  $\alpha - Al_2O_3$  și soluții solide de structură spinelică. În domeniul II, soluțiile solide spinelice (probabil de compoziție stoichiometrică) coexistă cu  $MgO$  iar domeniul III cuprinde soluțiile solide AO ce coexistă cu  $ZnAl_2O_4$  sau cu  $ZnO.nAl_2O_3$ . Dacă evoluția se realizează după diagrama de echilibru din fig.31b, atunci în domeniul II,  $MgAl_2O_4$  coexistă cu soluțiile solide AO iar domeniul III conține alături de  $ZnO$  soluții solide spinelice. În sfârșit, în cazul evoluției sistemului după o diagramă de tip c (fig.31), în domeniul II, pentru orice compoziție, coexistă soluții solide spinelice cu ambele tipuri de soluții solide AO.

Punerea în evidență, pe cale roentgenografică, a fazelor existente în sistemul cercetat este foarte ușoară în ceea ce privește identificarea  $\alpha - Al_2O_3$ , a fazei spinelice și a celor doi oxizi bivalenți. Distincția între diferitele tipuri de soluții solide spinelice este

Însă deosebit de dificilă, deoarece echidistanțele sînt practic egale în  $ZnAl_2O_4$  și  $MgAl_2O_4$  iar parametrii celulelor elementare cubice au valori foarte apropiate pentru soluțiile solide de forma  $MgO \cdot nAl_2O_3$  și  $ZnO \cdot nAl_2O_3$  [116]. Pe baza datelor, anterior prezentate, cu privire la soluțiile solide de tip AC, calcule simple conduc la concluzia că formarea soluției solide  $Mg(Zn)O$  nu poate fi distinsă pe cale roentgenografică în raport cu  $MgO$  pur.

Stabilirea tipului de fază spinelică prezentă, precum și o apreciere semicantitativă a raportului dintre cationii bivalenți conținuți în rețeaua spinelilor micști, se poate realiza utilizînd intensitatea relativă a liniilor spinelice. În cazul  $Al_2O_3$ , linia cea mai intensă este (311) iar raportul intensităților liniilor (400) și (220) este 0,095 în cazul  $ZnAl_2O_4$  și 1,45 în cazul  $MgAl_2O_4$  [27]. În cazul  $MgO \cdot 3,5Al_2O_3$ , linia cea mai intensă este (400), intensitatea ei fiind de 4,4 ori mai mare decît cea a liniei (220).

Compoziția chimică a probelor din sistemul cercetat, calcinate la  $1150^\circ C$  cu un palier de 3 ore, este indicată alături de compoziția fazală, rezultată ca urmare a studiului difractometric, în tabelul 13.

Urmărind datele tabelului 13 se observă că, prin compoziția fazală, probele se pot încadra în oricare din cele trei diagrame de echilibru posibile. Pentru a alege dintre acestea pe cea potrivită, în fig. 32

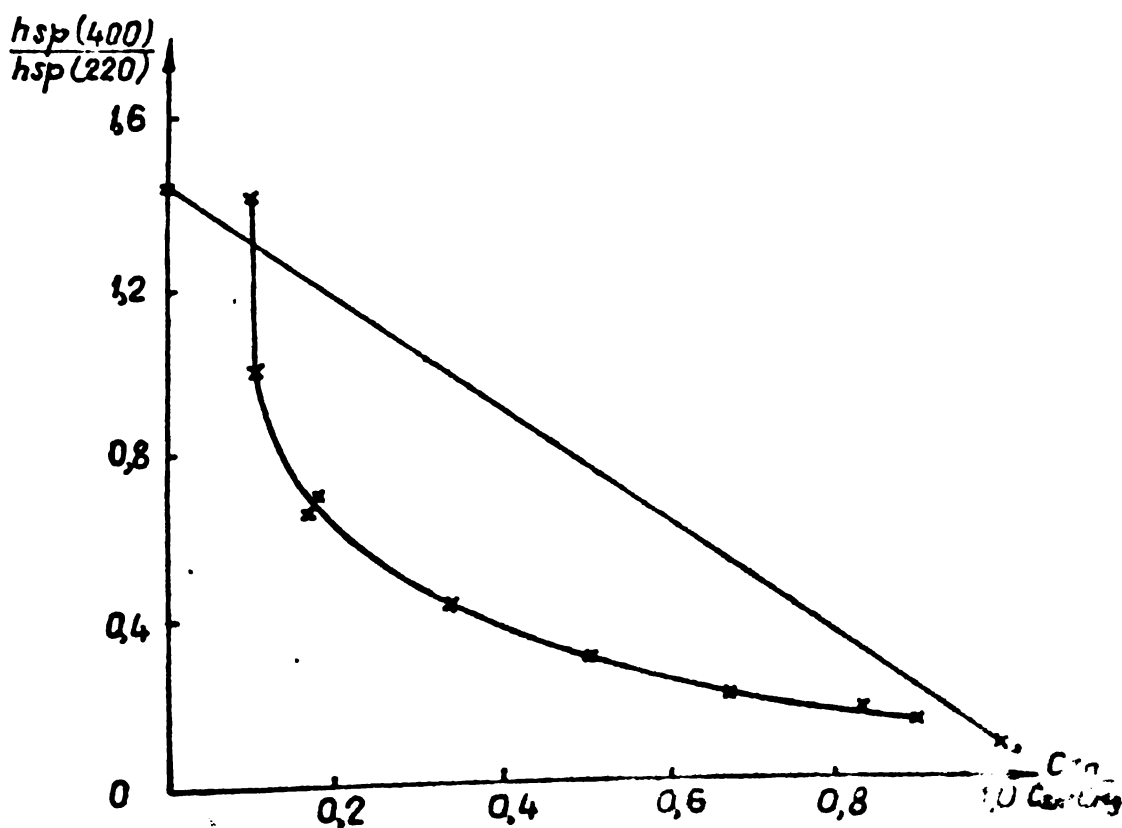


Fig. 32. Variația intensității relative a liniilor spinelice (400) și (220) în funcție de fracția molară a cationilor de zinc. Linia dreaptă unește valorile intensităților relative caracteristice fazelor pure  $MgAl_2O_4$  (1,45) și  $ZnAl_2O_4$  (0,095).

-au prezentat valorile experimentale ale intensităților relative ale liniilor spinelice (400) și (220) în funcție de fracția molară a cationilor bivalenți pentru probele de compoziție apropiată de cea a spinelului stoichiometric (7,8,9,10,12,14,16,18,20).

Tabelul 13. Compoziția chimică și fazală a probelor din sistemul pseudoternar  $R_2O_3 - MgO - ZnO$ , calcinate la  $1150^\circ C$  timp de 3 ore.

Nr. probei	C o m p o z i ț i a c h i m i c ă (% mol)				Compoziția fazală
	$Al_2O_3$	$Cr_2O_3$	ZnO	MgO	
1	8,27	0,38	45,67	45,66	spinel, ZnO, MgO
2	7,79	0,76	45,72	45,71	" " "
3	21,23	1,09	38,75	38,92	" " "
4	20,28	2,09	38,26	37,26	" " "
5	24,05	1,73	37,26	37,26	" " "
6	29,43	2,81	33,88	33,88	" " "
7	39,02	2,77	5,85	52,35	" - "
8	44,59	4,61	5,08	45,70	" - "
9	42,14	2,60	9,92	45,33	" - "
10	44,61	4,61	8,45	42,29	" - "
11	37,15	2,77	19,47	38,60	" - "
12	44,57	4,60	17,04	33,78	" - "
13	39,08	2,77	29,11	29,03	" - "
14	45,47	4,57	24,93	25,02	" - "
15	39,07	2,79	38,90	19,27	" - "
16	44,63	4,69	33,92	16,75	" - "
17	39,00	2,79	48,55	9,65	spinel, ZnO, MgO
18	44,61	4,60	42,53	8,24	" " "
19	38,99	2,72	52,99	5,28	" " "
20	44,52	4,56	46,36	4,55	" - MgO
21	62,34	3,43	17,08	17,13	spinel, -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
22	59,52	6,47	17,07	16,94	" " "
23	73,32	3,90	2,28	20,48	" " "
24	70,44	7,36	2,32	19,87	" " "
25	73,40	3,80	3,68	19,12	" " "
26	76,91	8,03	4,04	11,06	" " "
27	73,28	3,89	7,56	15,26	" " "
28	70,04	7,25	7,64	15,07	" " "
29	73,52	3,86	11,25	11,10	" " "
30	69,85	7,35	11,47	11,31	" " "
31	73,30	3,95	15,18	7,56	" " "
32	69,76	7,26	15,32	7,62	" " "
33	73,57	3,83	19,11	3,47	" " "
34	70,05	7,37	19,06	3,51	" " "
35	56,83	3,04	16,11	24,00	" " "
36	54,09	5,63	16,05	24,20	" " "
37	78,75	4,13	8,60	8,49	" " "
38	74,93	7,85	8,65	8,54	" " "
39	86,05	4,58	4,71	4,64	" " "
40	82,15	8,48	4,72	4,64	" " "

Din figură se constată că variația mărimii urmărite are loc continuu între valorile teoretice corespunzătoare fazelor pure. Această variație continuă, pe întregul domeniu de rapoarte a oxizilor bivalenti, sugerează că diagrama de tip (c) din fig.31 redă în mod corespunzător starea de echilibru la temperatura de lucru.

Din alura curbei, comparată cu dreapta ce unește valorile corespunzătoare fazelor pure, se mai poate trage concluzia că, faza spinelică ce se formează este mai bogată în zinc decât amestecul oxidic inițial, într-un domeniu larg de compoziții ( $C_{Zn}/(C_{Zn}+C_{Mg}) \geq 10\%$ ).

### III.2. Reacții de substituție și adiție

#### în sisteme spinel - oxid bivalent.

În cadrul preocupărilor noastre privind formarea și proprietățile fazelor spinelice, ne-am propus să urmărim posibilitatea de desfășurare a unor interacțiuni de tipul celor prezentate în cap.I.3., în sistemul  $MgO - ZnO - Al_2O_3$ , pentru subsistemele pseudobinare  $MgAl_2O_4 - ZnO$ ,  $ZnAl_2O_4 - MgO$  și  $MgO.3,5 Al_2O_3 - ZnO$ .

Faptul că, dintre subsistemele conținând forme spinelice "oxidate", am ales doar pe acela cu spinel de magneziu, este justificată de siguranța obținerii în stare pură și în condiții reproductibile a soluțiilor solide  $MgAl_2O_4 - Al_2O_3$ , dintre care, compoziția aleasă corespunde fazei cu stabilitate maximă.

Spinelii de magneziu utilizați au fost obținuți sub formă de monocristale, prin metoda Verneuil [128], spinelul de zinc a fost sintetizat la  $1450^{\circ}C$  conform celor arătate în [22], iar oxizii de zinc și magneziu au reprezentat preparate Merck.

Difractogramele ce caracterizează fazele spinelice sînt prezentate în fig.33.

Toate fazele spinelice au conținut o cantitate de  $\approx 1\%$  (molar)  $Cr_2O_3$  pentru ca eventualele interacțiuni să fie evidențiate și prin modificarea culorii. Amestecurile de reacție au fost constituite din spinel stoichiometric și oxid bivalent în raport molar 1:1, iar în cazul probelor  $MgO.3,5 Al_2O_3 - ZnO$  raportul a fost 1 : 2,5 astfel încît să se asigure posibilitatea de formare a unui spinel nestoichiometric. Probele de compoziție indicată, au fost supuse unor tratamente termice cu durată de trei ore, la temperaturi cuprinse între  $600^{\circ}C$  și  $1450^{\circ}C$ .

Rezultatele experimentale, sub forma difractogramelor caracteristice pentru evoluția sistemelor  $MgAl_2O_4 - ZnO$  și  $ZnAl_2O_4 - MgO$

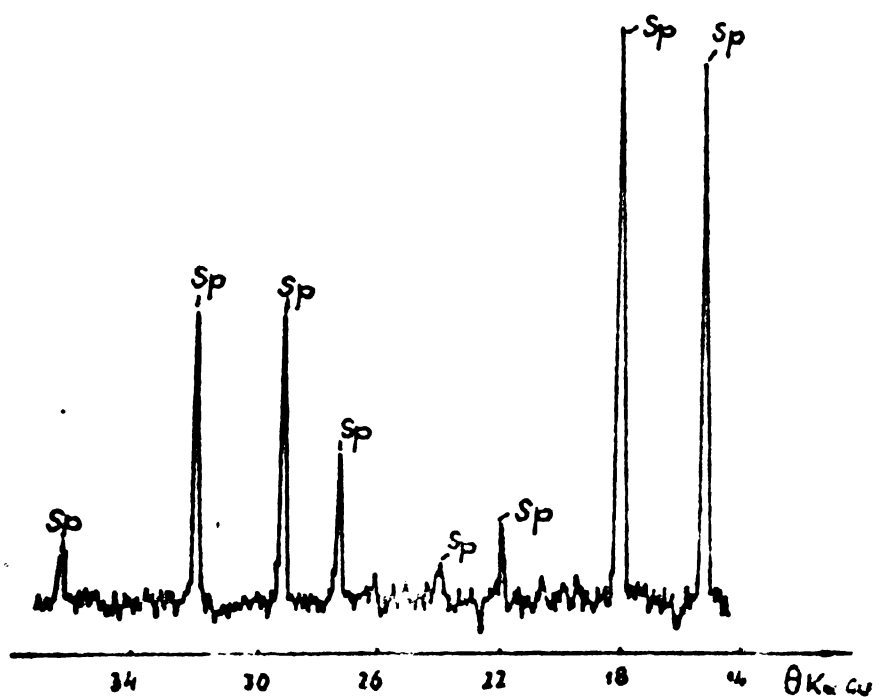
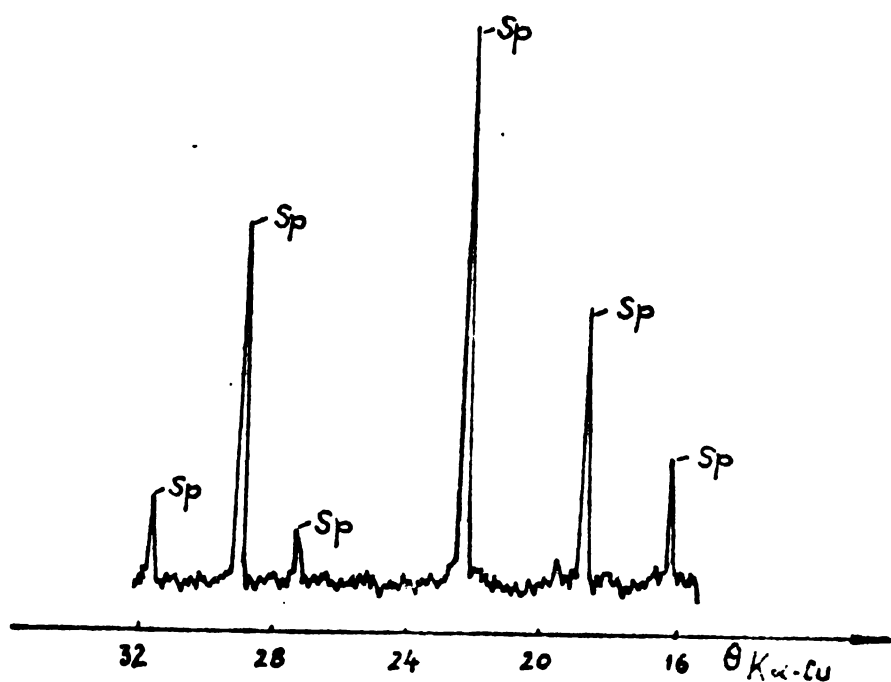
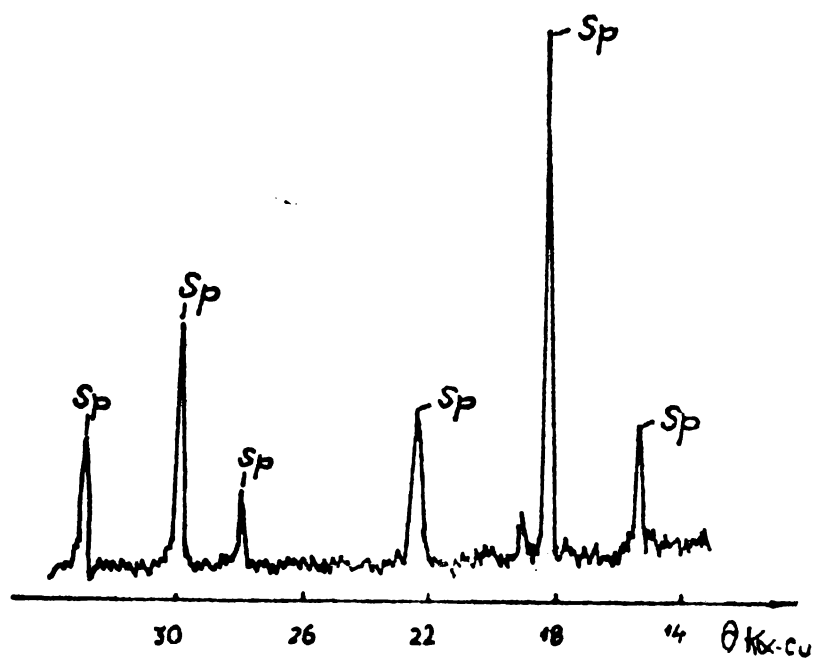
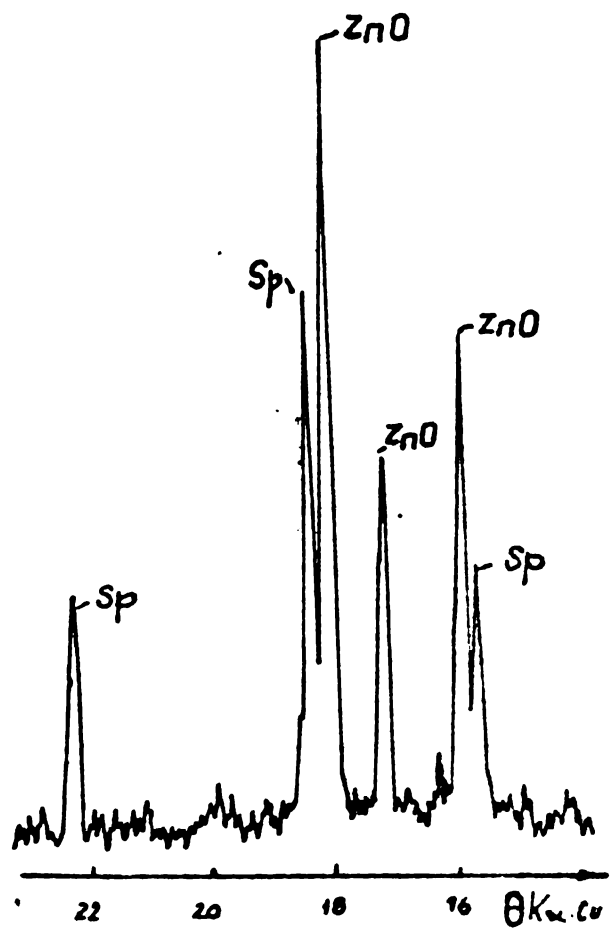
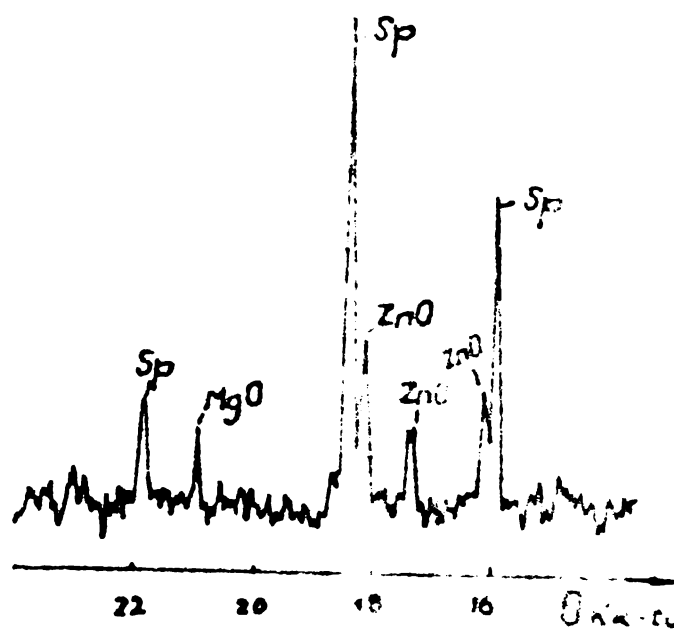


Fig.33. Diffractogramele caracteristice unor faze spinelice:  
a)  $MgAl_2O_4$  (monocrystal) cu 1%  $Cr_2O_3$   
b)  $Mg_{0.3,5}Al_2O_3$  (monocrystal) cu 1%  $Cr_2O_3$

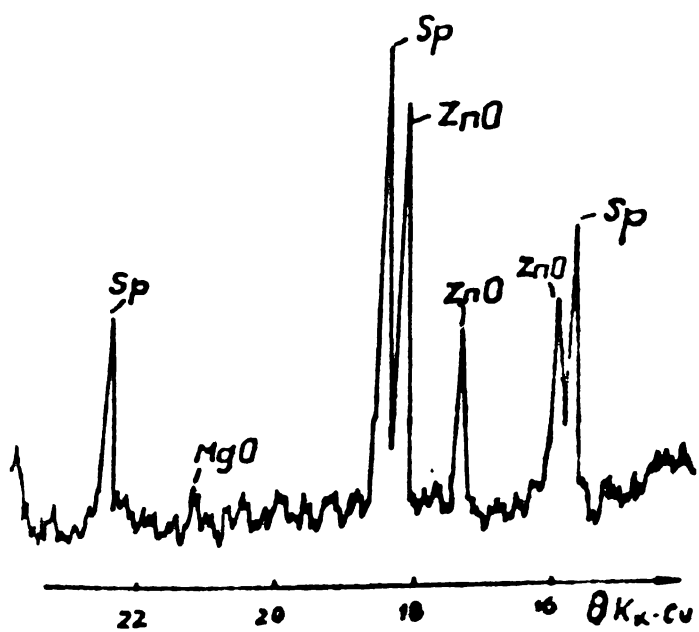
la temperatura, sînt prezentate în fig.34 și 35.



(a)



(c)



(b)

Fig.34. Diffractogramele probelor din sistemul  $MgAl_2O_4 - ZnO$  calcinate timp de 3 ore la 800 (a), 1200 (b) și 1450°C (c).

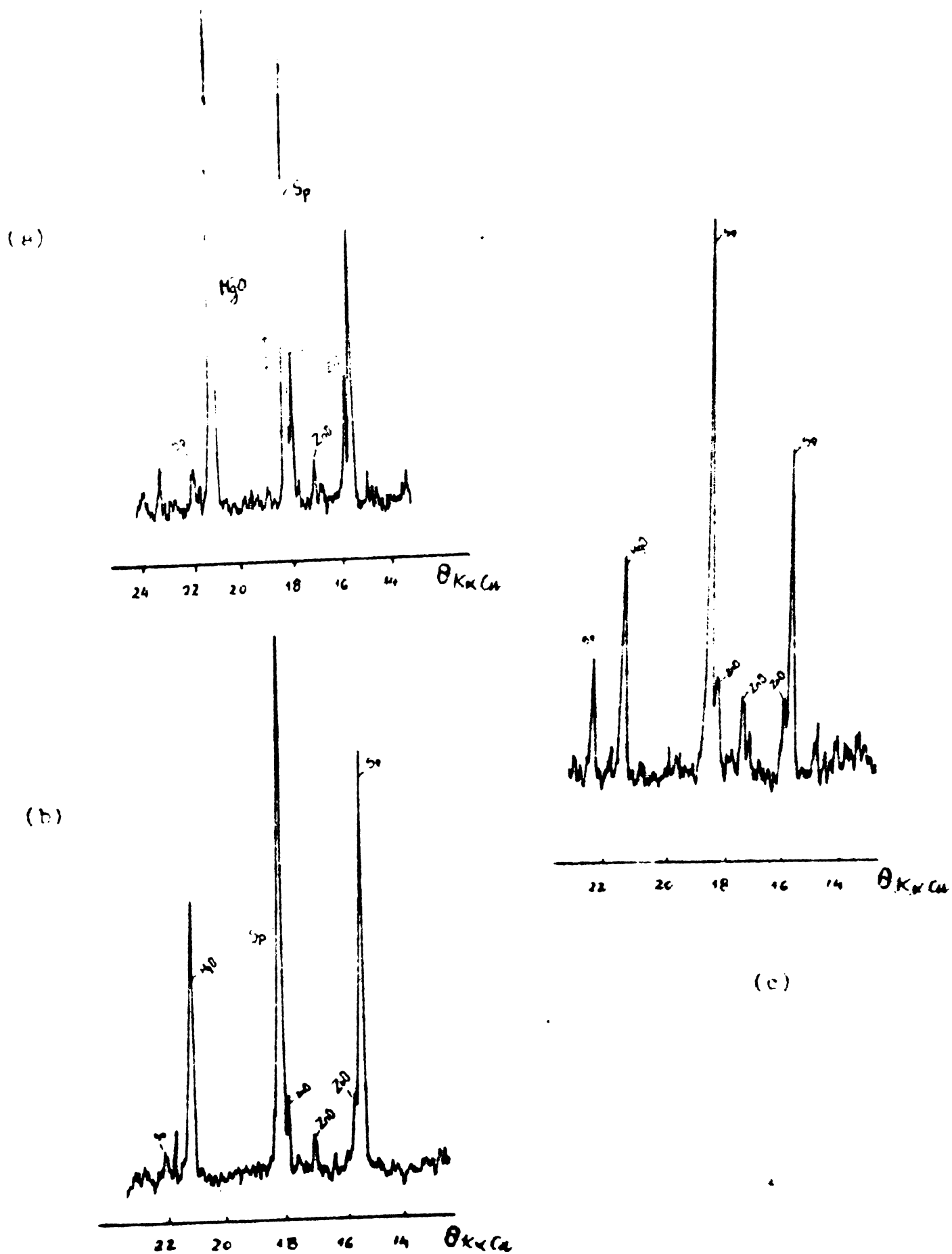


Fig. 35. Difractoramele prozelor din sistemul  $CaAl_2O_4 - MgO$  calcinate timp de 3 ore la  $500^\circ C$  (a),  $1000^\circ C$  (b) și  $1400^\circ C$  (c).



Examinarea difractogramelor sistemului  $MgAl_2O_4$ - $ZnO$  oferă certitudinea existenței unei interacțiuni de tip substituție. Această rezultă din: diminuarea treptată (odată cu creșterea temperaturii) a liniilor caracteristice oxidului de zinc, paralel cu creșterea intensității relative a liniilor spinelice (400) și (220) și raportul caracteristic spinelului de magneziu spre raportul caracteristic spinelului de zinc. Menționăm că scăderea intensității liniilor caracteristice  $ZnO$  nu poate fi pusă pe seama volatilizării acestuia, deoarece în cazul sistemului ternar studiat, excese mici (proba O, tab.7) de  $ZnO$  au fost puse în evidență pe cale difractometrică și pentru masele calcinate la  $1450^{\circ}C$ . Este interesant de remarcat că, interacțiunea se evidențiază pe această cale deja în domeniul temperaturilor scăzute ale tratamentului termic ( $600-800^{\circ}C$ ).

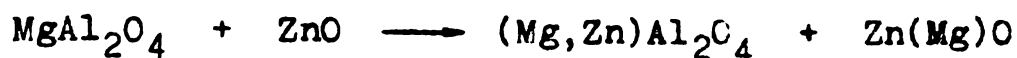
Considerăm că, aceste date experimentale atrag atenția asupra tendinței remarcabile de interacțiune a fazelor spinelice cu oxizii apți pentru o substituție izomorfă. Menționăm totodată că,  $MgAl_2O_4$  obținut, după cum s-a arătat anterior, la temperatura flăcării oxid-hidrice, este perfect stabil în domeniul de temperatură examinat, adică, nu prezintă tendință de descompunere la tratamente termice repetate.

Demonstrarea pe această cale a existenței unei interacțiuni - fapt remarcabil față de opinia generală, conform căreia, de regulă, fazele spinelice sînt cele mai stabile în raport cu fazele posibile ale unui sistem la temperaturi ridicate - nu reprezintă, desigur, și elucidarea mecanismului după care ea are loc (ec.(a) sau (b) de la pag. 34,35).

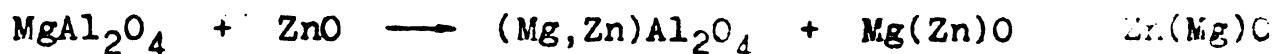
Difractogramele obținute arată formarea unei singure faze spinelice prin absența oricărei scindări a liniilor caracteristice acestora. Acest fapt, ni se pare un argument suficient pentru alegerea procesului de tip (b) - formarea spinelului mixt - deoarece chiar și în condițiile de înregistrare (viteză unghiulară  $2^{\circ}/\text{minut}$ ) orice scindare ar fi fost sesizabilă. Reluarea înregistrării cu viteze unghiulare mici ( $0,5^{\circ}/\text{minut}$ ) a confirmat absența scindării.

Urmărind difractogramele se constată că, la temperaturi scăzute ale tratamentului termic, nu se observă liniile oxidului de magneziu care rezultă din reacția de substituție, ci doar cele ale oxidului de zinc nereacționat. Liniile oxidului de magneziu apar doar în probele calcinate la temperaturi mai mari de  $1200^{\circ}C$ , intensitatea lor crescînd odată cu creșterea temperaturii. Această evoluție este în concordanță cu datele de literatură anterior prezentate (pag.61) cu privire la sistemul  $MgO - ZnO$ , în care, domeniul de omogenitate al oxizilor miciți de tip  $Zn(Mg)O$  este limitat la o concentrație de  $\approx 20\%$   $MgO$  în  $ZnO$ .

Pe baza celor arătate rezultă că, pentru amestecul schimolare, interacțiunea  $MgAl_2O_4$  cu  $ZnO$  este redată de ecuații



pînă la  $1200^\circ C$  și



la temperaturi mai mari de  $1200^\circ C$ .

Difractogramele sistemului  $ZnAl_2O_4 - MgO$  (fig.35) indică o evoluție asemănătoare în sensul că, pe măsură ce crește temperatura tratamentului termic, se micșorează intensitatea liniilor caracteristice oxidului de magneziu, precum și intensitatea relativă a liniilor spinelice (220) față de (400). Se observă, de asemenea, prezența, în toate masele cercetate, a celor două tipuri de oxizi:  $ZnO$  și  $MgO$ . Această diferență față de sistemul prezentat anterior, considerăm că se datorează reactivității mai mici a periclazului în raport cu oxidul de zinc apărut ca urmare a reacției de substituție. Această interpretare este susținută de cristalinitatea deosebită a oxidului de magneziu, demonstrată prin intensitatea foarte mare a liniilor sale.

Pentru a avea o imagine mai completă a evoluției sistemelor studiate, în fig.36 și 37 s-a redat dependența intensității relative a liniilor spinelice (400) față de (220) în funcție de temperatura tratamentului termic.

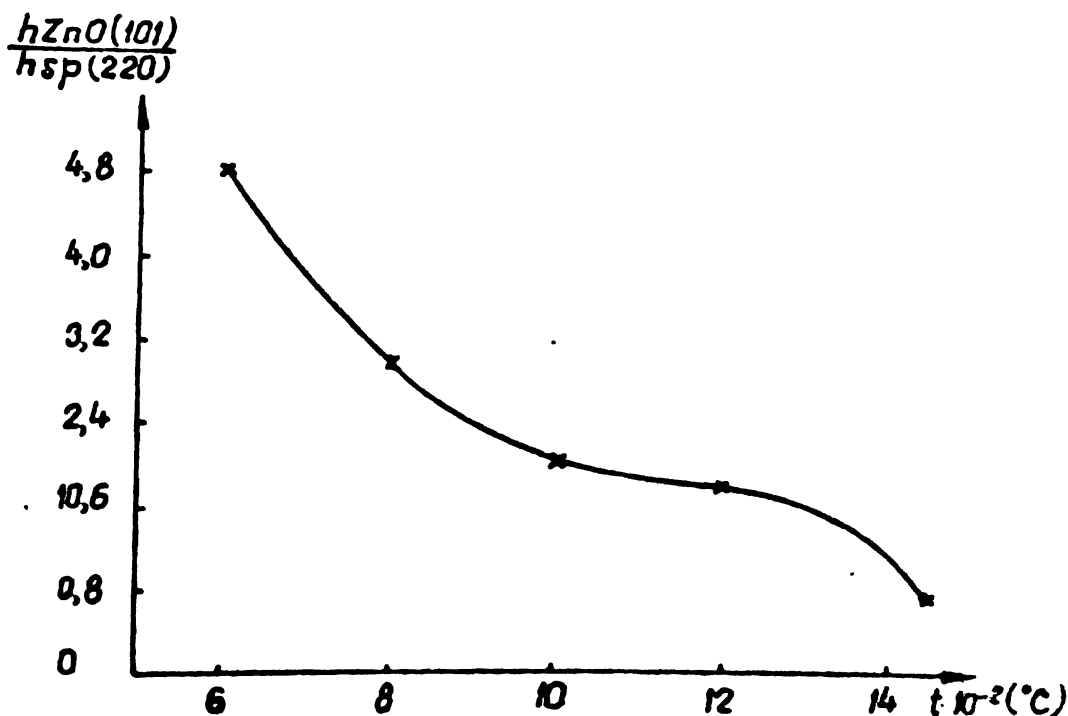


Fig.36. Variația intensității relative a liniei (101) a oxidului de zinc, față de linia spinelică (220), în funcție de temperatura tratamentului termic, pentru probele din sistemul  $MgAl_2O_4 - ZnO$ .

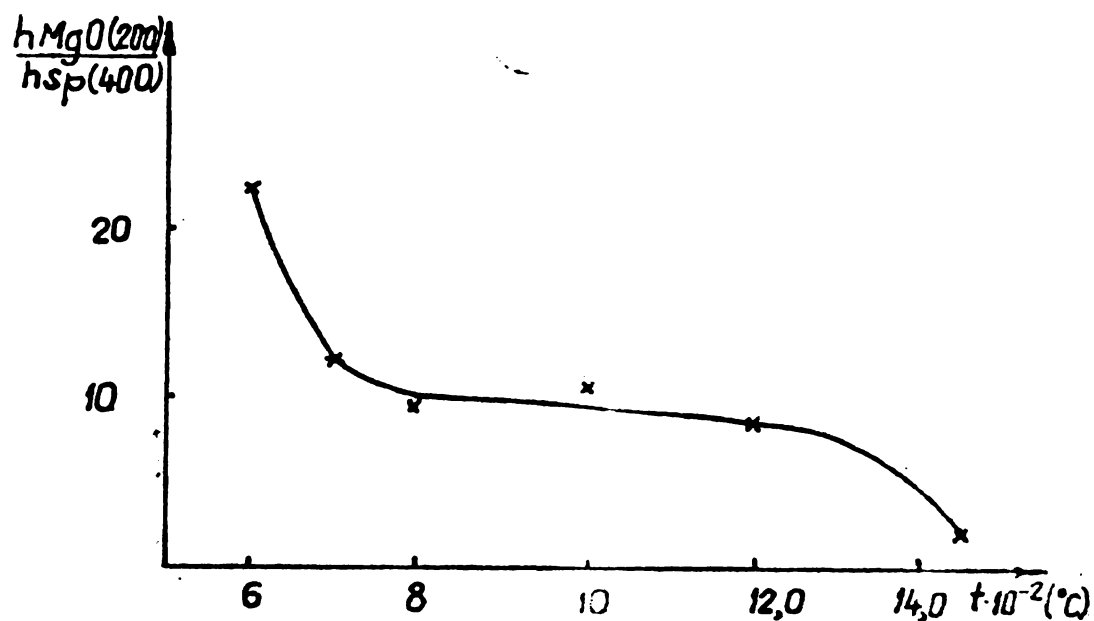


Fig.37. Variația intensității relative a liniei (200) a MgO față de linia spinelică (400) în funcție de temperatura tratamentului termic, pentru probele din sistemul  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 - \text{MgO}$ .

În fig.38 și 39 s-a prezentat și variația raportului dintre intensitatea liniei celei mai intense a oxidului bivalent (101) pentru oxidul de zinc și (200) pentru cel de magneziu) și intensitatea liniei spinelice (220) pentru  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , respectiv (400) pentru  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Nu s-a ales linia spinelică (311), cu intensitatea cea mai mare, deoarece, în unele difractograme, măsurarea acesteia este însoțită de erori foarte mari. Menționăm că, pentru fiecare serie de determinări, sensibilitatea de înregistrare a difractogramelor a fost astfel aleasă, încât să permită aprecierea cât mai exactă a tuturor liniilor caracteristice.

După cum se observă din alura curbelor din fig.36, 37, diagramele arată o avansare a procesului de substituție, odată cu creșterea temperaturii tratamentului termic. Micile diferențe între alurile celor două curbe, ce caracterizează evoluția aceluiasi sistem reactant (fig.36 și 38, respectiv fig.37 și 39) se pot datora, substituției în rețelele oxizilor bivalenți, care poate afecta intensitatea liniilor, atât prin proporția substituției, cât și prin proprietățile rețelei mixte formate.

Este interesant de remarcat că, limitele de variație a intensității relative a liniilor fazei spinelice sînt cuprinse, pentru ambele sisteme, între valorile caracteristice fazelor pure - prin urmare, la  $600^\circ\text{C}$ , interacțiunea este încă nesensibilă - și o aceeași valoare

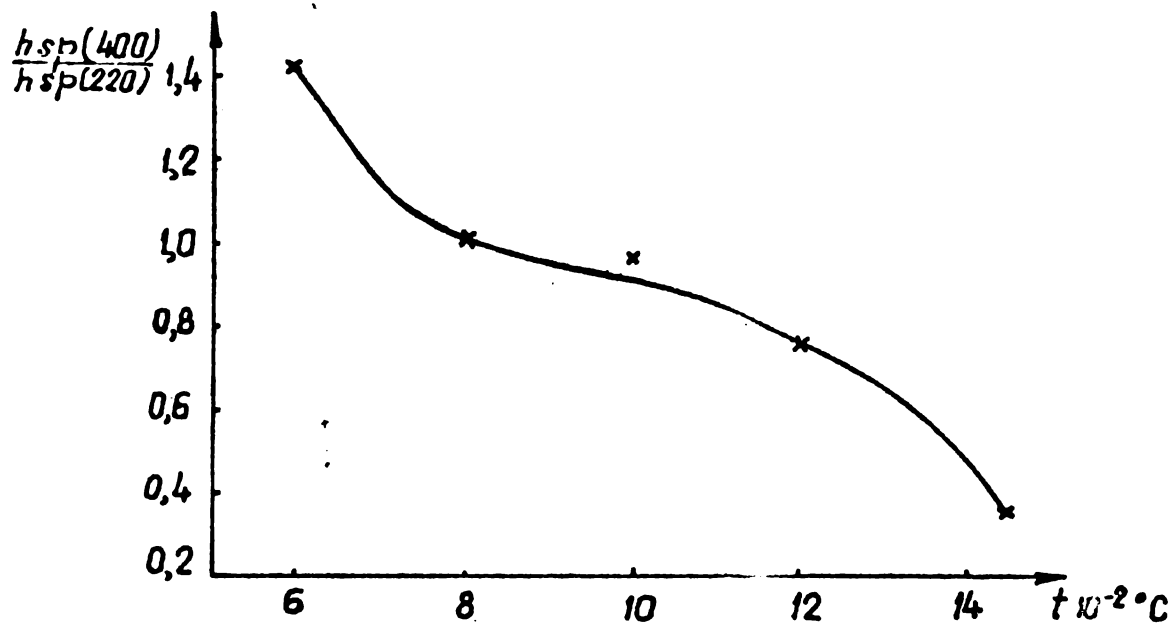


Fig.38. Modificarea intensității relative a liniilor spinelice în funcție de temperatura tratamentului termic, odată cu avansarea reacției de substituție în sistemul  $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{ZnO}$ .

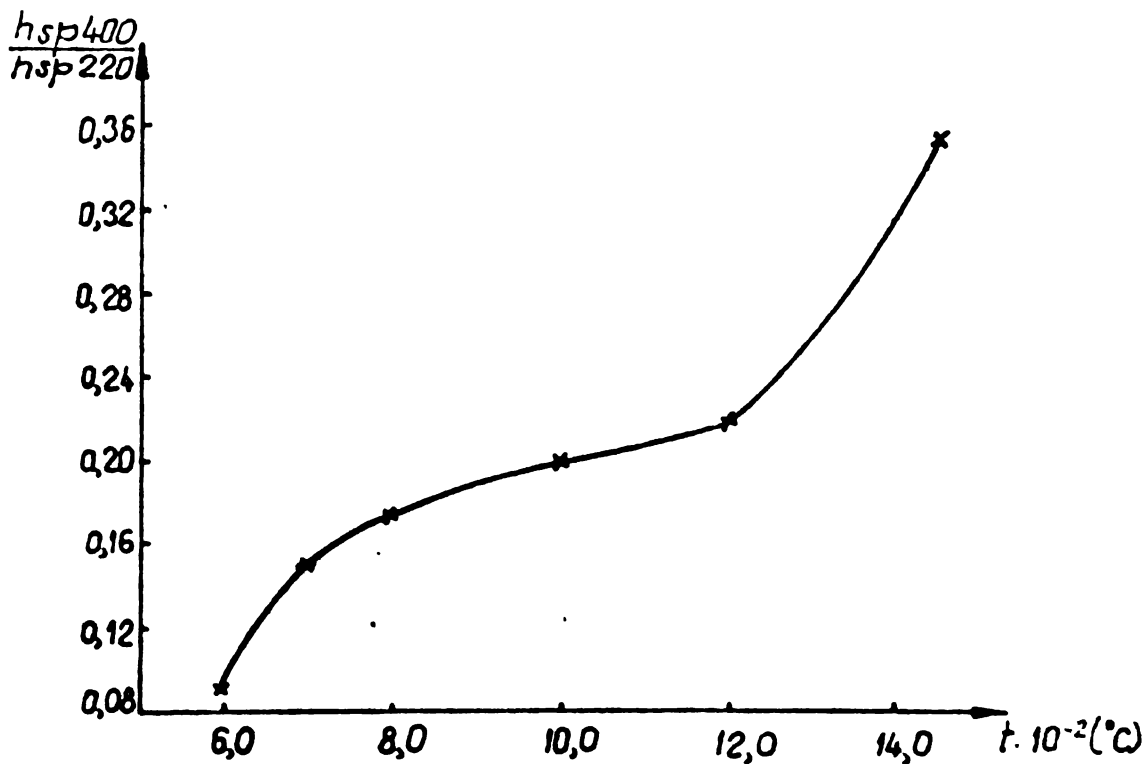


Fig.39. Modificarea intensității relative a liniilor spinelice în funcție de temperatura tratamentului termic, odată cu avansarea reacției de substituție în sistemul  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 + \text{MgO}$ .

( $h_{sp}(400)/h_{sp}(220) = 0,36$ ) la temperatura de  $1450^{\circ}\text{C}$ . Convergența acestui raport spre o valoare unică, sugerează realizarea aceleiași compoziții a fazei spinelice ternare în cele două sisteme.

Pentru sistemul  $\text{MgO}.3,5 \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ , de compoziție arătată anterior, s-a pus în evidență desfășurarea unei reacții de adiție a oxidului bivalent. Masele de reacție au fost supuse aceluiași tratament termic ca și în cazul sistemelor prezentate anterior.

Difractogramele prezentate în fig.40, arată o reacție de legare a oxidului de zinc în fază spinelică, proces care, la  $1450^{\circ}\text{C}$  se desfășoară cantitativ.

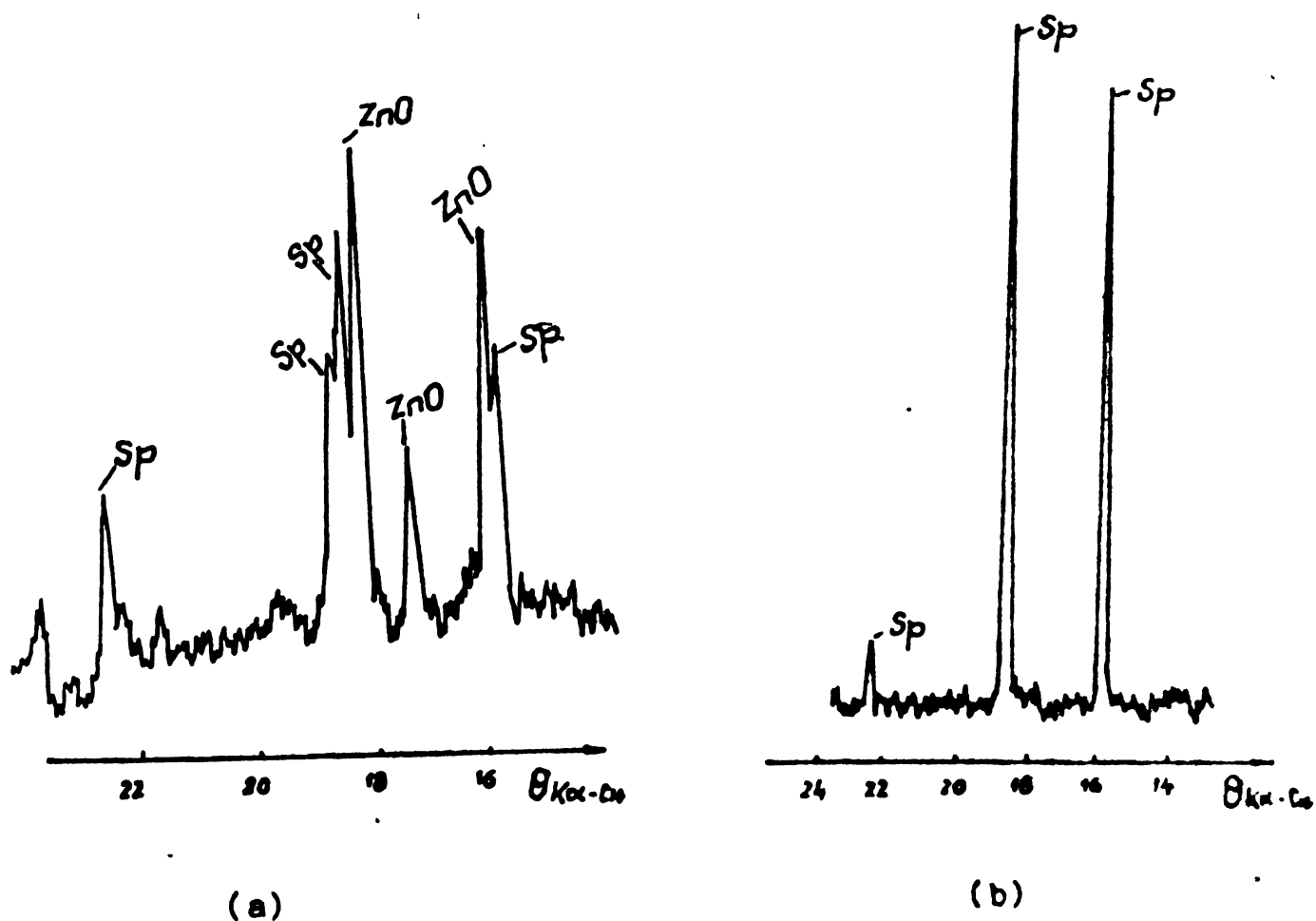


Fig.40. Diffractogramele reprezentative ale probelor din sistemul  $\text{MgO}.3,5 \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ , calcinate la diferite temperaturi, timp de 3 ore. a)  $t = 1200^{\circ}\text{C}$  ; b)  $t = 1450^{\circ}\text{C}$  .

Din examinarea acestor diffractograme, se observă că adiția oxidului de zinc la faza spinelică preexistentă este însoțită de diminuarea intensității relative a liniilor spinelice (400) față de (220), de la valoarea caracteristică soluției solide  $\text{MgO}.3,5 \text{Al}_2\text{O}_3$  (4,4) la (0,12) pentru faza spinelică ternară, de compoziție  $\text{MgO}.2,5 \text{ZnO}.3,5 \text{Al}_2\text{O}_3$ .

După cum rezultă din difractograme, reacția de adăugire are loc fără apariție de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sau  $\text{MgO}$  liberi. Este de menționat că, pînă la  $1200^\circ\text{C}$  amestecurile de reacție păstrează culoarea inițială, verzuie, caracteristică soluțiilor solide cu raport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  mai mare ca 2, dopate cu crom trivalent. În schimb, după un tratament termic de trei ore la  $1450^\circ\text{C}$ , masa de reacție este de culoare roz-roșie, în concordanță cu compoziția fazei spinelice, rezultată ca urmare a asimilării oxidului de zinc.

Liniile spinelice din difractograma probei calcinate la  $1450^\circ\text{C}$ , indică în acest caz, prin absența scindării, existența unei singure faze spinelice ternare. Difractograma masei calcinate la  $1200^\circ\text{C}$  prezintă în schimb, o scindare a liniilor spinelice, vizibilă mai ales la liniile (400) și (311). Această scindare sugerează coexistența a două faze spinelice. Explicarea acestei constatări se poate găsi în evoluția cu temperatura a stabilității termice a soluțiilor solide din sistemul  $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ . Din diagrama de stare a sistemului amintit (fig.14) rezultă că, domeniul de omogenitate se restrînge rapid cu scăderea temperaturii, la  $1400^\circ\text{C}$  ajungînd la un raport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO} = 1,3$ .

Pentru a verifica dacă descompunerea termică semnalată de diagramă se desfășoară efectiv la durata de trei ore a tratamentelor termice aplicate, s-a cercetat comportarea  $\text{MgO} \cdot 3,5 \text{Al}_2\text{O}_3$  în aceste condiții. Difractograma prezentată în fig.41 pune în evidență formarea  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ .

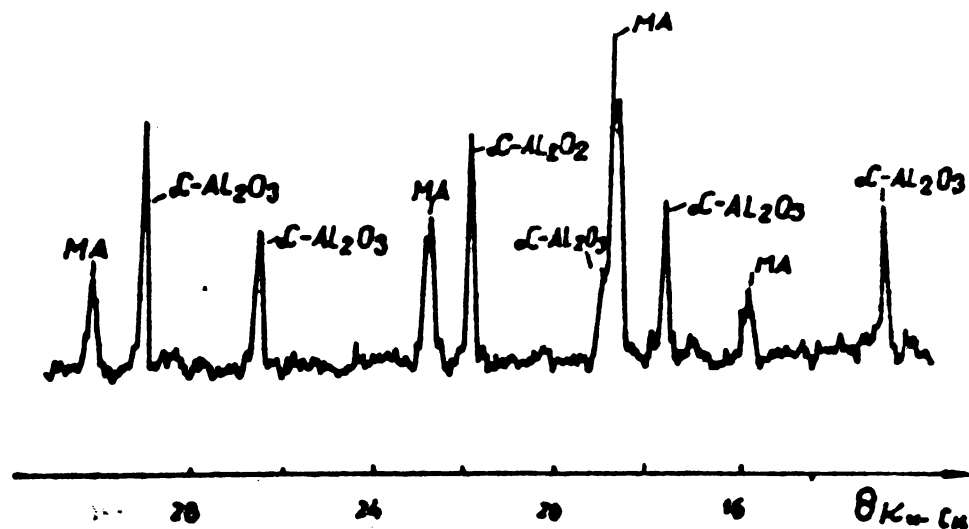


Fig.41. Difractograma unei probe de monocristal de compoziție  $\text{MgO} \cdot 3,5 \text{Al}_2\text{O}_3$  (1%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) tratată termic timp de 3 ore la  $1450^\circ\text{C}$ .

Tratamentul termic a fost aplicat asupra unui eșantion de monocristal, transparent, de culoare verde. Descompunerea termică, analată de către difractogramă este confirmată și de modificarea aspectului eșantionului, care a devenit opac și de culoare roșie.

Pe baza acestor constatări experimentale, reacția de adiție, în cazul sistemului cercetat, apare ca un efect global al unei suite de reacții parțiale, dintre care mai importante sînt:

-disocierea soluției solide, cu formare de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  "in statu nascendi", foarte reactiv;

-asocierea, constînd în legarea oxidului de aluminiu reactiv într-o fază spinelică, datorită oxidului de zinc prezent și

-omogenizarea, adică, reacția celor două faze spinelice și a eventualilor oxizi, încă nereacționați, cu formarea spinelului ternar omogen.

Datele experimentale sugerează însă o complexitate și mai mare a procesului. Pentru a ilustra această afirmație, menționăm că, intensitatea relativă a liniei (400) față de cea (220) pentru faza spinelică, ce rezultă la descompunerea termică a  $\text{MgO} \cdot 3,5 \text{Al}_2\text{O}_3$  la  $1450^\circ\text{C}$ , este mai mare ( $\approx 2,0$ ) decît valoarea ce ar trebui să-i corespundă conform compoziției fazei stabile la această temperatură ( $\approx 1,3$ ). Legarea totală a oxidului de zinc, la aceeași temperatură, subliniază rolul favorizant al acestuia în etapa de omogenizare.

În concluzie:

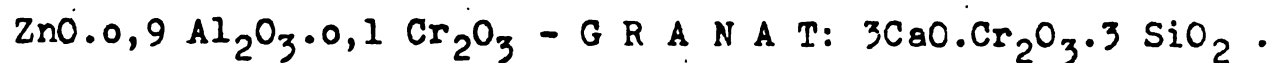
-Fazele spinelice stoichiometrice:  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  și  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , interacționează, la temperaturi mai mari de  $600^\circ\text{C}$ , cu oxizii bivalenți  $\text{ZnO}$ , respectiv  $\text{MgO}$ , într-un proces de substituție cu formarea unui spinel ternar și a unor soluții solide de tip AO.

-Interacțiunea este favorizată de creșterea temperaturii și conduce probabil, în cazul amestecurilor echimolare, calcinate la  $1450^\circ\text{C}$ , la aceeași compoziție a amestecului ternar ( $h_{sp}(400)/h_{sp}(220) = 0,36$ ).

-Soluțiile solide spinelice cu exces de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sînt acceptori de oxid de zinc, în cadrul unui proces complex de adiție, ale cărui etape principale sînt: disocierea fazei spinelice inițiale, asocierea  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cu oxidul de zinc cu formarea unei noi faze spinelice și omogenizarea, în cadrul căreia rezultă o singură fază spinelică ternară.

#### IV. INTERACȚIUNI FIZICO - CHIMICE

##### IN SISTEMUL PSEUDOBINAR SPINEL :



Masele pe bază de spinel și granat au intrat de mult în categoria produșilor preparați în mod curent în industria compușilor oxidici. Interesul față de aceste mase se datorează proprietăților optice, electrice și termice, care au permis utilizarea lor ca pigmenți ceramici cu stabilitate termică ridicată, materiale cu proprietăți semiconductoare, termistori etc.

Condiționarea structurală a majorității proprietăților fizice, importante din punct de vedere practic, a determinat, relativ recent, o preocupare susținută față de studiul maselor cu structură mixtă, adică a unor amestecuri oxidice în care coexistă două structuri definite, în cazul de față cea de spinel respectiv granat [37], [39], [110], [117], [129], [130].

Caracteristicile structurale - în primul rând parametrul rețelei - exclud posibilitatea unei substituții între faza de spinel și cea de granat. Din această cauză, amestecul celor două faze - în condiții de stabilitate termică - trebuie să conserve cele două structuri. După cum este cunoscut, proprietățile fizice ale amestecurilor - cu excepția mărimilor de transport - sînt aditive. Este de așteptat deci, ca un amestec de două faze, supus unui tratament termic ce nu modifică textura și structurile inițiale, să nu-și modifice proprietățile.

Cu atît mai interesantă ni s-a părut observația lui Petrov 110 (vezi pag.36) conform căreia, amestecurile de spineli și granați își modifică culoarea ca urmare a unui tratament termic, deși acesta nu modifică compoziția fazală a sistemului.

În cadrul unor preocupări mai largi, privind relația structură-proprietăți, ne-am propus să urmărim manifestarea "heteromorfismului" (semnalat de către Petrov [110]) în o serie de proprietăți ale sistemului pseudobinar spinel: ZnO.0,9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.0,1 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - granat: 3 CaO. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.3 SiO<sub>2</sub>. Alegerea sistemului este justificată de preocupările noastre în legătură cu formarea spinelilor în sistemul ZnO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de diferența netă a culorilor celor două faze conținînd crom (spinelul este roșu iar granatul este verde) precum și de importanța amestecurilor respective ca pigmenți ceramici de stabilitate termică ridicată.

Pe baza studiilor efectuate [22,27] sinteza spinelului s-a realizat pornind de la ZnCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2-3 H<sub>2</sub>O și (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> la 1450°C



iar cea a granatului, pornind de la  $\text{CaCO}_3$  precipitat, silicagel și  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  la  $1100^\circ\text{C}$ , conform indicațiilor de literatură [109].

Pentru studiul sistemelor mixte: spinel-granat, s-au preparat amestecuri, de compoziție variată, prin omogenizarea înaintată a componentelor aduși în prealabil la o dimensiune maximă a particulelor de  $0,06\text{ mm}$  ( $0,1\%$  reziduu pe sita de  $10.000$  ochiuri/ $\text{cm}^2$ ). Amestecurile tratate termic au fost readuse prin măcinare la finețea inițială.

Au fost studiate proprietățile optice [27], electrice și magnetice [29] ale amestecurilor ca atare, precum și în cazul dizolvării lor în sticle ușor fuzibile [28], [30].

IV.1. Manifestarea "heteromorfismului" în proprietățile unor amestecuri de spinele:  $\text{ZnO} \cdot 0,9 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,1 \text{Cr}_2\text{O}_3$  și granat:  $3 \text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2$ .

IV.1.1. Caracteristicile de culoare ale maselor oxidice cu structură mixtă din sistemul spinel-granat cercetat.

Compoziția amestecurilor studiate, temperatura tratamentului termic aplicat (cu un palier de 4 ore), împreună cu observațiile privind culoarea subiectivă a probelor sînt prezentate în tabelul 14.

Tabelul 14. Compoziția chimică, culoarea subiectivă și temperatura tratamentului termic (cu durată de 4 ore) pentru amestecurile de spinel și granat studiate.

Compoziția	R a p o r t m o l a r s p i n e l : g r a n a t				
	3 : 1	2 : 1	1 : 1	1 : 2	1 : 3
Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	bej-gri	bej-verzui	verzui-oliv	verde-murdar	verde
600	↓	↓	↓	↓	↓
800					
1000					
1100					
1200					

Urmărind datele tabelului 14, se constată o variație normală a

culorii maselor in functie de continutul de spinel, respectiv granat, in sensul intensificării nuanței verzi, odată cu creșterea concentrației celui din urmă.

Comparând culoarea maselor inițiale (amestecuri de spinel și granat netratate termic) cu aceea a maselor de aceeași compoziție, dar supuse unui tratament termic, se observă o diferență de culoare, care este cu atât mai pronunțată cu cât cantitatea de spinel din amestec este mai mare. Intru cât fazele spinelice sînt cele mai stabile in sistemul cercetat, rezultă că modificarea de culoare nu este legată de un proces de descompunere provocat de tratamentul termic. In felul acesta se confirmă ipoteza "heteromorfismului" - după părerea noastră, mai convenabil, a "polimorfismului izostructural" - pentru amestecurile de spinel și granat, in concordanță cu cele arătate de Petrov [110] .

Pentru verificarea acestei concluzii, au fost cercetate difractogramele și spectrele de reflexie ale probelor.

Analiza roentgenografică confirmă cele arătate prin faptul că, difractogramele probelor netratate și tratate termic nu prezintă diferențe semnificative, indicînd, in ambele situații, prezența doar a fazelor spinel și granat. In fig.42, pentru exemplificare, este redată diagrama de faze RX pentru amestecul spinel:granat 1:1 .

$\theta$ K $\alpha$ Cu 6:5(+)	32	30	28	26	24	20	18	16
0:1(-)								
1:0								
1:1(-)								
1:1(600°)								
1:1(200°)								

Fig.42. Diagrama de faze RX a amestecurilor de spinel și granat 1:1, supuse unor tratamente termice cu durata de 4 h, la diferite temperaturi.

Spectrele de reflexie indică prezența  $Cr^{3+}$  drept unic cromofor, in toate probele. Spectrele de reflexie ale spinelului și granatului prezentate in fig.43 și 44 se află in același raport ca și spectrele

rubinului și  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pur

Spectrul de reflexie al spinelului  $\text{ZnO} \cdot 0,9 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,1 \text{Cr}_2\text{O}_3$  înregistrat la sensibilități diferite (în funcție de lungimea de undă) prezintă trei benzi:  $\lambda_1=395 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2=540 \text{ nm}$ ,  $\lambda_3=650 \text{ nm}$  (dar la curentele mici la mărirea sensibilității). Raportul intensităților benzilor mai intense, apreciat prin raportul logaritmicilor funcțiilor de rezistență corespunzătoare este:

$$\log f(R_{395}) / \log f(R_{540}) = 1,092$$

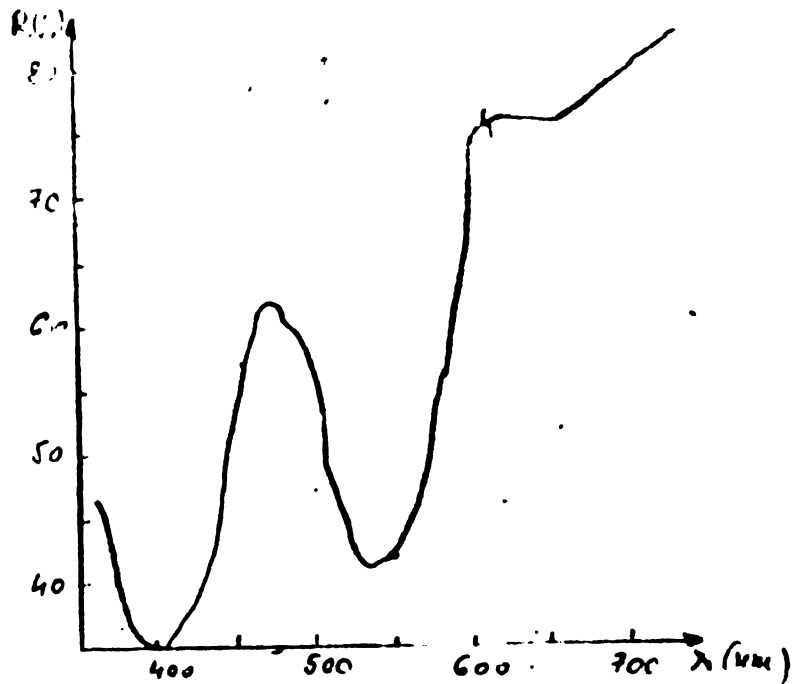


Fig. 43. Spectrul de reflexie difuză al spinelului  $\text{ZnO} \cdot 0,9 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,1 \text{Cr}_2\text{O}_3$

În spectrul de reflexie al grănatului  $3 \text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2$  se observă aceleași trei benzi dar de intensitate și lățime diferite:

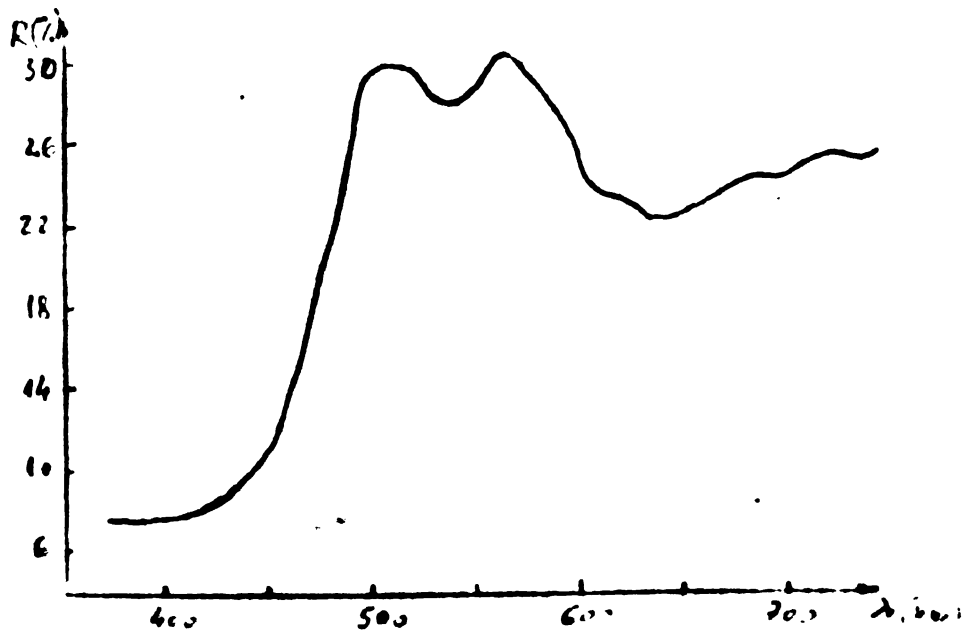


Fig. 44. Spectrul de reflexie difuză al grănatului  $3 \text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2$

banda de la  $\lambda = 410$  nm este parțial acoperită, cea de la  $\lambda = 536$  nm este foarte îngustă iar cea de la  $\lambda = 630$  nm este foarte largă. Raportul intensităților benzilor corespunzătoare tranzițiilor permise, apreciat prin raportul logaritmilor funcțiilor de emisie, este în acest caz :

$$\log f(R_{410}) / \log f(R_{536}) = 1,353$$

Amestecurile de spinel și granat, netratate sau tratate termic, prezintă spectre cu maxime mai largi, determinate de suprapunerea maximelelor de absorbție.

Este de remarcat însă că, semilățimea benzilor pentru amestecurile netratate termic, este mai mare decât în spectrele probelor tratate termic, ea scăzând odată cu creșterea temperaturii. Aceasta este de fapt, cauza care determină modificarea culorii, ce a fost sesizată. Modificarea semilățimii benzii de la  $\lambda = 550-600$  nm, odată cu schimbarea temperaturii tratamentului termic, este indicată în tabelul 15, pentru amestecurile spinel-granat 3:1 .

Tabelul 15. Modificarea semilățimii benzii de absorbție de joasă frecvență a cromoforului  $Cr^{3+}$ , pentru amestecurile spinel-granat 3:1 supuse unor tratamente termice cu durată de 4 h, la diferite temperaturi

Temperatura de calcinare	-	600°C	800°C	1000°C	1100°C	1200°C
Caracteristici spectrale						
$\lambda_{max}$ (nm)	566	564	560	555	554	554
$\Delta\nu$ ( $cm^{-1}$ )	3700	3110	3090	3061	3050	2950

Pentru a stabili, dacă fenomenele constatate nu sînt cumva legate de un proces chimic, s-au urmărit și reflectanțele probelor la  $\lambda = 590$  nm.

După cum rezultă din fig.45, alura tuturor curbelor este aproape identică, fără discontinuități caracteristice printr-o anumită compoziție. Nici curbele diferențiale (în raport cu reflectanța amestecurilor netratate termic) nu pun în evidență vreo discontinuitate.

În concluzie, diferențele de culoare care apar ca urmare a tratamentelor termice, și implicit abaterea de la aditivitate a culorii în amestec, se datoresc unui fenomen fizic și nu unei interacțiuni chimice propriu-zise.

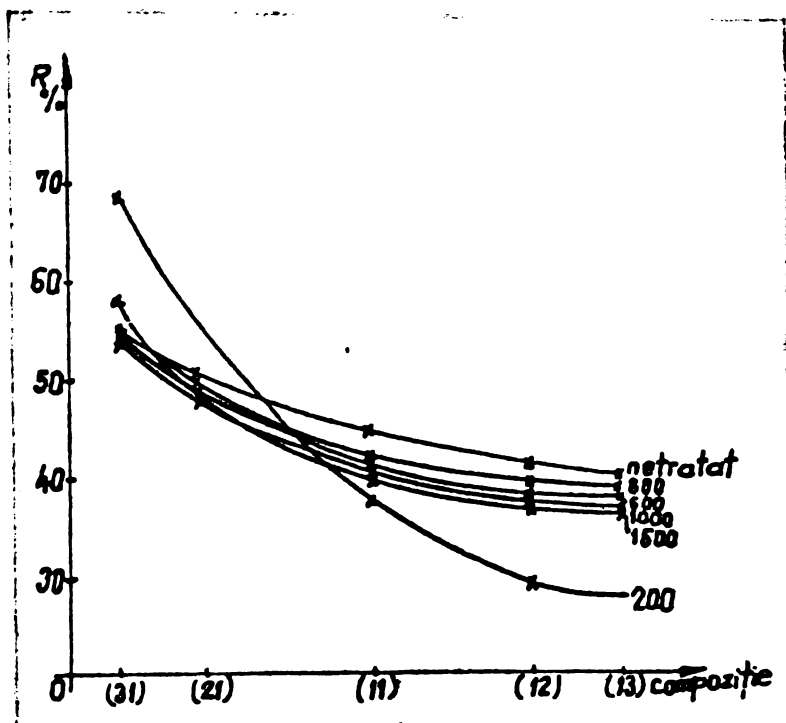


Fig.45. Dependența reflectanței de compoziție, pentru amestecurile de spinel și granat supuse unor tratamente termice la temperaturi diferite.

#### IV.1.2. Proprietăți electrice și magnetice ale maselor oxidice cu structură mixtă din sistemul spinel-granat cercetat.

Determinările experimentale în acest domeniu au avut drept scop stabilirea influenței pe care o manifestă asupra proprietăților electrice și magnetice a maselor compoziția, ereditatea și temperatura tratamentului termic aplicat.

Au fost cercetate mase oxidice obținute atât din amestecarea fazelor cristaline pure cât și din amestecarea (în aceleași proporții) materiilor prime utilizate la sinteza lor. Cele două serii de probe au fost supuse aceluiași tratament termic. Compoziția și temperatura tratamentului termic (cu aceeași durată de 4 h) pentru o probă oarecare, corespunde tabelului 14. În plus s-au mai realizat și probe topite în arc de plasmă.

Măsurătorile de conductibilitate electrică s-au efectuat în curent alternativ, asupra unor pastile cu  $\Phi \approx 7$  mm și înălțimea de 10 mm, folosind un montaj descris în literatură [131].

Determinările de susceptibilitate magnetică s-au realizat cu o magnetobalanță Guy, folosind un electromagnet Weiss.

##### a). Proprietățile electrice.

În intervalul de temperatură abordat ( $\approx 500-900^{\circ}\text{C}$ ) toate probele prezintă o comportare tipică de semiconductori, atât prin valorile rezistenței specifice ( $10 < \rho < 10^5 \Omega\text{m}$ ) cât și prin dependența acesteia de temperatură (fig.46).

Rezultatele determinărilor experimentale, efectuate pentru a urmări influența eredității asupra comportării electrice a maselor oxidice cu aceeași compoziție chimică, sînt prezentate în tabelul 16

prin intermediul dreptelor de regresie obținute la corelarea liniară a lui  $\log \rho$  cu  $1/T$ .

Comparând rezistențele specifice ale probelor se observă că, pentru orice temperatură din domeniul abordat, amestecurile de granat și spinel au conductibilitatea mai mică decât masele oxidice de aceeași compoziție.

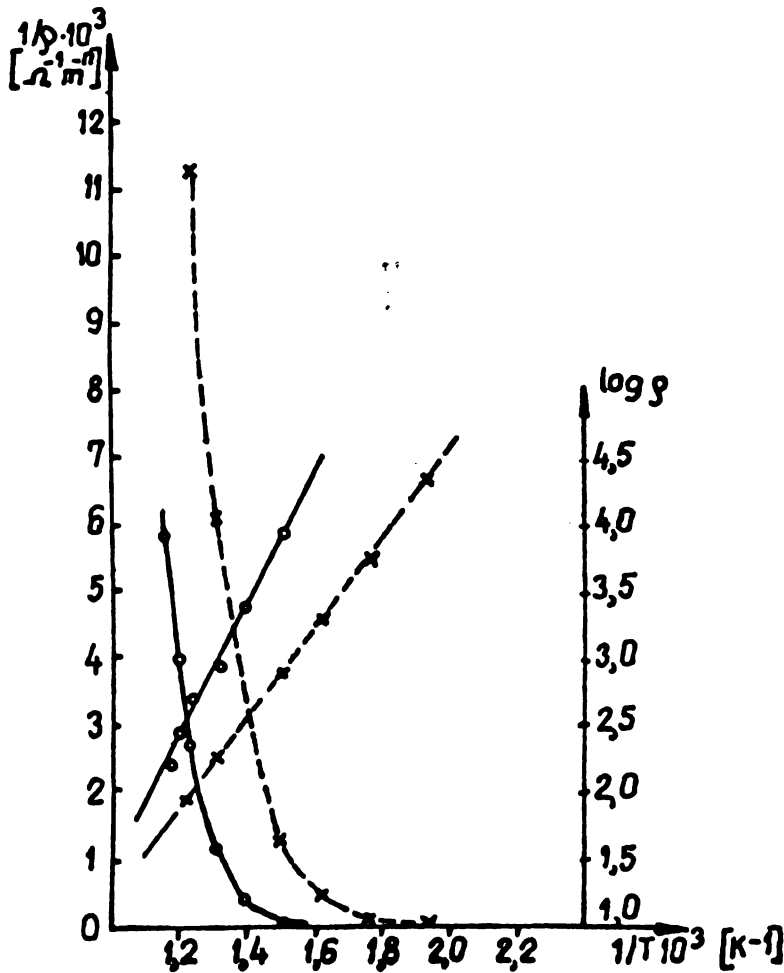


Fig.46. Dependența conductibilității ( $1/\rho$ ) respectiv a rezistenței specifice ( $\log \rho$ ) de temperatură reciprocă. 1,1' - amestecuri de faze cristaline G:S = 1:1 iar 2,2' - amestecuri de materii prime de aceeași compoziție.

Tabelul 16. Rezistența specifică a unor amestecuri granat-spinel și a maselor oxidice cu aceeași compoziție, tratate termic la 1100°C.  
 $\log \rho = A + B \cdot 10^3 \cdot 1/T$

Raport molar G : S	Amestecuri mecanice G : S				Mase oxidice obținute din materii prime			
	A	B	Coeficient de corelare $\underline{r}$	Număr de determinări $\underline{n}$	A	B	Coeficient de corelare $\underline{r}$	Număr de determinări $\underline{n}$
3 : 1	-2,38	3,55	0,9996	6	-1,86	3,12	0,9977	6
2 : 1	-1,71	2,75	0,9936	6	-1,58	2,48	0,9963	6
1 : 1	-3,66	5,07	0,9989	6	-2,25	3,42	1,0000	6
1 : 2	-1,86	3,67	0,9992	6	-2,75	3,74	0,9950	6
1 : 3	-1,59	3,44	0,9994	6	-2,33	3,70	0,9965	6

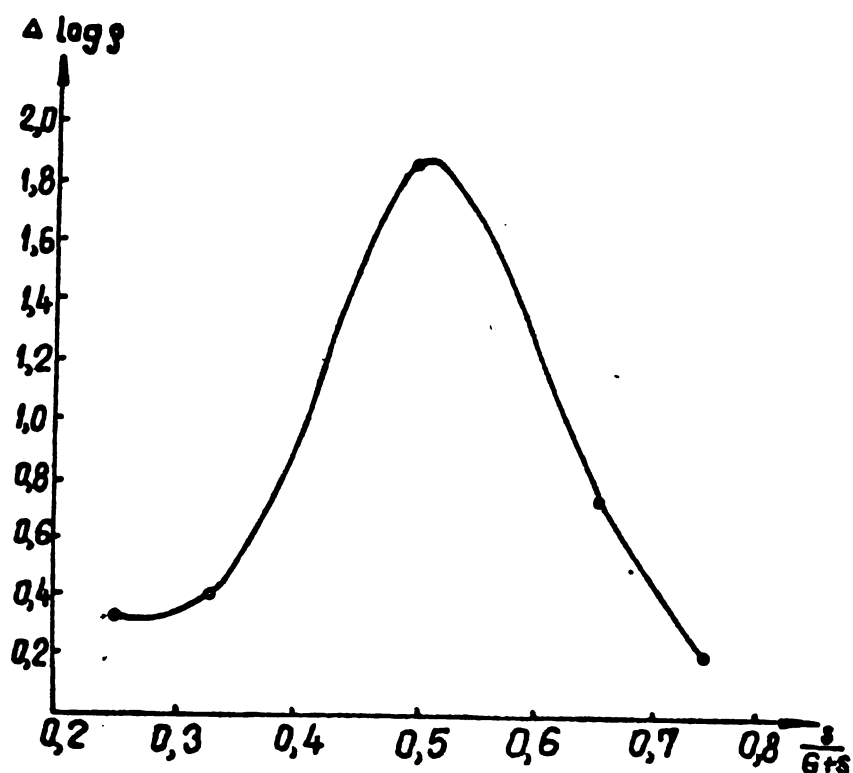


Fig.47. Variația diferenței logaritmilor rezistivităților specifice ale amestecurilor de granat-spinel și ale maselor oxidice cu aceeași compoziție, la 500°K, în funcție de raportul molar  $S/(G+S)$ . Temperatura tratamentului termic 1100°C.

Influența compoziției asupra conductibilității electrice a maselor studiate rezultă din datele aceluiași tabel (tabelul 16). Reprezentând grafic diferența dintre logaritmul rezistivității amestecurilor de granat-spinel și cel al maselor oxidice cu aceeași compoziție ( $\Delta \log \rho$ ), calculată din ecuațiile dreptelor de regresie în funcție de raportul molar  $S/(G+S)$  pentru diferite temperaturi, se obțin curbe ca cea din fig.47.

Alura curbelor, aceeași pentru toate temperaturile, arată o scădere a diferenței de conductibilitate între amestecurile de faze minerale și masele oxidice, cu atingerea unui minim a cărui poziție depinde de temperatură, fiind plasat în intervalul de compoziție  $G : S = 1 : 1 - G : S = 1 : 2$ .

Temperatura tratamentului termic, modifică conductibilitatea amestecului de granat și spinel, fără a se putea constata însă o dependență regulată.

Dreptele de regresie și coeficienții de corelare ce corespund acestor determinări sînt indicate în tabelul 17.

După cum rezultă din determinările experimentale prezentate, conductibilitatea electrică a maselor cu structură mixtă este dependentă de istoria termică și prezintă de asemenea abaterea de la aditivitate remarcată în cazul proprietăților optice. Ținînd cont de influența

notăritoare a structurii concrete asupra acestei proprietăți, explicația acceptată pentru proprietățile optice nu poate fi extinsă și asupra acestora fără o verificare prealabilă.

Conductibilitatea electrică, fiind determinată alături de compoziție și de concentrația defectelor existente la un moment dat, iar cele două tipuri de defecte, reversibile și ireversibile, prezentând o evoluție de sens contrar cu modificarea temperaturii tratamentului termic, este perfect posibil ca două probe de aceeași compoziție chimică și fazală să prezinte diferențe de conductibilitate în urma unor tratamente termice diferite. Desigur, și concreșterea reciprocă a două faze în cursul tratamentului termic - explicație utilizată în interpretarea heteromorfismului relativ la proprietățile optice - poate să conducă la același efect.

Tabelul 17. Rezistența specifică a unui amestec granat-spinel 1 : 1, tratat termic la diferite temperaturi.

$$\log \rho = A + B \cdot 10^3 \cdot 1/T$$

Compoziția (raport molar)	Tratament termic °C	Ecuația dreptei de regresie			
		A	B	r	n
G : S = 1 : 1	600	-2,97	4,10	0,9993	6
	800	-2,22	3,28	0,9998	6
	1000	-2,62	3,76	0,9983	6
	1100	-3,66	5,07	0,9989	6
	plasmă	-1,76	4,03	0,9994	6

Pentru a elucida heteromorfismul în privința proprietăților electrice, sub aspectul cauzelor care îl determină, s-a determinat conductibilitatea electrică a unui amestec de granat și spinel 1:1 tratat termic la 800°C  $(G+S)_{800}$  comparativ cu a unuia obținut din faze minerale, pretratate la aceeași temperatură  $(G_{800}+S_{800})$ .

Dreptele de regresie pentru cele două mase au ecuațiile:

$$\log \rho = -2,03 + 3,06 \cdot 10^3 \cdot 1/T \quad (r=0,9939, n=6)$$

pentru  $(G_{800}+S_{800})$  și

$$\log \rho = -2,22 + 3,28 \cdot 10^3 \cdot 1/T \quad (r=0,9998, n=6)$$

pentru  $(G+S)_{800}$ .

Se observă cu ușurință că rezistențele specifice ale celor două mase, în limitele erorilor experimentale, sînt practic identice. Identitatea celor două amestecuri, din punct de vedere al conductibi-



lității electrice, arată că, în acest caz, heteromorfismul este determinat esențial de structura concretă a celor două faze în parte și nu de interacția lor.

b). Proprietăți magnetice. Determinările experimentale asupra susceptibilității magnetice a maselor cercetate sînt prezentate în tabelele 18 și 19.

Tabelul 18. Susceptibilitatea magnetică a amestecurilor de granat și spinel, tratate termic la 1100°C.

Raport molar G:S	$\chi \cdot 10^6$	$\frac{p. Cr^{3+}}{g. amestec}$	$\chi_{Cr^{3+}}$
3 : 1	6,66	0,1909	1815
2 : 1	6,64	0,1838	1881
1 : 1	6,62	0,1662	2073
1 : 2	6,43	0,1423	2350
1 : 3	6,24	0,1269	2557

Tabelul 19. Susceptibilitatea magnetică a amestecurilor de granat și spinel 1:1, tratate termic la diferite temperaturi.

Temperatura (°C)	$\chi \cdot 10^6$	$\frac{g. Cr^{3+}}{g. amestec}$	$\chi_{Cr^{3+}}$
600	8,46	0,1662	2649
800	8,03	0,1662	2514
1000	7,61	0,1662	2383
1100	6,62	0,1662	2073
plasmă	4,07	0,1662	1274

Din datele prezentate în tabelul 18 se observă că masele cercetate sînt antiferomagnetice, susceptibilitatea ionică crescînd odată cu scăderea concentrației în crom. De asemenea, se poate remarca absența aditivității susceptibilităților magnetice prin compararea valorii corespunzătoare amestecului 1:1 cu media aritmetică a valorilor pentru amestecurile simetrice 1:3 și 3:1 respectiv 1:2 și 2:1.

Valorile cuprinse în tabelul 19 arată o scădere însemnată a susceptibilității magnetice cu creșterea temperaturii tratamentului termic. Valoarea deosebit de scăzută a susceptibilității magnetice pentru proba tratată în plasmă este normală, ținîndu-se cont că descompunerea

diferită de cele două faze minerale conduce la apariția unor faze bogate în crom [27]. Scăderea susceptibilității odată cu creșterea temperaturii de tratament termic, confirmă interpretarea heteromorfismului acestor mase ca fiind datorat interacțiunii de adsorbție, concreșterea celor două faze. Această interacțiune, favorizată de creșterea temperaturii, trebuie să ducă la micșorarea susceptibilității în sisteme antiferomagnetice prin creșterea interacțiunii de schimb.

Prin urmare, studiul proprietăților electrice și magnetice a maselor oxidice cu structură mixtă din sistemul pseudobinar granat-spinel evidențiază dependența acestora de istoria termică a probelor precum și abaterea lor de la aditivitate. Deși heteromorfe în privința ambelor proprietăți, cauzele care generează acest fenomen sînt diferite: condiționarea structurii reale cu defectele ei de către temperatura tratamentului termic în cazul proprietăților electrice, respectiv o interacțiune de adsorbție în cazul celor magnetice.

IV.2. Comportarea maselor oxidice din sistemul: spinel  $ZnO \cdot 0,9 Al_2O_3 \cdot 0,1 Cr_2O_3$  - granat  $CaO \cdot Cr_2O_3 \cdot 3 SiO_2$ , la utilizarea lor ca pigmenți pentru unele sticle ușor fuzibile.

După cum s-a arătat în I.3., interacțiunea fizico-chimică ce dă naștere la heteromorfism, conferă, alături de o culoare distinctă de ea rezultată prin aditivitate, și o stabilitate termică mărită a pigmenților obținuți pe această cale.

În ipoteza unei intensități suficient de ridicate a acestei interacțiuni, există posibilitatea ca, mase izostructurale, cu o istorie termică diferită (deci și cu o structură ereditară "reală" diferită) să conserve aceste particularități dacă sînt supuse la procese de interacții ulterioare, cu durate finite, deci la neechilibru.

Pentru a verifica pe cale experimentală o asemenea ipoteză cu implicații practice evidente, s-au studiat unele proprietăți fizice structural insensibile și structural sensibile, conferite de masele oxidice cu structură mixtă unor sticle.

IV.2.1. Asupra culorii conferite de pigmenții cu structură mixtă, din sistemul cercetat, unei sticle ușor fuzibile, pe bază de bor.

Compoziția sticlei ușor fuzibile utilizate a fost: 40,8%  $\text{SiO}_2$ , 24,5%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 21,3%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 7%  $\text{CaO}$ , 6,4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Cercetarea a avut ca obiect studiul comparativ al maselor colportoare de crom reprezentând: amestecuri mecanice de aceeași compoziție obținute din materiile prime utilizate la sinteza spinelului și a granatului.

În vederea determinărilor s-au realizat amestecuri de sticlă cu: spinel, granat, amestecuri de spinel și granat tratate și netratate termic, precum și cu amestecuri de materii prime utilizate la sinteza spinelului și granatului calcinate și necalcinate în prealabil. Compoziția maselor obținute este indicată în tabelul 20.

Pentru a determina solubilitatea pigmentului în sticlă s-au mai realizat și probe cu un conținut de 5 și 10% granat, spinel și amestec 1:1 granat-spinel.

Sticlele colorate au fost obținute prin topirea amestecului de sticlă incoloră (fritată și măcinată) și masă colportoare de crom la  $1150^\circ\text{C}$  cu un palier de o oră. Eșantioanele de sticlă, sub formă de plăcuțe, au fost detensionate printr-un tratament termic de 4 ore la  $500^\circ\text{C}$ .

Studiul interacțiunii dintre sticlă și pigment s-a realizat prin urmărirea spectrelor de absorbție UV-VIS ale sticlelor colorate, obținute la un spectrofotometru Specord UV-VIS.

Urmărind spectrele de absorbție ale sticlelor ce conțin: granat, spinel și respectiv amestec de granat și spinel (fig.48), se constată că toate au culoarea verde, caracteristică ionului de  $\text{Cr}^{3+}$  așa cum era de așteptat. Mărind proporția de pigment în sticlă se observă o intensificare a culorii până la o concentrație de 5% în cazul spinelului, după care acesta devine insolubil. Pentru granat, solubilizarea în sticlă se păstrează până la concentrații de 10%, iar pentru amestecurile de granat și spinel 1:1 (molar) până la concentrații de 5%. Și în aceste cazuri are loc o intensificare a culorii paralel cu creșterea concentrației.

La dizolvarea în frită, poziția benzilor caracteristice se modifică printr-o deplasare hipsocromă față de benzile din spectrele de reflexie, nu numai în cazul spinelului ci și al granatului. Deplasarea este mai mare pentru granat decât pentru spinel și intermediară pentru amestecurile de granat și spinel. În spectrul de absorbție al

Compoziția sticlei Natura adeosului	1			2			3			4			5			6		
	%	G/S	$C_{Cr} \cdot 10^5$	%	G/S	$C_{Cr} \cdot 10^5$	%	G/S	$C_{Cr} \cdot 10^5$	%	G/S	$C_{Cr} \cdot 10^5$	%	G/S	$C_{Cr} \cdot 10^5$	%	G/S	$C_{Cr} \cdot 10^5$
Spinel (S)	0,1	-	0,106	0,16	-	0,177	0,25	-	0,265	0,50	-	0,530	0,75	-	0,795	1,00	-	1,050
Grenat (G)	0,1	-	0,400	0,16	-	0,666	0,25	-	0,998	0,50	-	1,990	0,75	-	2,978	1,00	-	3,960
Amestec mecanic S + G necalcinat (I)	1,0	3:1	3,635	1,00	2:1	3,500	1,00	1:1	3,165	1,00	1:2	2,710	1,00	1:3	2,417	-	-	-
Amestec mecanic S + G calcinat la 1100°C (II)	1,0	3:1	3,635	1,00	2:1	3,500	1,00	1:1	3,165	1,00	1:2	2,710	1,00	1:3	2,417	-	-	-
Material prime S + G necalcinate (III)	1,0	3:1	3,635	1,00	2:1	3,500	1,00	1:1	3,165	1,00	1:2	2,710	1,00	1:3	2,417	-	-	-
Material prime S + G calcinate la 1450°C (IV)	1,0	3:1	3,635	1,00	2:1	3,500	1,00	1:1	3,165	1,00	1:2	2,710	1,00	1:3	2,417	-	-	-

Massa de sticlă a fost de 15 g în toate probele.

% - adaos masic;  $\frac{G}{S}$  - molar ;  $C_{Cr} \cdot 10^5$  - mol/g

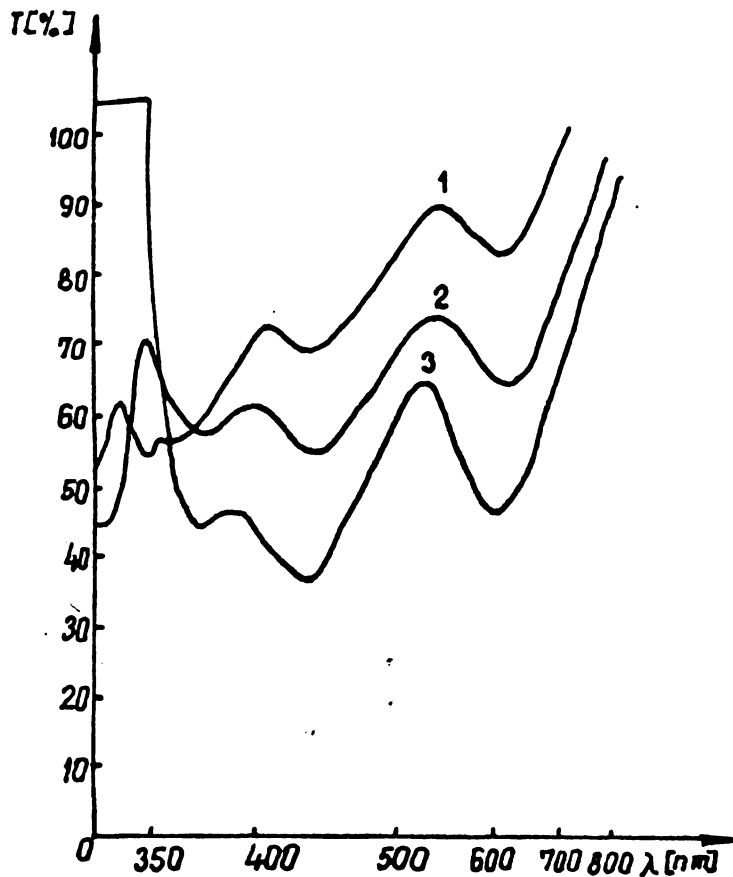


Fig.48. Spectrele de absorbție ale unor sticle colorate cu  $Cr^{3+}$  :

- 1.-  $Cr^{3+}$  introdus sub formă de granat;
- 2.-  $Cr^{3+}$  introdus sub formă de spinel;
- 3.-  $Cr^{3+}$  introdus sub formă de amestec de granat și spinel.

probei cu granat poziția maximelor este  $\lambda_1=360$  nm,  $\lambda_2=429$  nm și  $\lambda_3=606$  nm, iar în spectrul de absorbție al probei cu spinel maximele corespund la  $\lambda_1=369$  nm,  $\lambda_2=434$  nm și  $\lambda_3=615$  nm. În probele cu amestec, maximele sînt așezate între  $\lambda_{\max}$  spinel și  $\lambda_{\max}$  granat, adică:  $\lambda_1=375$  nm,  $\lambda_2=432$  nm și  $\lambda_3=612$  nm.

Pe baza acestor prime observații, s-a ajuns la concluzia că, nuanța și intensitatea culorii sînt funcție nu numai de concentrația cromoforului, ci și de forma sub care acesta a fost introdus în sticlă.

Pentru compararea culorii conferite de pigmentii glazurilor, s-a urmărit dependența densității optice ( $E/d$ ) de la  $\lambda_{3\max}$  de concentrația ionului cromofor  $Cr^{3+}$ . Datele spectrale au fost prelucrate prin metoda celor mai mici pătrate, obținîndu-se ecuațiile de regresie liniară:

$$E/d = 2,35 \cdot 10^{-2} + 6,83 \cdot 10^3 \cdot C_{Cr} \quad ; \quad r = 0,96 \quad \text{pentru spinel}$$

și

$$E/d = 4,17 \cdot 10^{-2} + 2,34 \cdot 10^3 \cdot C_{Cr} \quad ; \quad r = 0,95 \quad \text{pentru granat}$$

Coeficienții de corelare cu valorile de 0,96 și 0,95 atestă o bună dependență liniară a densității optice de concentrația cromoforului. Panta dreptei de regresie de circa 3 ori mai mare la spinel față

de granat, arată o creștere mai rapidă a culorii cu creșterea concentrației cromoforului. Ordonatele la origine ale celor două drepte au valori foarte mici și apropiate. Acest fapt se explică prin absorbția sticlei incolore din spectrul căreia s-a obținut pentru  $\lambda = 630 \text{ nm}$  o densitate optică  $E/d = 2 \cdot 10^{-2}$ .

Reprezentând grafic densitățile optice ale probelor ce conțin amestecuri, calculate din ecuațiile dreptelor de regresie ale spinelului și granatului în ipoteza că, concentrația totală de cromofor aparține numai spinelului sau numai granatului, respectiv în ipoteza că are loc o absorbție aditivă, s-au obținut dreptele: 1, 2 și 3 din figura 49.

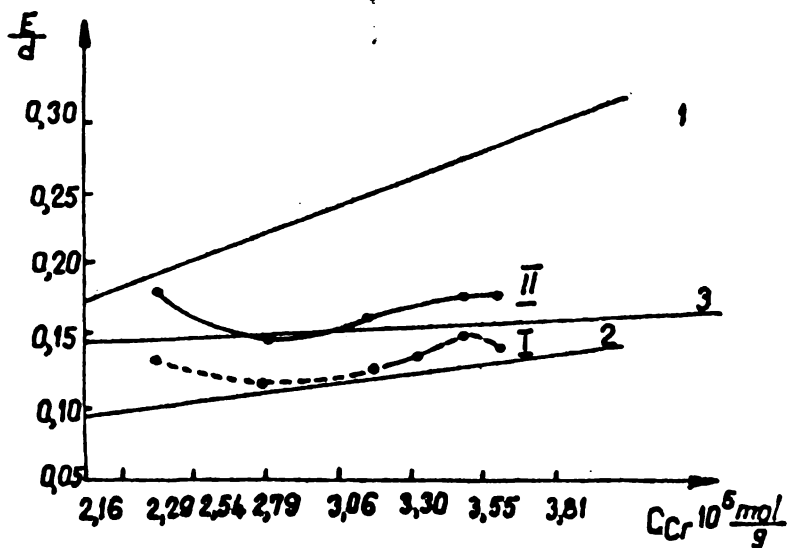


Fig.49. Variația densității optice în funcție de concentrația  $\text{Cr}^{3+}$ , pentru sticle colorate cu:

1.-spinel; 2.-granat; 3,I,II-amestec de spinel și granat; calculat după regula aditivității (3), experimental, pentru -probe netratate termic (I) -probe tratate termic (II).

Inscriind în același grafic valorile reale ale densităților optice pentru seriile de amestecuri de granat și spinel netratate termic (curba I) și calcinate la  $1100^\circ\text{C}$  (curba II) se constată abateri evidente de la aditivitatea absorbției. Comparând cele două curbe (I și II) rezultă că tratamentul termic nu le modifică alura ci determină doar o creștere a absorbției.

Reprezentând grafic densitățile optice reale pentru seriile ce conțin amestecurile de granat și spinel cu ereditate diferită, alura curbei se modifică de la o serie la alta (fig.50).

Explicând diferențele în comportarea ca pigment a materialelor cu aceeași concentrație de crom, dar de compoziție chimică sau fazală diferită, a necesitat renunțarea la ipoteza existenței unui singur cromofor.

Intr-adevăr, examinarea curbelor spectrale ale probelor ce conțin amestecuri de granat și spinel (fig.48) arată că, alături de benzile ionului  $\text{Cr}^{3+}$  de la  $\lambda = 630 \text{ nm}$  și  $\lambda = 420 \text{ nm}$ , care se mențin remarcabil de stabile ca poziție, apare și banda cromului hexavalent de la

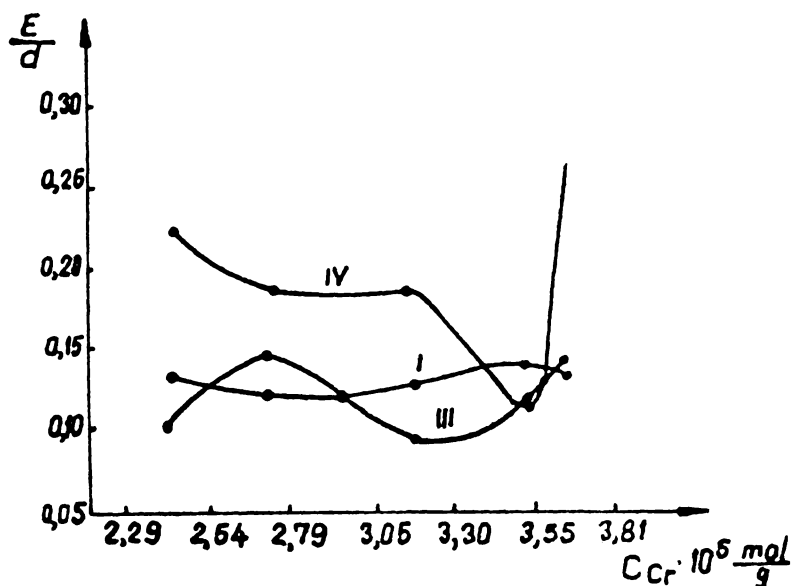


Fig.50. Variația densității optice în funcție de concentrația  $Cr^{3+}$  pentru sticle colorate cu:

- I - amestec de spinel și granat, netratat termic;
- III- amestec de materii prime necalcinate;
- IV - amestec de materii prime calcinate în prealabil.

$\lambda = 370$  nm, suprapusă mai mult sau mai puțin cu banda  $Cr^{3+}$  de la  $\lambda = 420$  nm. Tendința de oxidare a cromului trivalent la crom hexavalent este diferită, în funcție de natura și structura materialului colportor, fiind mai pronunțată pentru amestecurile de oxizi decât pentru fazele minerale preconstituite.

Existența a doi cromofori în concentrație variabilă impune introducerea unei funcții care să elimine această influență. Am ales în acest scop raportul absorbțiilor la două lungimi de undă caracteristice, raport care pentru un singur cromofor se menține constant [132].

Corelând  $E_{460}/E_{630}$  cu concentrația totală de crom, doar pentru seriile ce conțin spinel, respectiv granat, s-au obținut drepte de regresie liniară cu coeficienți de corelare de valoare mai ridicată.

$$E_{460}/E_{630} = 0,993 + 1,83 \cdot 10^4 \cdot C_{Cr} \quad ; \quad r = 0,82 \quad - \text{spinel}$$

$$E_{460}/E_{630} = 1,037 + 4,70 \cdot 10^4 \cdot C_{Cr} \quad ; \quad r = 0,89 \quad - \text{granat}$$

Valorile obținute pentru coeficienții de corelare, admit afirmația că în cele două sisteme nu există interacțiuni între cei doi cromofori. Ordinatele la origine ale celor două drepte se datoresc sticlei incolore pentru care  $E_{460}/E_{630} = 1,00$ . Pantele diferite ale dreptelor,

de cca. 2,5 ori mai mari la granat decât la spinel, indică tendința mai pronunțată de oxidare a cromului trivalent în sistemele care conțin granat.

Coeficienții de corelare scăzuți, ( $r = 0,3 - 0,5$ ), obținuți în cazul seriilor ce conțin amestecurile de granat și spinel sugerează o dependență multi parametrică a absorbției, ceea ce contribuie la menținerea abaterii de la aditivitate constantă la amestecurile în stare solidă tratate termic.

Se poate concluziona deci că:

- Introducerea în sticlă a pigmentilor cu structură mixtă conferă acesteia colorația verde, caracteristică ionului de  $Cr^{3+}$ . Nuanța și intensitatea culorii depind însă nu numai de concentrația cromoforului ci și de natura materialului colportor

- La asimilarea în sticlă a pigmentului se observă tendința de oxidare a cromului trivalent la crom hexavalent, mai intensă în cazul granatului, în concordanță cu stabilitatea termică mai redusă a acestuia.

- Dependența cvasiliniară între alura curbelor spectrale, exprimată prin raportul absorbțiilor la două lungimi de undă diferite și concentrația cromoforului  $Cr^{3+}$  arată că, deși are loc asimilare în sticlă, în topitură nu se realizează starea de echilibru. Coordinarea nemijlocită a cromoforului este determinată de structura pigmentului inițial.

#### IV.2.2. Influența adaosurilor de crom (III) - provenind din mase oxidice cu structură mixtă - asupra conductibilității electrice a unei sticle borosodice.

Intrucât conductibilitatea electrică a sticlelor este o proprietate extrem de sensibilă la conținutul de ioni tranziționali [133], în special în domeniul temperaturilor mai joase, s-a considerat utilă examinarea modului în care este influențată această proprietate de către heteromorfismul maselor colportoare de ioni de  $Cr^{3+}$ , folosite ca adaos.

Determinările experimentale de rezistență electrică a sticlelor cu adaosuri de pigmenți s-au realizat în domeniul de temperaturi cuprinse între 200 și  $-400^{\circ}C$ , cu ajutorul unui montaj-descriș în literatură [134], lucrând în curent alternativ, ( $\gamma = 1000$  Hz) și utilizând o punte de tip MERATRONIK.

Alegerea domeniului de temperaturi este justificată de datele gene-



rale din literatura de specialitate, care atestă că la temperaturi mai mari creșterea conductibilității sticlei de bază poate nivela diferențele determinate de adaosuri, precum și de temperatura de înmuierie sub sarcină a sticlei de bază utilizate (415 - 420°C).

La prepararea probelor, drept sticlă de bază s-a utilizat o sticlă borosodică, ușor fuzibilă, având compoziția molară: 75% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și 25% Na<sub>2</sub>O, iar drept adaosuri de Cr<sup>3+</sup> s-au folosit amestecuri de spinel și granat în proporții molare variate precum și amestecuri oxidice de aceeași compoziție molară. Masele colportoare de crom au fost supuse în prealabil unor tratamente termice, cu palier de 4 ore, la 600, 800, 1000 și 1100°C. Amintim că amestecurile de spinel și granat nu și modifică compoziția fazală inițială ca urmare a tratamentului termic.

Pentru realizarea probelor, adaosurile - dozate astfel încât să asigure o concentrație constantă de 1% (masic) în ioni de Cr<sup>3+</sup> - împreună cu materiile prime pentru obținerea sticlei de bază (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> și Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) au fost supuse topirii la 950°C timp de 30 de minute. Topitura obținută a fost turnată într-un creuzet și în ea s-au implantat electrozii de Cr-Ni, asigurându-se pentru toate probele o secțiune și o distanță constantă (adâncimea de cufundare 1 cm și distanța între electrozi 0,5 cm).

Măsurătorile de rezistență electrică, efectuate asupra sticlelor cu adaosuri de mase colportoare de Cr<sup>3+</sup>, au fost făcute cu scopul de a stabili influența compoziției, eredității și a tratamentului termic suferit de adaosuri asupra acestei proprietăți. Pentru comparare s-a utilizat ca etalon sticla borosodică de bază. Limitele de variație a rezistenței electrice a probelor sînt prezentate în tabelele 21 și 22 iar pentru etalon acestea sînt cuprinse între R<sub>200</sub>=2,88.10<sup>5</sup> KΩ și R<sub>400</sub>=9,28.10<sup>2</sup> KΩ .

Tabelul 21. Rezistențele electrice limită pentru sticlele cu mase colportoare de crom de compoziție chimică diferită, tratate termic la 1000°C

Compoziția molară G : S	Amestec de faze minerale		Mase oxidice din materii prime	
	R <sub>200</sub> .10 <sup>5</sup> (KΩ)	R <sub>400</sub> .10 <sup>2</sup> (KΩ)	R <sub>200</sub> .10 <sup>5</sup> (KΩ)	R <sub>400</sub> .10 <sup>2</sup> (KΩ)
3 : 1	1,09	7,76	0,83	2,47
2 : 1	0,76	2,68	1,00	3,85
1 : 1	1,39	5,85	1,22	3,83
1 : 2	1,25	7,63	1,25	5,10
1 : 3	1,18	2,93	1,16	4,71

Tabelul 22. Rezistențele electrice limită pentru sticlele cu mase colportoare de crom de compoziție molară G : S = : 1, supuse unor tratamente termice la diferite temperaturi.

Temperatură tratament termic (°C)	Amestec de faze minerale		Mase oxidice din materii prime	
	$R_{200} \cdot 10^5 (K\Omega)$	$R_{400} \cdot 10^2 (K\Omega)$	$R_{200} \cdot 10^5 (\Omega)$	$R_{400} \cdot 10^2 (K\Omega)$
-	1,82	10,40	-	-
600	1,67	4,57	1,11	9,8
800	1,67	3,10	2,00	15,1
1000	0,76	2,68	1,00	3,85
1100	1,43	6,90	2,50	27,8

Prelucrarea statistică a datelor experimentale prin metoda celor mai mici pătrate a dat pentru corelările  $\log R = f(1/T)$  o foarte bună dependență liniară, cu coeficienți de corelare depășind în toate cazurile valoarea 0,99.

Valorile coeficienților A și B pentru probele examinate sînt indicate în tabelele 23 și 24.

Tabelul 23. Coeficienții A și B ai dreptelor de regresie  $\log R = A + B \cdot 10^3 \cdot 1/T$  corespunzătoare sticlelor conținînd mase colportoare de crom (III) de diferite compoziții, tratate termic la 1000°C.

Nr	Compoziție molară G : S	Amestec de faze minerale				Mase oxidice din materii prime				Nr.
		A	B	r	n	A	B	r	n	
	3 : 1	-1,96	3,26	0,9982	41	-3,54	4,00	0,9998	41	1
	2 : 1	-3,24	3,83	0,9997	41	-3,06	3,79	0,9994	41	2
	1 : 1	-2,75	3,74	0,9997	41	-3,01	3,76	0,9981	41	3
	1 : 2	-2,51	3,60	0,9982	41	-2,86	3,76	0,9996	41	4
	1 : 3	-3,70	4,17	0,9997	41	-3,05	3,84	0,9994	41	5

Urmărind coeficienții A și B cuprinși în tabelul 23 se poate verifica faptul, că toate probele au conductibilitatea mai mare respectiv rezistența electrică mai mică decît cea a etalonului în domeniul de temperatură abordat, așa cum era de așteptat.

Din datele prezentate în tabelul 23 se observă că probele în care cromul a fost introdus sub formă de  $Cr_2O_3$  au practic aceeași conductibilitate electrică cu excepția probei (1') pentru care coeficienții

A și B au valori diferite. Nu este exclus ca această diferență să se datoreze unei erori experimentale sistematice neprecizate la timp, mai ales că valorile rezistențelor calculate din dreapta de regresie coincid practic cu cele experimentale pentru multe valori ale temperaturilor.

Conductibilitatea electrică, practic identică, a probelor la care s-a adăugat  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , vine să arate că diferențele minore de compoziție ale sticlelor sintetizate nu au o influență sesizabilă asupra acestei proprietăți.

Din datele aceluiași tabel, rezultă că la aceeași concentrație a cromului, compoziția fazală calitativă și chiar cantitativă a adaosului are o influență netă asupra conductibilității electrice.

Pentru a explica această influență se poate lua în considerare mobilitatea diferită a  $\text{Cr}^{3+}$  introdus sub forma unor faze diferite, a căror asimilare în sticlă nu anulează (în timpul finit al preparării probei) vecinătatea nemijlocită, conservând unele elemente de structură ereditară sub forma unor "cvasimolecule" (complexi cinetici).

Această mobilitate este evident mai mare în cazul  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  decât cel al spinelului sau granatului de o structură mai complexă.

Pe de altă parte o asemenea influență ar putea fi datorată și tendinței diferite de oxidare la crom hexavalent a cromului trivalent inclus în faze cu structură diferită. După cum rezultă din determinările noastre anterioare tendința de oxidare crește în seria spinel, granat,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , în această ordine.

Cei doi factori amintiți au o influență de sens contrar asupra conductibilității electrice, mobilitatea mai mare ducând la creșterea acesteia pe când formarea anionului  $\text{CrO}_4^{2-}$ , mult mai voluminos, la scăderea ei chiar și în domeniul conductibilității ionice.

Lipsa unei dependențe univoce între compoziția fazală a adaosului colportor de crom și conductibilitatea electrică a sticlei arată că predominarea unuia sau a celuilalt dintre cei doi factori depinde de situația experimentală concretă.

Influența tratamentului termic la care a fost supus adaosul colportor de crom asupra conductibilității electrice a sticlelor rezultă din datele tabelului 24.

Menționăm că toate probele la care se referă datele acestui tabel au riguros aceeași compoziție chimică, iar din punct de vedere al compoziției fazale se grupează pe două serii: una cu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  iar cealaltă cu un amestec de granat și spinel în proporție molară de 2:1.

Din examinarea tabelului rezultă că pentru fiecare temperatură de tratament prealabil există diferențe semnificative ale conductibilității electrice atât între cele două serii cât și în cadrul fiecăreia.

Tabelul 24. Coeficienții A și B ai dreptelor de regresie  $\log R = A + B \cdot 10^3 \cdot 1/T$ , corespunzătoare sticlelor conținând mase colportoare de crom (III) de compoziție G : S = 2 : 1, tratate termic la diferite temperaturi.

Nr	Temperatura °C	Amestec de faze minerale				Mase oxidice din materii prime				Nr.
		A	B	r	n	A	B	r	n	
6	-	-2,40	3,58	0,9968	41	-	-	-	-	
7	600	-3,30	4,04	0,9998	41	-2,06	3,29	0,9892	41	7'
8	800	-3,92	4,31	0,9996	41	-1,85	3,33	0,9939	41	8'
9	1000	-3,24	3,83	0,9997	41	-3,06	3,79	0,9994	41	9'
10	1100	-2,52	3,61	0,9989	41	-1,12	3,04	0,9982	41	10'

Pentru a explica dependența conductibilității electrice de istoria termică a adaosului colportor de crom, pentru seria conținând granat + spinel, ar putea fi luată în considerare alături de cei doi factori discutați anterior și o interacțiune suplimentară de tipul difuziei reciproce care a generat heteromorfismul observat de noi în cazul proprietăților structural insensibile (optice, magnetice).

Intrucât o variație absolut similară a conductibilității electrice se constată și pentru seria ce conține  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , considerăm că aceste date nu justifică luarea în considerare a unui al treilea factor alături de mobilitatea și tendința de oxidare a  $\text{Cr}^{3+}$ .

Se poate spune deci că:

-Determinările experimentale asupra conductibilității electrice a unor sticle borosodice cu adaosuri colportoare de crom a arătat că această proprietate depinde, la compoziție chimică constantă, de structura și istoria termică a adaosului.

-Explicarea acestei dependențe este oferită de luarea în considerare a mobilității și oxidabilității diferite a  $\text{Cr}^{3+}$  provenit din faze cu structură diferită.

## C O N C L U Z I I .

Din materialul original prezentat în cadrul acestei lucrări se esprind următoarele contribuții :

1. Studiul monografic, asupra principalelor probleme legate de chimia spinelilor, a permis o nouă redare a structurii acestora, prin intermediul unei celule elementare CFC a cationilor cu coordinanță octaedrică. Față de celula elementară definită de cationii tetracoordinați, prezentată în literatură, care necesită pentru descriere doi octanți, cea propusă de noi se poate descrie cu ajutorul unui singur octant, respectând unele reguli de simetrie și identitate (doi octanți au o muchie comună au o ocupare identică; doi octanți adiacenți au ocuparea simetrică în raport cu centrul feței comune iar doi octanți cu un vîrf comun au ocuparea simetrică în raport cu acesta). Un alt avantaj al acestei prezentări rezultă din ocuparea egală cu ioni a octanților și din evidențierea mai clară a rețelei cubice compacte a ionilor de oxigen, care este, de fapt, generatoarea structurii.

2. S-a studiat, pe cale difractometrică, formarea fazelor spinelice în sistemul  $ZnO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$  într-un interval larg de compoziție și temperatură. Absența scindării liniilor spinelice a pus în evidență, în toate cazurile, apariția unei singure faze spinelice ternare, a cărei formare este practic desăvîrșită după un tratament termic de 3 ore la  $1450^\circ C$ . Faza spinelică ternară a fost caracterizată structural prin determinarea domeniului de omogenitate ( $0,89 < R_2O_3/ZnO < 1,8$ ) și prin dependența parametrului de rețea de compoziție  $a_0 = f(Cr_2O_3/Al_2O_3)$  și  $a_0 = f(R_2O_3/ZnO)$  ).

3. Prin intermediul spectrelor de reflexie difuză și al măsurătorilor de culoare obiectivă s-a urmărit dependența culorii maselor din sistemul ternar  $ZnO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$  de compoziție și de condițiile tratamentului termic aplicat. S-a pus în evidență stabilitatea culorii roșii, datorate cromoforului  $Cr^{3+}$  pentru toate compozițiile maselor tratate termic la temperaturi suficient de ridicate, cu un palier mai mare de 3 ore. Datele obținute recomandă masa de compoziție  $0,35 ZnO. 0,60 Al_2O_3. 0,05 Cr_2O_3$  realizată prin calcinare la  $1450^\circ C$  cu o durată de 3 ore drept pigment roz pentru glazuri opace utilizate în industria ceramicii fine.

4. Studiul spectrofotometric prin reflexie difuză al maselor din

sistemul amintit, supuse unor tratamente termice variabile ca temperatură sau durată, a permis precizarea etapelor de formare a fazei spinelice din componenții inițiali. Reacția se desfășoară prin intermediul cromatului de zinc a cărui descompunere furnizează cromul trivalent ce se asimilează în faza spinelică cu o viteză mai mică decât cea a formării sale.

5. Pentru a interpreta invarianța culorii roșii (în funcție de compoziție) a maselor din sistemul  $ZnO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$ , comparativ cu virajul  $roșu \rightarrow verde \rightarrow roșu$ , observat în sistemul  $MgO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$ , s-a propus un model bazat pe neechivalența pozițiilor octaedrice în rețeaua spinelică. Preluând de la Orgel, prin Arlett, ideea comprimării în rețea a  $Cr^{3+}$  drept cauză a culorii roșii a rubinelor, am admis că dublul viraj al culorii (roșu  $\rightarrow$  verde  $\rightarrow$  roșu) - cu modificarea compoziției maselor din sistemul  $MgO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$  - se datorează schimbării mecanismului de substituție  $Cr^{3+} - Al^{3+}$ . În cazul spinelilor stoichiometrice și a celor cu un raport  $Al_2O_3/MgO$  mai mic decât 10, substituția se realizează printr-un mecanism de divizare. Dimensiunea golurilor octaedrice, neechivalente celor ocupate de  $Al^{3+}$  și accesibile  $Cr^{3+}$ , crește la început, ca urmare a micșorării comprimării trigonale exercitată de cationul bivalent - și aceasta determină primul viraj, de la roșu la verde - apoi scade, ca urmare a scăderii "concentrației" lor. La un moment dat ( $Al_2O_3/MgO > 10$ ) pozițiile octaedrice devin echivalente și substituția se realizează printr-un mecanism de substituție simplă. Aceasta determină cel de-al doilea viraj al culorii, de la verde la roșu, pozițiile ocupate de  $Al^{3+}$  fiind mult mai mici decât cele corespunzătoare  $Cr^{3+}$  necomprimat (verde). Stabilitatea pe un interval de compoziție mai larg, a culorii roșii în cazul maselor din sistemul  $ZnO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$ , se datorează unei comprimări trigonale mai pronunțate a golurilor octaedrice neechivalente celor ocupate de  $Al^{3+}$  exercitată de ioni de  $Zn^{2+}$ , mai voluminoși decât cei de  $Mg^{2+}$ .

Existența a trei tipuri de spectre pentru masele din sistemul  $MgO - Al_2O_3$ , dopate cu crom (tip  $MgAl_2O_4(Cr)$ , tip  $MgO \cdot 3,5 Al_2O_3 (Cr)$  și tip rubin) precum și asemănarea spectrelor maselor din sistemul  $ZnO - Al_2O_3$  cu cele de tip  $MgAl_2O_4(Cr)$ , este în perfectă concordanță cu modelul propus.

6. În vederea studierii comportării fazelor spinelice, în cadrul unor procese chimice și fizico-chimice, care conservă structura spinelică, s-a realizat o sistematizare a acestor interacțiuni, după cum urmează:

## A. Interacțiuni de tipul reacțiilor chimice

### A.1. Interacțiuni între două faze spinelice

A.1.1. - de tip adiție, cu formarea unei faze spinelice unice

A.1.2. - de tip substituție, cu formarea a două faze spinelice (de compoziție diferită de a celor inițiale)

### A.2. Interacțiuni între o fază spinelică și un oxid bivalent

A.2.1. - de tip substituție

A.2.2. - de tip adiție

### A.3. Interacțiuni între o fază spinelică și un oxid trivalent

A.3.1. - de tip substituție

A.3.2. - de tip adiție

## B. Interacțiuni de tip fizico-chimic.

7. S-a studiat formarea fazelor spinelice în sistemul ternar  $MgO - ZnO - Al_2O_3$  cu adaos de  $Cr_2O_3$ , stabilindu-se că se formează o fază spinelică unică, în echilibru cu soluții solide de tip  $Mg(Zn)O$  sau (și)  $Zn(Mg)O$ , în funcție de compoziție. În raport cu amestecul oxidic inițial, faza spinelică cuaternară formată are tendința de a se îmbogăți în  $ZnO$ .

8. Studiile întreprinse asupra unor mase reprezentând amestecuri echimolare de  $MAl_2O_4(Cr)$  și  $ZnO$ , respectiv  $ZnAl_2O_4(Cr)$  și  $MgO$ , supuse unor tratamente termice la  $t=600-1450^\circ C$  cu o durată de 3 ore, au arătat că deja la temperaturi scăzute ( $600^\circ C$ ) în sistem se desfășoară reacții propriu-zise, constând în substituția parțială a oxizilor divalenți. Se formează o fază spinelică ternară, în echilibru cu soluții solide cu oxizi divalenți.

Această interacțiune indică posibilitatea unei acțiuni corozive a sarjelor conținând cationi divalenți de rază mică asupra materialelor spinelice. Se completează astfel criteriile avute în vedere la alegerea unor asemenea materiale refractare.

9. Cercetarea comportării maselor alcătuite din  $MgO.3,5 Al_2O_3(Cr)$  și  $ZnO$ , tratate termic la  $t=600-1450^\circ C$  cu un palier de 3 ore, a arătat desfășurarea unui proces global de adiție, având ca etape: disocierea, asocierea și omogenizarea. Rezultatul final, în cazul amestecurilor cu un raport  $(Al_2O_3 + Cr_2O_3)/(MgO + ZnO) = 1$ , este o fază spinelică unică.

10. Pentru sistemul pseudobinar: spinel  $ZnO.0,9 Al_2O_3.0,1 Cr_2O_3$  - granat  $3 CaO.Cr_2O_3.3 SiO_2$ , a fost pusă în evidență abaterea de la

aditivitate a proprietăților optice, electrice și magnetice ale amestecurilor tratate termic. Dacă în cazul proprietăților electrice, acest fenomen se datorează condiționării structurii reale, cu defectele ei, de către temperatura tratamentului termic, în cazul proprietăților optice și magnetice, abaterea de la aditivitate apare, după părerea noastră, ca urmare a unei interacțiuni fizico-chimice a celor două faze de tip adsorbție. Adsorbția este favorizată de simetria identică a celor două faze cristaline, care permite o orientare reciprocă preferențială în cursul tratamentului termic.

Stabilitatea termică mai ridicată a maselor oxidice mixte față de componentele individuale le recomandă drept pigmenți pentru o paletă coloristică largă. Abaterea de la aditivitate a proprietăților electrice permite utilizarea acestor mase la realizarea unor termistori cu coeficient negativ de temperatură, cu un domeniu de funcționare depinzând de dozaj.

11. Heteromorfismul amestecurilor de spinel și granat, menționat anterior, se manifestă și în proprietățile optice și electrice conferite unor sticle ușor fuzibile, în care au fost dizolvate. Acest fapt sugerează că interacțiunea fizico-chimică între fazele cristaline amintite este suficient de intensă pentru ca, elementele de structură ereditară, sub forma unor "cvasimolecule" (complexi cinetici) să se mențină în timpul finit necesar asimilării lor în sticlă.



## B I B L I O G R A F I E

1. E.S.Savranskaya, Yu.D.Tretyaba, Vestnyk Mosk.Univ.Khim., 12, 363 (1971).
2. S.Sato, Y.Otaka, K.Mori, Pat.japonez 23 700 / 1973, in C.A., 79, 753on (1973).
3. Nakayama Kanemori, Miura Eiji, Nurishi Yukio, Hibino Taizo, J.Ceram.Soc.Japan, 88, 394 (1980).
4. T.Tsuchida, R.Furuichi, T.Ishii, Z.anorg.algem.Chem., 415, 175 (1975).
5. J.K.T.Gibbs, Termochim.acta, 15, 79 (1976).
6. S.G.Rubliov, M.L.Varlamov, Ts.M.Levitin, Labokrasoch.Mater.Tech. Primeneniyie, 1971, 27 .
7. Koumoto Kunihiro, Yanagida Hiroaki, Mitzuta Susumu, J.Amer.Ceram. Soc., 63, 17 (1980).
8. S.Shiro, R.Furuichi, T.Ishii, Bull.Fac.Eng.Hokkaido Univ., 69, 213 (1973), in Ref.Zhur.Khim., 12B, 1035 (1973).
9. O.P.Krivorucico, L.M.Pleasova, B.P.Zolotovski, S.B.Ketcik, P.A.Buianov, G.R.Kotelnikov, J.neorg.khim., 24, 2913 (1979).
10. T.Tsuchida, R.Furuichi, Z.Ishii, Letters, 1975, Ref.Zhur.Khim., 9B, 1239 (1975).
11. A.G.Chervencko, V.A.Gorbatyuk, Ukrayn.Khim.Zhur., 41, 433 (1975).
12. R.F.Cooley, J.S.Reed, J.Amer.Ceram.Soc., 55, 395 (1972).
13. O.S.Ivanov, Izvest.Akad.Nauk S.S.S.R., Metal.Otdel, 1969, 204 .
14. P.G.Patrot, M.Brunel, Acta cristallogr., A30, 47 (1974).
15. A.E.Ermakov, E.E.Iurcicov, E.P.Eluskov, V.A.Barinov, I.G.Ciukalkin, Fiz.teverd.tela, 24, 1947 (1982).
16. P.Fischer, Z.Kristallogr., 124, 275 (1967).
17. H.Dilger, Ber.Dtsch.keram.Ges., 51, 123 (1974), in Ref.Zhur.Khim., 20M, 62 (1974).
18. J.A.Köningstein, P.A.Grünberg, J.T.Hoff, J.M.Prudhomme, J.Chem.Phys., 56, 354 (1972).
19. V.Riede, H.Sobotta, Exp.Tech.Phys., in Ref.Zhur.Khim., 17B, 830 (1974).
20. H.Heubach, Pat.german 2 028 853 / 1971, in C.A., 76, 114935h (1972).
21. G.Mueller, Pat.german 2 132 788 / 1972, in C.A., 77, 10509ly (1972).
22. I.Menessy, Fr.Winter, F.Marx, Veronica Chiriac și D.Becherescu, Preprint, Univ.Timisoara, Seria Chimie, nr.3 (1983).

33. I.Menessy, Veronica Chiriac, F.Marx, Fr.Winter și D.Becherescu, în curs de publicare.
34. D.Becherescu, Veronica Chiriac, I.Drăgoi, I.Menessy și Fr.Winter, "Structura și formarea fazelor spinelice", în "Fundamente în știința silicaților", Lucrări prezentate la I-ul Colocviu Național, București, 16 aprilie 1983, p.121.
35. I.Menessy, Veronica Chiriac, Fr.Winter, F.Marx, I.Lazău și D.Becherescu, Preprint, Univ.Timișoara, Seria Chimie, nr.4 (1983).
36. I.Menessy, Fr.Winter, F.Marx, Veronica Chiriac și D.Becherescu, lucrare în curs de publicare.
37. I.Menessy, Fr.Winter, Veronica Chiriac și D.Becherescu, Materiale de construcții, 9, 208 (1979).
38. Fr.Winter, I.Menessy, Veronica Chiriac și D.Becherescu, Materiale de construcții, 11, 215 (1981).
39. Fr.Winter, I.Menessy, Veronica Chiriac, Elena Ivan și D.Becherescu, Buletinul științific și tehnic al Institutului Politehnic Timișoara, Seria Chimie, 27 (41), 5 (1982).
30. V.Cristea, Veronica Chiriac, I.Menessy și Fr.Winter, Materiale de construcții, 13, (1983).
31. C.Gh.Macarovici și D.Macarovici, "Chimia oxizilor dubli și utilizările lor", Ed.Acad.R.S.R., București, 1975, p.40.
32. R.G.Wyckoff, "Cristal structures", vol.3, Interscience Publ., New York, 1965, p.75.
33. A.N.Meni, Fiz.teverd.tela, 3, 1054 (1961).
34. W.H.Bragg, Nature, 95, 561 (1915).
35. S.Nishikawa, Proc.Tokyo Math.Phys.Soc., 8, 199 (1967).
36. L.A.Bașkirov, A.P.Palkin și N.N.Sirota, "Feritf", Izd.Innostran. Lit., Minsk, 1960, p.159-183.
37. S.Cedighian, "Ferite", Ed.Tehnică, București, 1966
38. Ya.Smit și H.Vein, "Feritf", Izd.Innostran.Lit., Moskva, 1962
39. V.Boldyrev și K.Meyer, "Festkörperchemie", VEB Deutscher Verlag für Grundstoff industrie", Leipzig, 1973, cap.17, p.321-346.
40. B.Aurian-Blăjeni, St.cerc.chim., 19, 1093-1112 (1971).
41. E.W.Gorter, Uspekhi fiz.khim., 57, 279, 435 (1955).
42. N.N.Sirota și E.F.Neceai, "Fizicheskaya khimya okislov", Izd. "Nauka", Moskva, 1971, p.179.
43. R.C.Evans, "Chimie et structure cristalline", Dunod, Paris, 1954 p.227.
44. T.F.W.Barth, E.Posnjak, Z.Kristallogr., 82, 325 (1932).
45. A.N.Meni, Fizika metallov i metallovedenyie, 9, 801 (1960).
46. E.W.Gorter, Philips.Res.Rep., 9, 321 (1954).
47. E.J.Werwey și P.W.Haayman, Physica, 3, 979 (1941).

48. J.M.Hastings și L.M.Corliss, Phys.Rev., 104, 328 (1956).
49. Yu.D.Tretiakov, "Termodinamika feritov", Izd."Khimia", Leningrad, 1967, p.52.
50. B.Ya.Suharevski, B.G.Alapin și E.I.Axelrod, J.Phys.Chem.Soc., 29, 1773 (1968).
51. B.Ya.Suharevski, B.G.Alapin și E.I.Axelrod, Zhur.fiz.khim., 43, 3113 (1969).
52. R.I.Anisćenko, E.G.Bogaceva, A.N.Meni și G.I.Ciufarov, Doklady Akad.Nauk S.S.S.R., 171, 573 (1966).
53. A.Michel, "Phénomènes magnétiques et structure", Masson, Paris, 1966, p.111
54. G.Marcu, "Chimia metalelor", Ed.Didactică și Pedagogică, București, 1979, p.27.
55. K.Yoshida și M.Tachiri, Progr.Theor.Phys., 17, 331 (1957).
56. F.C.Tompkins, "The Reactivity of Solids", Butterworth, London, 1965, p.387.
57. F.C.Romeijn, Philips.Res.Rep., 8, 304, 321 (1953).
58. L.E.Orgel, J.Chem.Phys., 23, 1004 (1955).
59. J.D.Dunitz și L.E.Orgel, J.Phys.Chem.Solids, 3, 20, 318 (1957).
60. D.S.McClure, J.Phys.Chem.Solids, 3, 311 (1957).
61. C.Drăgulescu și Em.Petrovici, "Introducere în chimia anorganică modernă", Ed."Facfa", Timișoara, 1973, p.409-434.
62. L.E.Orgel, "AnIntroduction to Transition Metal Chemistry", Methuen and Co., London, 1960, p.57-66.
63. V.Opik și M.H.L.Pryce, Proc.Roy.Soc.(London), A238, 425 (1957).
64. I.B.Goodenough și A.L.Loeb, Phys.Rev., 98, 391 (1955).
65. A.Miller, J.Appl.Phys., 30, Suppl.2, 248 (1959).
66. F.A.Kröger, "Khimia nesovergennih kristalov", Izd."Mir", Moskva, 1969, p.524-552.
67. E.J.W.Werwey și E.L.Heilmann, J.Chem.Phys., 15, 174 (1947).
68. E.J.W.Werwey, F.de Boer și J.H.van Santen, J.Chem.Phys., 16, 1091 (1948).
69. N.G.Fadeeva, M.I.Bogdanovici, A.G.Zalazinskii, V.F.Balakirev, A.N.Meni, Zhur.fiz.khim., 52, 858 (1978).
70. R.Pauthenet și L.B.Ochirol, J.Phys.Radium, 12, 249 (1951).
71. S.A.Mazen, M.A.Ahmed, B.A.Sabrah, Thermochim.Acta, 56, 229 (1982).
72. J.S.Smart, Phys.Rev., 94, 847 (1954).
73. F.G.Brockman, Phys.Rev., 77, 841 (1954).
74. C.J.Guilland, J.Phys.Radium, 12, 239 (1951).
75. G.I.Finch, A.P.B.Sinha și K.P.Sinha, Proc.Roy.Soc.(London), A242, 28, (1957).
76. W.Rogalla și H.Schmalzried, Proc.IUPAC Conference, London, 1963.

77. H.Schmalzried, Z.Phys.Chem., (N.F.), 28, 203 (1961).
78. L.Neel, Compt.rend., 230, 190 (1950).
79. H.B.Callen, S.E.Harrison și C.J.Kriessman, Phys.Rev., 103, 851 (1956).
80. E.J.W.Werwey și J.de Boer, Proc.Phys.Soc.(London), 49, 66 (1937).
81. G.H.Jonker, Physica, 20, 1118 (1954).
82. G.H.Jonker, Proc.Intern.Conf.Semiconduct.Physics, Prague, 1960 Czech.Acad.Sci., 1961, p.864.
83. A.Miller, Phys.Rev., 116, 1481 (1959).
84. H.D.Dunitz și L.E.Orgel, J.Phys.Chem.Solids, 3, 20 (1957).
85. V.I.Babuskin, G.M.Matveev și O.P.Mcedlov-Petrosian, "Termodinamica silikatov", Izd.Lit.Stroytest., Moskva, 1965, p.71-74.
86. D.Becherescu, I.Menessy, F.Winter, F.Marx și L.Meteș, Buletin științific și tehnic al Institutului Politehnic Timișoara, 16, (30), 47 (1970).
87. D.Becherescu, I.Menessy, Fr.Winter, F.Marx și R.Cipău, Keramische Zeitschrift, 21, 738 (1969).
88. I.Menessy, Fr.Winter și D.Becherescu, Buletin științific și tehnic al Institutului Politehnic Timișoara, 17 (31), 13 (1972).
89. Fr.Winter, I.Menessy și D.Becherescu, Materiale de construcții, 6, 213 (1976).
90. I.Drăgoi, Teză de doctorat, 1965.
91. J.C.Brice, "The Growth of Crystals from the Melt", North-Holland Publ.Co., Amsterdam, 1965, p.397.
92. C.Wagner, Z.Phys.Chem., B34, 309 (1936).
93. K.Hauffe, "Reakții v tverdih telah i na ih povernosti", trad.in lb.rusă, Izd.Innostran.Lit., Moskva, 1963, p.167.
94. H.Eyring, "Rate Theory in Solids", Reprint, Gordon and Breach Sci. Publ.Inc., 1967.
95. R.C.Turnbull, J.Appl.Phys., 32, 3805 (1961).
96. D.L.Fresh și J.S.Dooling, J.Phys.Chem., 70, 3198 (1966).
97. R.P.Rastogi, J.Sci.Ind.Res., 29, 177 (1970).
98. R.E.Carter, J.Chem.Phys., 34, 2010 (1961).
99. J.F.Duncan și D.J.Steward, Trans.Faraday.Soc., 63, 1031 (1967).
100. W.Komatsu, Proc.V Intern.Symp.Reactivity Solids, G.M.Schwam Ed., Elsevier Publ.Co., New York, 1965, p.182.
101. P.G.Shewmon, "Diffusion in Solids", McGraw Hill Book Co, New York, 1963, p.47.
102. F.Seitz, "The Modern Theory of Solids", McGraw Hill Book Co., New York, 1964, p.494.
103. H.G.van Bueren, "Imperfections in Crystals", North-Holland Publ.Co. Amsterdam, 1960, p.422.

104. H.Hart, R.E.Crocker, J.Amer.Chem.Soc., 82, 418 (1960).
105. J.Novak, R.Gerber, Chem.listy., 63, 395 (1969).
106. M.G.Evans, M.Polanyi, Trans.Faraday Soc., p.I, 11 (1938).
107. V.I.Babuskin și O.P.Mcedlov-Petrosian, Tezisi dokladov VII sovescenaya po experimentalnoi i technicheskoii meneraloghii i petrografii, Leningrad, 1964, p.9 .
108. A.S.Berejnoi, "Mnogokomponentnii sistemii okislov", Izd."Naukova Dumka", Kiev, 1970, p.190-196.
109. N.A.Toropov, V.P.Barzakovski și V.V.Lapin, "Diagrami sostoyania silicatnih sistem", tom 1, Izd."Nauka", Leningrad, 1969.
110. In.F.Petrov și V.P.Pirkov, "Steklo i keramika", 1972, p.28.
111. G.Hüttig, Z.angew.Chem., 49, 882 (1936).
112. P.P.Budnikov și A.M.Ginstling, "Reakții v smesah tverdykh veshchestvov", Izd.Lit.po stroitelst., Moskva, 1965, p.349-352.
113. I.Naray-Szabo, "Kristalykemia", Akademiaie kiado, Budapest, 1965 p.282.
114. E.N.Bunting, J.Res.Nat.Bur.Stand., 3, 279 (1932).
115. N.A.Toropov, "Khimia silikatov i okislov", Izd."Nauka", Leningrad, 1974, p.266.
116. R.H.Arlett, J.Amer.Chem.Soc., 45, 523 (1962).
117. K.Etsuzo, Keramischezeitschrift, 13, 617 (1961).
118. D.Becherescu, V.Cristea, F.Marx, I.Menessy și Fr.Winter, "Metode fizice în chimia silicaților", Ed.Stiințifică și enciclopedică, București, 1977, p.67-72.
119. J.von R.Th.Wilke, "Kristallzuchtung", VEB, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1973, p.692.
120. "Sovremenaya khimia koordinatsionnykh soedineniy", trad.în lb.rusă, po red. J.Lewis, R.G.Wilkins, Izd.Innostran.Lit., Moskva, 1963 p.269.
121. "Infrakrasnyie spektri neorganicheskikh stekol i kristalov", Izd."Khimia", Leningrad, 1972, p.110.
122. W.A.Weyl, "Coloured Glasses", Dawson's of Pall Mall, London, 1959, p.144.
123. C.W.Stilwell, J.physic.Chem., 30, 1441 (1926).
124. E.Thilo, J.Jander, H.Seemann și R.Sauer, Naturwissenschaften, 37, 399 (1950).
125. S.Sugano și Y.Tanabe, J.Phys.Soc.Japan, 13, 880 (1958) în C.J.Ballhausen, "Introduction to ligand field theory", McGraw Hill Book Co.Inc., 1962, p.131.
126. L.E.Orgel, Nature, 179, 1348 (1957).
127. L.I.Mirkin, "Spravochnik po roentgenostruktturnomu analizu polikristalov", Sonderstvenoe Izd.fiz.materialicheskoi lit., Moskva, 1969, p.491-555.

128. D.Becherescu, I.Menessy, Fr.Winter, G.Vinge, C.Bugarschi, S.Simon și C.Cîlțu, Materiale de construcții, 11, 101 (1981).
129. S.G.Tumanov, Steklo i keramica, Nr.9, 31 (1967).
130. V.P.Pîrkov, Steklo i keramica, Nr.6, 32 (1966).
131. D.Becherescu, R.Minges și Fr.Winter, Buletin științific și tehnic al Institutului Politehnic Timișoara, 13, 37 (1968).
132. D.Becherescu, V.Cristea și I.Menessy, Glas-Email-Ceramo-Technik, Nr.2, 47 (1971).
133. H.J.L.Trap, J.M.Stevens, Verres Refract., 25, 176 (1971).
134. "Spravochnik po proizvodstvo stekla", Izd."Nauka", Moskva, (1963), p.72.