Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова Факультет наук о материалах

Отчет по десятинедельному практикуму на тему «Получение и исследование соединений состава (Mg_{1-x}Ni_x)Al₂O₄»

> Студентов 1 курса: Игонькиной Веры Толкушкиной Ирины

Научные руководители: Вересов А.Г. Жиров А.И.

г. Москва, 2004

Содержание

Введение	Стр.3
Литературный обзор	Стр.4
Экспериментальная часть работы	
- получение исходных реагентов	Стр.6
- синтез шпинелей	Стр.7
Анализ результатов	Стр.12
Выводы	Стр.12
Список литературы	Стр.13
Приложение	Стр.14

Введение (А)

Основными целями данной работы стали приобретение основных навыков практической работы в процессе получения и исследования веществ состава

(Mg_{1-x}Ni_x)Al₂O₄ где x=0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7 со структурой шпинели и попытка выбора оптимального пути синтеза подобных веществ.

Шпинель бывает почти всех цветов, но наиболее ценятся рубиново-красные камни, окраска которых обусловлена присутствием хрома. Крупные прозрачные камни встречаются очень редко. Особенно редка звездчатая шпинель с четырехлучевой звездой. Синяя разновидность шпинели чувствительна к повышению температуры. Темно-зеленую и черную непрозрачную шпинель называют цейлонитом (по старому названию острова Шри-Ланка), однако предпочтительнее для нее название «плеонаст», что по-гречески значит «излишек», за обилие граней у кристаллов. Бурую разновидность именуют пикотитом, желтую - рубицеллом (уменьшительная форма от французского «рубин»), а розовую - баласили балэрубином (по месту находки в Афганистане).

Как самостоятельный минерал шпинель стали выделять лишь полтора столетия назад. До этого ее считали рубином (тем более что в природе они встречаются вместе).

Основные месторождения: россыпи Мьянмы (район Могока) и Шри-Ланки. Значительно реже находки в Турции, Афганистане, Бразилии, Таиланде, США, Таджикистане (на Памире).

Шпинель относится к драгоценным камням І порядка.

Интересны несколько исторических камней - драгоценностей английской королевы - «Рубин черного принца» (овальный 5-сантиметровый камень из Британской короны) и «Рубин Тимура» (361 кар) из нагрудной цепи. В результате последних исследований было определено, что эти камни не рубины, как считалось ранее, а красная шпинель.

Исторический камень (398,72 кар) из Большой императорской короны Екатерины II также долго считался рубином.

Существует несколько способов получения твердых растворов. В нашей работе использовался высокотемпературный твердофазный синтез, смеси для последующего спекания были приготовлены двумя способами: механическим измельчением компонентов и плавлениекипение в совственной кристаллизационной воде, а также их соосаждением с использованием NaHCO3. Пытаясь получить продукт различных оттенков, мы изменяли и состав исходных смесей.

Для исследования полученных образцов, отожженных при различных температурах, проводился рентгенго-фазовый анализ (РФА). В следующих главах приводится теоретическое описание некоторых аспектов синтеза и методики, выбранные нами на

3

основании теоретических данных, а также сделанные нами выводы.

Литературный обзор (Б)

Краткие сведения о структуре шпинели.

Как уже упоминалось выше, твердый раствор, получением которого мы занимались, имеет структуру шпинельного типа. Поэтому целесообразно рассмотреть решетку минерала MgAl₂O₄, называемого обычной шпинелью. Его структура представляет собой кубическую гранецентрированную плотнейшую упаковку анионов кислорода, катионы расположены в окта- и тетраэдрических пустотах, причем катионы с координационным числом 6, очевидно, располагаются в октаэдрической подрешетке и занимают 1/2 октаэдрических пустот, а с координационным числом 4 - в тетраэдрической, занятой оказывается 1/8 часть тетраэрических пустот. В «идеальной» шпинели упаковка анионов кислорода действительно кубическая, но в реальных шпинелях решетка, как правило, искажена, т.к. размеры катионов в тетраэдрической подрешетке часто превышают размеры тетраэдрических пустот идеальной структуры. Вследствие кислородные анионы сдвигаются от этих катионов в плоскости (111).

Для описания распределения двух сортов катионов по различным типам узлов в решетке вводится так называемый параметр катионного распределения. С учетом этого формулу шпинели AB_2O_4 можно записать следующим образом: $A_{1-i}B_i[A_iB_{2-i}]O_4$, где записанные в квадратных скобках катионы находятся в октаэдрическом окружении. С учетом катионного распределения можно ввести понятия нормальной (t = 0) и обращенной (t = 1) шпинелей. В качестве примеров можно привести Mn_3O_4 (гаусманит) и Fe₃O₄ (магнетит), являющиеся нормальной и обращенной шпинелями соответственно ($Mn^{2+}[Mn_2^{3+}]O_4$ и Fe³⁺[Fe²⁺Fe³⁺]O₄). Шпинели с промежуточными значениями t (tє(0, 1)) называют смешанными. Для определения параметра катионного распределения необходимо понимание того, в какой подрешетке разместился катион. В связи с этим необходимо рассмотреть некоторые аспекты теории кристаллического поля (ТКП).



Рис. 1 Структура шпинели

Расщепление d-орбиталей в кристаллическом поле. В отличие от свободного иона, у которого все пять d-орбиталей вырождены, ион, находящийся в электростатическом поле своего окружения, имеет различные по энергии d-орбитали. Рассмотрим сначала ион с одним d-электроном, октаэдрически окруженный анионами кислорода, которые в рамках ТКП считаются точечными зарядами. Несложно заметить, что ветви d_z^2 и $d_x^2-y^2$ -орбиталей направлены к анионам окружения, лежащим на оси z и в плоскости xy соответственно. Т.о. нахождение d-электрона на этих орбиталях невыгодно, т.к. приводит к кулоновскому отталкиванию и, следовательно, повышению энергии системы. Исходя из того, что d_z^2 -орбиталей в виде линейной комбинации $d_z^2-x^2$ и $d_z^2-y^2$ -орбиталей, нетрудно показать и то, что обе эти орбитали одинаково невыгодны. Ветви других d-орбиталей (d_{xy} , d_w и d_{xz}) находятся между отрицательными зарядами и являются энергитически более выгодными для электрона.

Если рассмотреть тот же ион в тетраэдрическом окружении, видно, что 3 d-орбитали, которые были выгодны в октаэдрическом поле, являются невыгодными в тетраэдрическом; выгодными становятся орбитали d_z^2 и $d_x^2-_y^2$. Исходя из этих положений можно построить диаграмму расщепления d-орбиталей в кристаллическом поле. На этой диаграмме символами e, e_g, t₂, t_{2g} обозначены расщепленные орбитали, Δ_t и Δ_o — разницы энергий расщепленных уровней.



Рис.2 Диаграмма расщепления d-орбиталей в кристаллическом поле

Следует отметить, что уровень t₂ выше уровня нерасщепленных орбиталей на $2/5\Delta_t$, а t_{2g} на $2/5\Delta_o$, ниже начального уровня. Сравнивая Δ_t и Δ_o можно показать, что Δ_t =4/9 Δ_o (для одного и того же катиона в окружении одних и тех же анионов).

Применим теперь все вышесказанное о d¹-конфигурации для определения расположения электронов на d-орбиталях ионов d² – d¹⁰, расположенных в октаэдрах (рассуждения для тетраэдрического поля совершенно аналогичны). Очевидно, что второй и третий d-электроны в соответствии с правилом Хунда однозначно займут две свободные t_{2g} -орбитали. Т.о. ион с конфигурацией d³, помещенный в октаэдрическое поле, будет иметь конфигурацию t_{2g}^3 . Четвертый электрон может занять как t_{2g} , так и e_g -орбитали. Все будет зависеть от соотношения энергии спаривания электрона (Р) для данного иона и Δ_0 - В слабом поле (Р< Δ_0) электроны будут располагаться так же, как и в свободном ионе, образовывая

высокоспиновую конфигурацию; усиление поля до того момента, когда $P < \Delta_0$, приведет к образованию низкоспиновых систем. Уровень спиновой мультиплетности т.о. зависит от силы поля и от самого иона. К примеру, гексааквакомплекс Fe^{2+} (конфигурация d^6) высокоспиновый - $t_{2g}^4 e_g^2$, а гексацианокомплекс того же катиона низкоспиновый - t_{2g}^6 .

Каждый d-электрон катиона в кристаллическом поле характеризуется энергией взаимодействия с этим полем. Общая энергия взаимодействия катиона с электростатическим полем будет складываться из соответствующих энергий каждого d-электрона. Возможны случаи, когда катион имеет одинаковые энергии взаимодействия с тетра- и октаэдрическим окружением. Исходя из предыдущих утверждений, можно сказать, что это происходит при конфигурациях d°($t_{2g}^{\circ} e_{g}^{\circ} - e^{\circ}t_{2}^{\circ}$), высокоспиновая d⁵($t_{2g}^{3}e_{g}^{2} - e^{2}t_{2}^{3}$) и d($t_{2g}^{6}e_{g}^{4} - e^{4}t_{2}^{6}$). Несложно убедиться, что в этих трех случаях энергия взаимодействия с обоими видами окружений одинакова. Для удобства вводят так называемую энергию предпочтения к октаузлам, которая равна разности энергий в тетра- и октаэдрическом окружении. Для трех вышеупомянутых случаев энергия предпочтения катиона к октаузлу равна нулю. В общем случае это не так.

Возвращаясь к параметру катионного распределения, можно сказать, что он тесно связан с энергией предпочтения катионов к определенному типу узлов кристаллической решетки. Кроме энергии препочтения t зависит от температуры (с повышением температуры происходит разупорядочивание), а также от соотношения между количествами ионов. Возможен случай, когда энергии препочтения к октаэдрическим пустотам разных сортов катионов в шпинели равны между собой (это происходит, в первую очередь, когда обе энергии равны нулю). В этой ситуации образуются беспорядочные шпинели, в которых катионы распределены случайно.

Экспериментальная часть работы (В) Получение исходных реагентов

Получение исходных реагентов проводили методом перекристаллизации из насыщенного раствора. Необходимо было подобрать оптимальные условия для максимального выхода продукта. Поскольку растворимость большинства солей возрастает с увеличением температуры, ясно, что раствор должен иметь как можно большую температуру. Однако уже при 80°C вода в значительной мере выкипает из раствора, следовательно, изначально она в любом случае должна быть в избытке.

Мы воспользовались следующими данными:

6

Таблица $I(\Gamma)$.Растворимость $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2$ и $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2$ при различной

соединение	t, °C	0, %
(NH ₄) ₂ Ni(SO ₄) ₂	10	3,85
(NH ₄) ₂ Ni(SO ₄) ₂	70	16,66
$(NH_4)_2Mg(SO_4)_2$	10	12,75
$(NH_4)_2Mg(SO_4)_2$	80	32,58

температуре

Расчеты:

1) при 70°С в 100 г р-ра содержится 16,66 г (NH₄)₂Ni(SO₄)₂, v=0,058 моль

v (NH₄)₂SO₄=v NiSO₄·7H₂O=0,058 моль

т (NH₄)₂SO₄= 0,058 моль·132 г/моль=7,662 г

т NiSO4·7H2O= 0,058 моль·281 г/моль=16,298 г

т H2O=100 г-7,662 г-16,298 г=76,04 г

в p-pe после охлаждения остаётся 3,85 г (NH₄)₂Ni(SO₄)₂, поэтому в осадок выпадают

(16,66-3,85)r=12,81 r (NH₄)₂Ni(SO₄)₂

2) при 80°С в 100 г р-ра содержится 32,58 г (NH₄)₂Mg(SO₄)₂, v=0,129 моль

v (NH₄)₂SO₄=v MgSO₄·7H₂O=0,129 моль

т (NH4)2SO4= 0,129 моль ·132 г/моль=17,066 г

т MgSO4·7H2O= 0,129 моль·246 г/моль=31,804 г

т H2O=100 г-17,066 г-31,804 г=51,13 г

в p-ре после охлаждения остаётся 12,75 г (NH₄)₂Mg(SO₄)₂, поэтому в осадок выпадают (32,58-12,75) г=19,83 г (NH₄)₂Mg(SO₄)₂

Использовали готовые алюмоаммонийные квасцы.

Синтез шпинелей

1. Метод соосаждения

Необходимые количества алюмоаммонийных квасцов, шенитов магния и никеля, и гидрокарбоната натрия были взвешены и тщательно растерты в фарфоровой ступке. В стеклянную банку налили 500 мл дистиллированной воды и поставили нагреваться. Когда вода закипела, банку поставили на магнитную мешалку с нагреванием. В кипящую воду постепенно всыпали приготовленную смесь; после каждого ссыпания раствор сильно вспенивался с выделением газа. Реакционная смесь перемешивалась после добавления порошка еще в течение одной минуты. После этого полученную взвесь зеленовато-голубого цвета поставили охлаждаться и отстаиваться. Когда она отстоялась, слили верхний слой раствора и долили дистиллированной воды. Промывание осадка было проделано несколько раз. После каждого промывания делались пробы на сульфат-анион: верхний слой раствора сливался в пробирку, в нее доливался раствор нитрата бария. Выпадал белый осадок, который затем промывался соляной кислотой. В случае присутствия в растворе сульфат-анионов осадок не растворялся.

После того как смесь была промыта, полученную желеобразную массу сушили, а затем прокаливали на газовой горелке. В двух случаях из трех образовывался синий порошок.

После прокаливания образцы ставили на отжиг в муфельную печь сначала при 900°С, а затем при 1200°С.

Вышеописанным методом были получены соединения $(Mg_{0,7}Ni_{0,3})Al_2O_4$, $(Mg_{0,6}Ni_{0,4})Al_2O_4$, $(Mg_{0,5}Ni_{0,5})Al_2O_4$, $(Mg_{0,4}Ni_{0,6})Al_2O_4$, $(Mg_{0,3}Ni_{0,7})Al_2O_4$.

Уравнения реакций.

 $Al_{2}(SO_{4})_{3} + 6NaHCO_{3} = 2Al(OH)_{3} + 3Na_{2}SO_{4} + 6CO_{2}$ $MgSO_{4} + 2NaHCO_{3} = Mg(OH)_{2} + Na_{2}SO_{4} + CO_{2}$ $NiSO_{4} + 2NaHCO_{3} = Ni(OH)_{2} + Na_{2}SO_{4} + 2CO_{2}$

Расчеты:

1. $(Mg_{0,7}Ni_{0,3})Al_2O_4=7MgO\cdot3NiO\cdot10Al_2O_3 m=0,75\Gamma$ $v_1=0,0005$ моль $v MgO=v Mg(OH)_2=v (NH_4)_2Mg(SO_4)_2=7\cdotv_1=0,0035$ моль $m (NH_4)_2Mg(SO_4)_2=0,0035$ моль·252 г/моль=0,882 г $v NiO=v Ni(OH)_2=v (NH_4)_2Ni(SO_4)_2=3\cdotv_1=0,0015$ моль $m (NH_4)_2Ni(SO_4)_2=0,0015$ моль·287 г/моль=0,4305 г $'/_2v Al_2O_3=v Al(OH)_3=v (NH_4)Al(SO_4)_2=20\cdotv_1=0,01$ моль $m (NH_4)Al(SO_4)_2=0,01$ моль·237г/моль=2,37 г $MgSO_4+2NaHCO_3\rightarrow Mg(OH)_2\downarrow+Na_2SO_4+2CO_2\uparrow$ $NiSO_4+2NaHCO_3\rightarrow Ni(OH)_2\downarrow+Na_2SO_4+2CO_2\uparrow$ $VaHCO_3=2v Mg(OH)_2+2v Ni(OH)_3\downarrow+^3/_2 Na_2SO_4+3CO_2\uparrow$ $v NaHCO_3=0,04$ моль·84 г/моль=3,36 г $m NaHCO_3=m_1 NaHCO_3+0,1\cdotm_1 NaHCO_3=3,696$ г

2. (Mg_{0,6}Ni_{0,4})Al₂O₄=3MgO·2NiO·5Al₂O₃ m=0,75г

v₂=0,001 моль

v MgO=v Mg(OH)₂=v (NH₄)₂Mg(SO₄)₂=3·v₂=0,003 моль m (NH₄)₂Mg(SO₄)₂=0,003 моль·252 г/моль=0,756 г v NiO=v Ni(OH)₂=v (NH₄)₂Ni(SO₄)₂=2·v₂=0,002 моль m (NH₄)₂Ni(SO₄)₂=0,002 моль·287 г/моль=0,574 г ¹/₂v Al₂O₃=v Al(OH)₃=v (NH₄)Al(SO₄)₂=10·v₂=0,01 моль m (NH₄)Al(SO₄)₂= 0,01 моль·237г/моль=2,37 г v NaHCO₃=2v Mg(OH)₂+2v Ni(OH)₂+3v Al(OH)₃=0,04 моль m₂ NaHCO₃=0,04 моль·84 г/моль=3,36 г m NaHCO₃= m₂ NaHCO₃+0,1·m₂ NaHCO₃=3,696 г

3. (Mg_{0,5}Ni_{0,5})Al₂O₄=MgO·NiO·2 Al₂O₃ m=0,75г v₃=0,002 моль v MgO=v Mg(OH)₂=v (NH₄)₂Mg(SO₄)₂=v₃=0,002 моль m (NH₄)₂Mg(SO₄)₂=0,002 моль·252 г/моль=0,504 г v NiO=v Ni(OH)₂=v (NH₄)₂Ni(SO₄)₂=v₃=0,002 моль m (NH₄)₂Ni(SO₄)₂=0,002 моль·287 г/моль=0,574 г ¹/₂v Al₂O₃=v Al(OH)₃=v (NH₄)Al(SO₄)₂=4·v₃=0,008 моль m (NH₄)Al(SO₄)₂= 0,008 моль·237г/моль=1,896 г v NaHCO₃=2v Mg(OH)₂+2v Ni(OH)₂+3v Al(OH)₃=0,032 моль m₃ NaHCO₃=0,032 моль·84 г/моль=2,688 г m NaHCO₃= m₃ NaHCO₃+0,1·m₃ NaHCO₃=2,9568 г

```
4. (Mg_{0,4}Ni_{0,6})Al_2O_4=2MgO\cdot 3NiO\cdot 5Al_2O_3 m=0,75r

v_4=0,0007 моль

v MgO=v Mg(OH)_2=v (NH_4)_2Mg(SO_4)_2=2\cdot v_4=0,0014 моль

m (NH_4)_2Mg(SO_4)_2=0,0014 моль·252 г/моль=0,3528 г

v NiO=v Ni(OH)_2=v (NH_4)_2Ni(SO_4)_2=3\cdot v_4=0,0021 моль

m (NH_4)_2Ni(SO_4)_2=0,0021 моль·287 г/моль=0,6027 г

l_{2v} Al_2O_3=v Al(OH)_3=v (NH_4)Al(SO_4)_2=10\cdot v_4=0,007 моль

m (NH_4)Al(SO_4)_2=0,007 моль·237г/моль=1,659 г

v NaHCO_3=2v Mg(OH)_2+2v Ni(OH)_2+3v Al(OH)_3=0,028 моль

m_4 NaHCO_3=0,028 моль·84 г/моль=2,352 г

m NaHCO_3=m_4 NaHCO_3+0,1\cdot m_4 NaHCO_3=2,5872 г
```

5. $(Mg_{0,3}Ni_{0,7})Al_2O_4=3MgO\cdot7NiO\cdot10Al_2O_3 m=0,75\Gamma$ $v_5=0,0005$ моль $v MgO=v Mg(OH)_2=v (NH_4)_2Mg(SO_4)_2=3\cdot v_5=0,0015$ моль $m (NH_4)_2Mg(SO_4)_2=0,0015$ моль·252 г/моль=0,378 г $v NiO=v Ni(OH)_2=v (NH_4)_2Ni(SO_4)_2=7\cdot v_5=0,0035$ моль $m (NH_4)_2Ni(SO_4)_2=0,0035$ моль·287 г/моль=1,0045 г $l'_{2}v Al_2O_3=v Al(OH)_3=v (NH_4)Al(SO_4)_2=20\cdot v_5=0,01$ моль $m (NH_4)Al(SO_4)_2=0,01$ моль·237г/моль=2,37 г $v NaHCO_3=2v Mg(OH)_2+2v Ni(OH)_2+3v Al(OH)_3=0,04$ моль $m_5 NaHCO_3=0,04$ моль·84 г/моль=3,36 г $m NaHCO_3=m_5 NaHCO_3+0,1\cdot m_5 NaHCO_3=3,696$ г

2. Твердофазный синтез

Необходимые количества алюмоаммонийных квасцов и шенитов магния и никеля были взвешены и растерты в фарфоровой ступке. Смесь поместили в фарфоровый тигель и поставили прокаливаться на газовой горелке в вытяжном шкафу. Порошок в тигле стал оплавляться с краев, далее вещество расплавилось и потемнело (смесь расплавилась в своей кристаллизационной воде), началось бурное выделение газов. Процесс продолжали до прекращения выделения газов (определялось с помощью индикаторной бумаги).

Образец охладили до комнатной температуры; он был растерт в фарфоровой ступке. В некоторых случаях порошок ставили прокаливаться на газовую горелку повторно. После вышеописанных действий смесь пересыпали в огнеупорный тигель и ставили прокаливаться на воздуходувную горелку. Выделялся газ. В процессе прокаливания смесь перемешивалась асбестовой палочкой.

После низкотемпературной обработки образцы ставили на отжиг в печь сначала при температуре 900°С, а затем (некоторые образцы) при температуре 1200°С.

Этим методом были получены вещества состава (Mg_{0,5}Ni_{0,5})Al₂O₄, (Mg_{0,7}Ni_{0,3})Al₂O₄.

Уравнения реакций протекающих процессов: Mg(OH)₂ = MgO+H₂O 2Al(OH)₃ = Al₂O₃ + 3H₂O Ni(OH)₂ = NiO + H₂O (1-x)MgO + xNiO +Al₂O₃ = (Mg_{1-x}Ni_x)Al₂O₄ *Pacчеты:* 1. (Mg_{0,5}Ni_{0,5})Al₂O₄=MgO·NiO·2 Al₂O₃ m=0,375г v₆=0,001 моль $v MgO=v Mg(OH)_2=v (NH_4)_2Mg(SO_4)_2=v_6=0,001$ моль m (NH_4)_2Mg(SO_4)_2=0,001 моль·252 г/моль=0,252 г v NiO=v Ni(OH)_2=v (NH_4)_2Ni(SO_4)_2=v_6=0,001 моль m (NH_4)_2Ni(SO_4)_2=0,001 моль·287 г/моль=0,287 г '/_2v Al_2O_3=v Al(OH)_3=v (NH_4)Al(SO_4)_2=4·v_6=0,004 моль m (NH_4)Al(SO_4)_2= 0,004 моль·237г/моль=0,948 г 2. (Mg_{0,7}Ni_{0,3})Al_2O_4=7MgO·3NiO·10Al_2O_3 m=0,375г v_7=0,00025 моль v MgO=v Mg(OH)_2=v (NH_4)_2Mg(SO_4)_2=7·v_7=0,00175 моль m (NH_4)_2Mg(SO_4)_2=0,00175 моль·252 г/моль=0,441 г v NiO=v Ni(OH)_2=v (NH_4)_2Ni(SO_4)_2=3·v_7=0,00075 моль m (NH_4)_2Ni(SO_4)_2=0,00075 моль·287 г/моль=0,21525 г '/_2v Al_2O_3=v Al(OH)_3=v (NH_4)Al(SO_4)_2=20·v_7=0,005 моль

m (NH₄)Al(SO₄)₂= 0,005 моль·237г/моль=1,185 г

Анализ результатов

Нами было синтезировано 5 различных соединений, причем некоторые были получены двумя способами. Однако, к сожалению, не все образцы оказались однофазными.

Образец состава (Mg_{0,5}Ni_{0,5})Al₂O₄, полученный твердофазным синтезом, был охарактеризован с помощью РФА (см. **Приложение**). На рентгенограмме присутствует фаза шпинели и фаза NiO. Таким образом, полученная шпинель имеет состав (Mg_{0,7}Ni_{0,3})Al₂O₄. Присутствие NiO можно объяснить плохой кристаллизацией веществ в процессе синтеза.

Цвет соединений системы меняется от светло-зеленого ($Mg_{0,7}Ni_{0,3}Al_2O_4$) до темно-синего ($Mg_{0,3}Ni_{0,7}Al_2O_4$). Синюю окраску соединений можно объяснить тем, что Ni занимает октаэдрические позиции. Зеленую окраску – тем, что Ni занимает часть тетраэдрических и часть октаэдрических позиций. В октаэдрической позиции Ni²⁺ окрашены в синий цвет, в тетраэдрической – желтый. При наложении желтого цвета на синий получается зеленый цвет. Чем больше содержание в шпинели Ni²⁺, тем интенсивнее синяя окраска.

К сожалению, выход продукта, полученного соосаждением, оказался очень низким и составил в среднем около 20%. При получении другим методом выход достигал 80-90%.

Выводы

1. Были получены образцы состава для X = 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7.

2. Один из полученных образцов был охарактеризован методами РФА.

3. Лучше всего спекаются смеси, полученные соосаждением с использованием растворов.

Они начинают активно закристаллизовываться уже при 800°С.

4. Смеси, полученные механическим перетиранием, спекаются значительно хуже остальных. Это наглядно демонстрирует разницу в дисперсности смесей для спекания, полученных разными методами.

В данной работе многие вопросы остались открытыми. Следует подчеркнуть, что подобного рода системы изучены далеко не полностью. Решение многих задач, связанных с кристаллической структурой подобного рода систем носит, в первую очередь, фундаментальный характер.

12

Список литературы

(А) А.К.Бурцев, Т.В.Гуськова «Драгоценные камни», Москва, Примат, 1992

(Б)1.Основы физической химии под ред. Ю.Д.Третьякова, том 1, Москва, «Академия», 2004

2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон Современная неорганическая химия (т.3) Москва, Мир, 1969

(В) Практикум по неорганической химии (под руководством В.П.Зломанова), из-во МГУ, 1994

(Г) Справочник химика. (Том 3, 5.) Москва, «Химия», Ленинград, 1965.

Приложение

```
Peak File : H:\USERS\Ryumin_M\ot Mikhail\student2004\Nk3.pft
File title :
Wavelength : 1.540598
Number of accepted peaks : 4
2Theta window : 0.050
2Theta zeropoint : 0.0000 ( fixed )
Symmetry : Cubic F
Initial cell parameters :
Cell_A : 8.0726
Refined cell parameters :
Cell A : 8.0733(23)
Cell_Volume: 526.2(3)
Number of single indexed lines : 4
Number of unindexed lines
                        : 0
Final 2Theta window : 0.0300
 Ν
    2Th[obs]
               H K L 2Th[calc] obs-calc Int. d[obs] d[calc]
                1 1
  1
     19.027
                       1
                            19.025
                                    0.0023 18.6
                                                    4.6606
                                                              4.6611
                2 2 0
                                              19.0 2.8563
                                                              2.8543
      31.291
                            31.313 -0.0218
  2
  3
      36.891
                3 1 1
                            36.897 -0.0057 100.0 2.4346
                                                              2.4342
              4 0 0
      44.891
                            44.872
                                     0.0185 72.9 2.0175
                                                              2.0183
  4
Average delta(2Theta) = 0.012
                               Npossible / Nobs = 6 / 4 = 1.50
Maximum delta(2Theta) = 0.022 ( peak 2 ) = 1.8 * average
Figure of Merit F( 4 ) = 55.2 = ( Nobs/Nposs ) / delta(2Th,avg)
Durbin-Watson serial correlation = 1.543 (not significant)
Sqrt[ sum( w * delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 0.00015217
```