

*Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова*

Факультет наук о материалах

Отчет по десятидневному практикуму

**Синтез и свойства систем
 $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}$, $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$,
 $\text{ZnAl}_{(2-2x)}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$**

Работу выполнили студенты 1 курса:

Дзубан Александр

Лебедев Дмитрий

Научные руководители:

Коренев Ю.М.

Жиров А.И.

Москва 2007

Содержание

<i>Цели работы</i>	3
<i>Литературный обзор</i>	4
1). Шпинель	4
2). Система ZnO-NiO	5
<i>Синтез</i>	7
Синтез исходных веществ	7
<i>Синтез цинкового шенита</i>	7
<i>Синтез никелевого шенита</i>	8
<i>Синтез хромоаммонийных квасцов</i>	8
Синтез целевых продуктов	9
<i>Твердофазный синтез</i>	9
<i>Гидрокарбонатное соосаждение</i>	10
<i>Соосаждение оксалатов</i>	12
<i>Анализ полученных результатов</i>	14
1. Никельсодержащие составы	14
2. Хромсодержащие составы	15
3. Система ZnO - NiO	18
<i>Выводы</i>	20
<i>Список использованной литературы</i>	21

Цели работы

Целью нашей работы было получение и исследование свойств систем твёрдых растворов $Zn_{(1-x)}Ni_xO$, $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$ и $ZnAl_{(2-2x)}Cr_{2x}O_4$, сравнение методов получения целевых продуктов – твердофазного и соосаждения гидрокарбонатов, получение основных навыков лабораторной работы. Соединения составов $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$ и $ZnAl_{(2-2x)}Cr_{2x}O_4$ имеют структуру шпинели. Наличие в них катиона Ni^{2+} должно придать голубой оттенок, зависящий от мольной доли оксида никеля в твердом растворе, а наличие катиона Cr^{3+} – розовый оттенок.

Синтез данных соединений проводился тремя способами: непосредственно из механической смеси цинк- и никель аммонийных шенитов и алюмоаммонийных (хромоаммонийных) квасцов (прокаливанием на воздухе с растворением в кристаллизационной воде); совместным осаждением нерастворимых соединений цинка, никеля, алюминия и хрома гидрокарбонатом натрия; совместным осаждением нерастворимых соединений цинка и никеля оксалатом аммония.

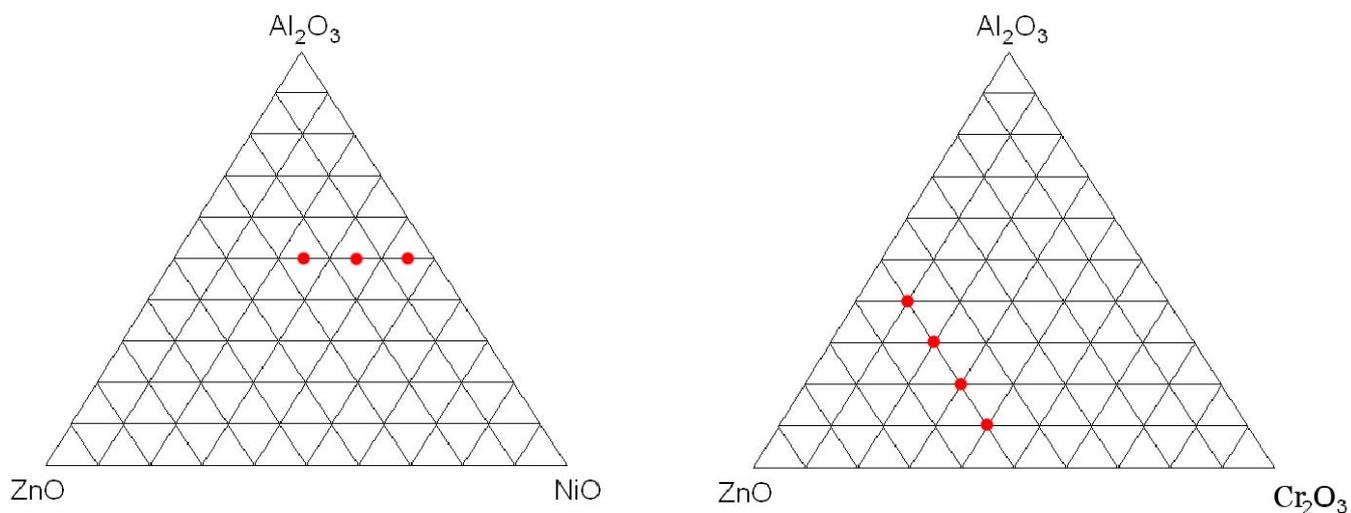


Рис.1. Концентрационные треугольники систем $ZnO-NiO-Al_2O_3$, $ZnO-Al_2O_3-Cr_2O_3$. Точками обозначены исследованные составы.

Литературный обзор

1). Шпинель

Термин «шпинельная структура» происходит от названия минерала $MgAl_2O_4$, который кристаллизуется в кубической системе. Шпинели – группа минералов класса сложных окислов с общей формулой AB_2O_4 или $A(A,B)O_4$, где $A - Mg^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$; а $B - Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Ti^{4+}, V^{3+}$. Шпинели представляют собой систему твёрдых растворов с широко развитым изоморфизмом катионов А и В. В зависимости от преобладания катиона В различают: алюмошпинели (шпинель $MgAl_2O_4$, герцинит $FeAl_2O_4$, галаксит $(Mn,Fe)Al_2O_4$), ферришпинели (магнетит, якобит $MnFe_2O_4$, франклинит $ZnFe_2O_4$, треворит), хромшпинели, титаношпинели (ульвешпинель, магнезиальный аналог ульвешпинели $MgTiO_4$ и др.) и ванадиошпинели (кульсонит FeV_2O_4).

Элементарная ячейка шпинели содержит восемь «молекул» AB_2O_4 . Относительно большие ионы кислорода образуют гранецентрированную кубическую решетку. В такой плотно упакованной кубической структуре существуют два вида пустот (мест): тетраэдрические и октаэдрические, окружение которых состоит из четырех и шести ионов кислорода соответственно. В элементарной ячейке структуры шпинели 32 аниона кислорода образуют плотнейшую кубическую упаковку с 64 тетраэдрическими пустотами (катионами занято 8) и 32 октаэдрическими (катионами занято 16). По характеру распределения катионов в занятых тетраэдрических и октаэдрических позициях структуры выделяют: нормальные (8 тетраэдров занято катионами A^{2+} , 16 октаэдров - катионами B^{3+}), обращенные (8 тетраэдров занято B^{3+} , 16 октаэдров - 8 B^{3+} и 8 A^{2+}) и промежуточные шпинели. Внедрение ионов в идеальную кислородную решетку приводит к ее изменениям: тетраэдр увеличивается, но остается правильным, а октаэдр уменьшается с небольшими искажениями.

Для всех шпинелей характерны высокая твердость (5-8 по минералогической шкале), химическая и термическая устойчивость. Плотность, отражательная способность, твердость, параметр элементарной ячейки, магнитные и электрические свойства существенно зависят от состава и характера распределения катионов и заметно колеблются в пределах каждой группы.

Для шпинелей характерны высокотемпературные условия образования; к выветриванию они устойчивы, сохраняются в россыпях. В природе часто встречаются в виде аксессуарных минералов (входят в состав горных пород в количествах менее 1% по массе). Многие ми-

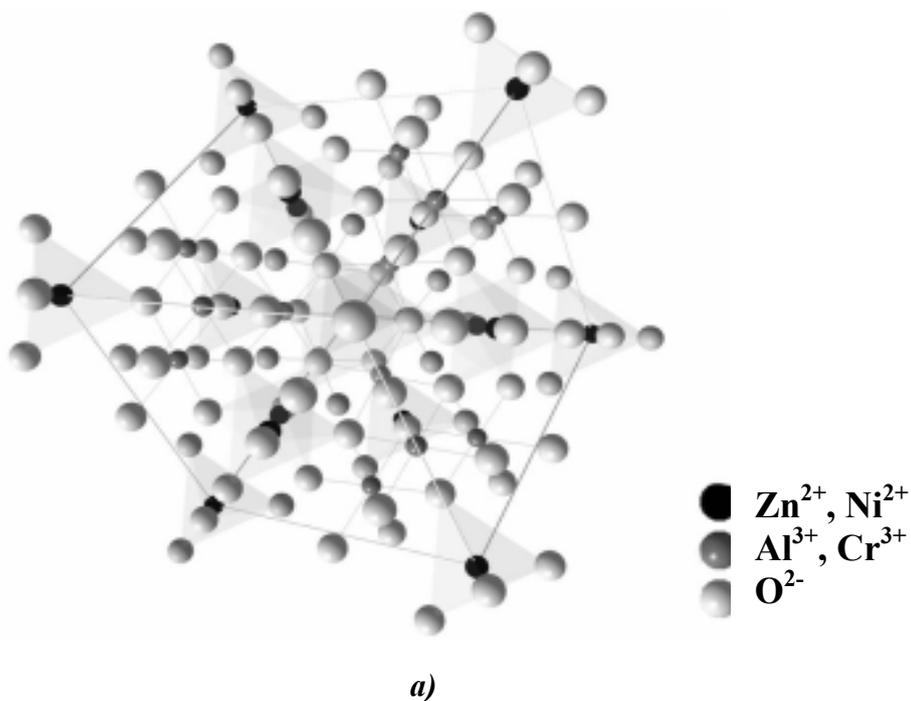
нералы применяют в качестве катализаторов химико-технологических процессов (например в синтезе этиленоксида), в производстве керамики, огнеупоров, термостойких красок.

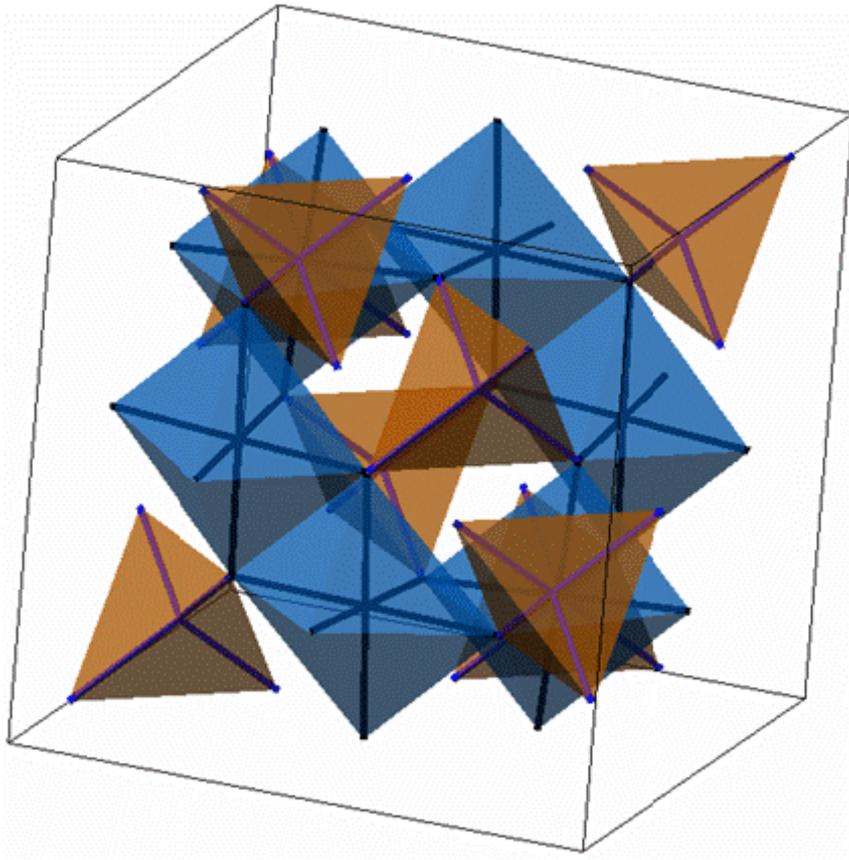
Известно большое число синтетических шпинелей в которых кроме катионов, характерных для природных минералов, могут содержаться ионы Ca, Li, Cd, Cu, W, Ga, Ge, Ag, Sb, Nb, In. Как разновидность ферритов эти шпинели лежат в основе разнообразных магнитных материалов и диэлектриков, используемых для изготовления элементов запоминающих устройств ЭВМ

2). Система ZnO-NiO

Система имеет существенное значение для технологии катализаторов и люминофоров.

Её компоненты имеют различную кристаллическую структуру: NiO – кубическая, ZnO – гексагональная.





б) Рис.1 Структура шпинели.

Синтез

Синтез веществ делится на 4 основных стадии:

1. Синтез исходных веществ – шенитов никеля и цинка, хромоаммонийных квасцов
2. Синтез шпинелей твердофазным методом - $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$, где x : 0,1; 0,3; 0,5 и $ZnAl_{(2-2x)}Cr_{2x}O_4$, где x : 0,2; 0,4; 0,6.
3. Синтез шпинелей таких же составов методом карбонатного осаждения (+ состав $ZnAl_{0,4}Cr_{1,6}O_4$)
4. Синтез соединений состава $Zn_{(1-x)}Ni_xO$, где x : 0,3; 0,7.

Синтез исходных веществ

Исходными веществами были выбраны никелевый и цинковый шениты, алюмо- и хромо-аммонийные квасцы (кристаллогидраты двойных сульфатов, одним из катионов является ион аммония). Преимущества данных соединений:

1. Стойкость - могут храниться длительное время без изменения состава, в нашем случае в течение двух с половиной месяцев
2. Простота получения – шениты цинка и никеля были получены во время первого (не вводного) практического занятия из доступных сульфатов цинка, никеля и аммония.
3. Соли аммония разлагаются при нагревании (достаточно температуры пламени воздушной горелки) с образованием газообразных продуктов, т.е. возможно получение оксидов из исходных веществ прямым прокаливанием.

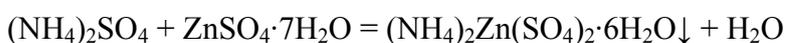
Синтез цинкового шенита

В соответствии с расчетами для получения 50 грамм шенита, было взято

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ - 35,94г $v(H_2O)$ - 36мл

$(NH_4)_2SO_4$ - 16,61 г $v(H_2O)$ - 25мл

Взаимодействие протекает по реакции:



Проведение синтеза:

Навешиваем исходные вещества. Нагреваем дистиллированную воду, всыпаем сульфаты цинка и аммония и сливаем полученные насыщенные растворы. Наблюдается выпадение белых кристаллов. Охлаждаем до комнатной температуры, фильтруем на стеклянном фильтре, оставляем до следующего занятия до полного высыхания.

Масса получившегося шенита – 46,67

Выход – 93%

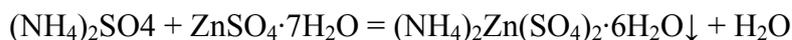
Синтез никелевого шенита

В соответствии с расчетами для получения 50 грамм шенита, было взято

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 35,67 г $v(\text{H}_2\text{O})$ - 36мл

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - 16,7г $v(\text{H}_2\text{O})$ - 25мл

Взаимодействие протекает по реакции:



Проведение синтеза:

Навешиваем исходные вещества. Нагреваем дистиллированную воду, всыпаем сульфаты никеля и аммония и сливаем полученные насыщенные растворы. Наблюдается выпадение светло-зелёных кристаллов. Охлаждаем до комнатной температуры, фильтруем на стеклянном фильтре, оставляем до следующего занятия я до полного высыхания.

Масса получившегося шенита – 47,5г

Выход – 95%

Синтез хромоаммонийных квасцов

В соответствии с расчетами для получения 12 грамм квасцов, было взято

$m(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - 3,3 г $v(\text{H}_2\text{O})$ - 9мл

$v(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ – 4 мл

$v(\text{H}_2\text{SO}_4)_{40\%}$ - 15мл

Взаимодействие протекает по реакции:



Проведение синтеза:

Под тягой, к теплому раствору разбавленной серной кислоты при постоянном перемешивании добавляем перетертый порошок дихромата аммония. Полученный раствор ставим в баню с холодной водой и по каплям вносим рассчитанное количество спирта. Наблюдается выделение газа и изменение цвета раствора с красного на тёмно-фиолетовый. Выпадают кристаллы хромоаммонийных квасцов, фильтруем на стеклянном фильтре, оставляем до следующего занятия я до полного высыхания.

Масса получившегося шенита – 7,5

Выход 62,5%

Алюмоаммонийные квасцы были взяты из запасов практикума.

Синтез целевых продуктов.

Синтез проводился тремя основными методами

1. Из твердой фазы
2. Осаждением карбонатами
3. Осаждением оксалатами

Твердофазный синтез

Были навешены образцы составов:

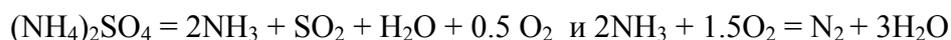
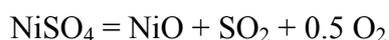


Состав, x:	0,1	0,3	0,5
m(Zn)	1,98	1,55	1,11
m(Ni)	0,22	0,65	1,10
m(Al)	4,96	5,00	5,03

Состав, x:	0,2	0,4	0,6	0,8
m(Zn)	2.08	1,97	1,88	1.79
m(Al)	3.75	2.67	1,70	0.81
m(Cr)	0.99	1.88	2.69	3.42

Расчет навесок выполнялся на 1 грамм конечного вещества

После навешивания 6 составов (состав, $x=0,8$ был сделан с помощью метода соосаждения карбонатов, в таблице приведен лишь расчет) были перетерты и прокалены на газовой горелке. При первом прокаливании наблюдалось плавление солей в кристаллизационной воде и ее упаривание. Составы перетирались и прокаливались до полного прекращения выделения газов. Обычно хватало 3 повторений. После этого составы прокаливались на воздуходувной горелке, для разложения солей. При этом происходило выделение едких газов, поэтому все процессы проводились под тягой:



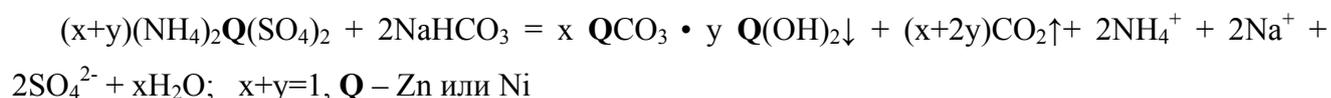
После полного прекращения выделения газов составы были поставлены в печь, сначала на 900 потом на 1200. После 1-го отжига вещества были взвешены, и часть была отсыпана. Массы соответственно:

Состав, x :	0,1	0,3	0,5
$m(\text{Zn}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4)$, г	0,92	0,95	0,93
Выход, %	92	95	93

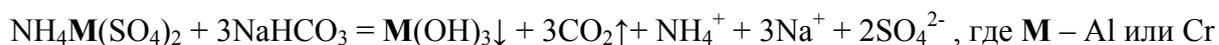
Состав, x :	0,2	0,4	0,6
$m(\text{ZnAl}_{(2-2x)}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4)$, г	0,84	0,73	0,68
Выход, %	84	73	68

Гидрокарбонатное соосаждение

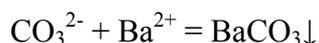
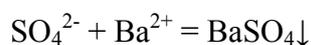
В соответствии с расчетами (см. пункт «Твердофазный синтез») были сделаны 7 навесок шенитов и квасцов. В соответствии с уравнениями реакций к каждой навеске было добавлено рассчитанное количество грамм гидрокарбоната натрия, взятого с 10% избытком:



В ходе этой реакции может выпасть либо карбонат металла, либо гидроксид. Это зависит от условия проведения реакции, в наших условиях, скорее всего, выпадает смесь этих веществ (x – карбоната и y - гидроксида). Но, т.к. и карбонат, и гидроксид как никеля, так и цинка при нагревании разлагаются до оксидов, нас не интересует их соотношение между собой в осадке, т.к. после осаждения проводилось прокаливание на горелке.



В стакан с горячей дистиллированной водой (приблизительно 800-1000 мл), стоящий на магнитной мешалке, вносим (быстро, но маленькими порциями) навески. При этом наблюдается как бы вскипание раствора – выделение CO_2 и выпадение осадка – нерастворимых карбонатов цинка никеля и алюминия или же цинка, алюминия и хрома, в зависимости от состава. После этого осадок промывался горячей дистиллированной водой, после каждого промывания бралась проба на сульфат и карбонат ион. Их наличие проверялось добавлением раствора нитрата бария.



Содержание карбонат иона проверяли добавлением соляной кислоты в раствор, если наблюдалось выделение газа (CO_2), то в осадке присутствовал карбонат.

Обычно после 4-ого отмывания проба на сульфат и карбонат давала отрицательный результат. После этого осадок фильтровали, сушили, и перетирали. Далее прокаливали на газовой горелке до прекращения выделения газов. После этого составы были поставлены в печь, сначала на 900 потом на 1200. После 1-го отжига вещества были взвешены, и часть была отсыпана.

Массы соответственно:

$\text{Zn}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ – расчет проводился на 0,5 г конечного вещества

Состав, x:	0,1	0,3	0,5
m,г после осаждения	0,57	0,68	0,67
m,г после горелки	0,41	0,46	0,48
m,г после 900 печь	0,36	0,40	0,42
m,г после 1200 печь	0,36	0,38	0,41
Выход, %	72	76	82

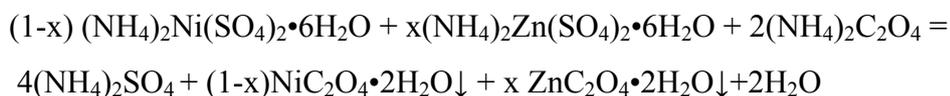
$\text{ZnAl}_{(2-2x)}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$ – расчет проводился на 1 г конечного вещества для составов x=0,2; 0,4; 0,6; и на 0,5 г конечного вещества для состава x=0,8.

Состав, x:	0,2	0,4	0,6	0,8
m,г после осаждения	1,37	1,38	1,19	0,68
m,г после горелки	0,94	0,97	0,82	0,48
m,г после 900 печь	0,87	0,91	0,76	0,46
m,г после 1200 печь	0,85	0,90	0,76	0,45
Выход, %	85	90	76	90

Соосаждение оксалатов

Соосаждение оксалатов проводилось для составов $Zn_{(1-x)}Ni_xO$, где x: 0,3; 0,7.

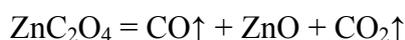
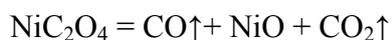
Взаимодействие протекает по реакции:



Расчеты навесок на 0,5г. конечного вещества:

x:	0.3	0.7
m(Ni шенит)	0,75	1,80
m(Zn шенит)	1,77	0,78
m((NH ₄) ₂ C ₂ O ₄)	0,94	0,97

Для проведения реакции готовим горячие насыщенные растворы шенитов металлов (никеля и цинка) и горячий насыщенный раствор оксалата аммония (взятого с 10% избытком) в соответствии с расчетами и данными растворимости. По палочке выливаем раствор солей металлов в оксалат аммония. При этом наблюдается выпадение осадка, цвет которого зависит от значения x: чем больше x, тем насыщенней зеленый цвет. При x=0,3 цвет бледно-зеленый. После фильтрования и высушивания, образец подвергается прокаливанию на горелке. При этом происходят реакции:



Причем выделяющийся CO может вспыхнуть в пламени горелки, и тогда внутри тигля начнется горение, что наблюдалось при прокаливании некоторых образцов.

После окончания выделения газов, образцы были перетерты и поставлены в печь сначала на 900 потом на 1200. После 1-го отжига вещества были взвешены, и часть была отсыпана. Массы получившихся образцов:

х:	0.3	0.7
m, г, до прокаливания на горелке	1,3	1,45
m, г, после отжига 900	0,43	0,47
m, г, после отжига 1200	0,43	0,46
Выход, %	86	92

Анализ полученных результатов

В ходе 10-ти недельного практикума было получено:

1. Три образца составов $Zn_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$, $Zn_{0,7}Ni_{0,3}Al_2O_4$, $Zn_{0,5}Ni_{0,5}Al_2O_4$ двумя методами – из твердой фазы и гидрокарбонатным соосаждением. Были отобраны пробы отожженные только на 900.
2. Три образца составов $ZnAl_{1,6}Cr_{0,4}O_4$, $ZnAl_{1,2}Cr_{0,8}O_4$, $ZnAl_{0,8}Cr_{1,2}O_4$ двумя методами – из твердой фазы и гидрокарбонатным соосаждением, и методом соосаждения $ZnAl_{0,4}Cr_{1,6}O_4$. Были отобраны пробы отожженные только на 900.
3. Три образца составов $Zn_{0,9}Ni_{0,1}O$, $Zn_{0,7}Ni_{0,3}O$, $Zn_{0,3}Ni_{0,7}O$ методом соосаждения оксалатов. Были отобраны пробы, отожженные только на 900.
- 4.

1. Никельсодержащие составы

$Zn_{0,7}Ni_{0,3}Al_2O_4$ - твердофазный метод

cubic F-centred cell parameters:

$$a = 8.076(2)$$

$$\text{Volume} = 526.7(3)$$

$$F(5) = 32.5(0.0171, 9)$$

$$M(5) = 136.9(1.99, 9)$$

N	2Th(obs)	D(obs)	Q(obs)	I/I _o	h k l	Q(cal c)	del taQ
1*	31.306	2.8549	1226.93	10	2 2 0	1226.57	0.36
2*	36.866	2.4362	1684.90	20	3 1 1	1686.53	-1.63
3*	55.715	1.6485	3679.78	0	4 2 2	3679.70	0.08
4*	59.389	1.5550	4135.61	0	5 1 1	4139.67	-4.06
5*	65.337	1.4271	4910.11	20	4 4 0	4906.27	3.84



$Zn_{0,7}Ni_{0,3}Al_2O_4$ – гидрокарбонатное осаждение

cubic F-centred cell parameters:

$$a = 8.0754(6)$$

$$\text{Volume} = 526.6(1)$$

$$F(10) = 50.5(0.0141, 14)$$

$$M(10) = 142.6(1.69, 14)$$

N	2Th(obs)	D(obs)	Q(obs)	I/I _o	h k l	Q(cal c)	del taQ
1*	31.286	2.8568	1225.29	100	2 2 0	1226.78	-1.49
2*	36.861	2.4365	1684.48	100	3 1 1	1686.82	-2.34
3	44.853	2.0191	2452.93	20	4 0 0	2453.56	-0.64
4	49.155	1.8520	2915.53	5	3 3 1	2913.60	1.93
5*	55.724	1.6482	3681.12	50	4 2 2	3680.34	0.78
6*	59.425	1.5541	4140.40	100	5 1 1	4140.38	0.01
7*	65.336	1.4271	4910.11	100	4 4 0	4907.12	2.99
8	74.226	1.2766	6136.07	10	6 2 0	6133.90	2.17
9	77.409	1.2319	6589.45	20	5 3 3	6593.94	-4.50
10	78.506	1.2174	6747.35	0	6 2 2	6747.29	0.06



Из сравнения рентгенограмм видно, что образец $Zn_{0,7}Ni_{0,3}Al_2O_4$, полученный методом гидрокарбонатного осаждения, закристаллизован лучше. Т.е. интенсивность линий больше, чем в случае твердофазного метода, их число также больше, что полностью соответствует литературным данным (все линии совпали с эталонными рентгенограммами). В ходе анализирования образцов, отожженных на 900 и 1200 градусов, для никельсодержащих составов, было выяснено, что повторный отжиг (1200) не привел к изменению вида рентгенограммы. Образец хорошо закристаллизован после 1-го отжига. Это полностью согласуется с литературными данными.

2. Хромсодержащие составы

$ZnAl_{0,8}Cr_{1,2}O_4$ - твердофазный метод

Шпинельная фаза

cubic F-centred cell parameters:

a = 8.209(1)
 Volume = 553.3(3)
 F(10) = 29.3(0.0263, 13)
 M(10) = 83.5(3.00, 13)



Твердый раствор на основе ZnO

hexagonal P-centred cell parameters:

a = 3.2514(5)
 c = 5.206(2)
 Volume = 47.66(2)
 F(9) = 39.0(0.0192, 12)
 M(9) = 133.6(2.03, 12)

N	2Th(obs)	D(obs)	Q(obs)	I/I ₀	h k l	Q(calc)	del taQ	h k l	Q(calc)	del taQ
1	30.784	2.9021	1187.34	90	2 2 0	1187.02	0.32			
2*	31.782	2.8132	1263.57	20				1 0 0	1261.23	2.34
3*	34.456	2.6008	1478.38	20				0 0 2	1476.13	2.25
4*	36.272	2.4747	1632.88	10	3 1 1	1632.15	0.73	1 0 1	1630.26	2.62
5	37.886	2.3729	1775.99	0	2 2 2	1780.53	-4.53			
6	44.108	2.0515	2376.06	20	4 0 0	2374.04	2.02			
7*	47.550	1.9107	2739.15	10				1 0 2	2737.35	1.79
8	48.317	1.8822	2822.72	5	3 3 1	2819.17	3.56			
9	54.756	1.6751	3563.84	30	4 2 2	3561.05	2.79			
10*	56.597	1.6249	3787.45	25				1 1 0	3783.68	3.77
11	58.396	1.5790	4010.84	90	5 1 1	4006.19	4.66			
12*	62.853	1.4773	4582.08	20				1 0 3	4582.51	-0.43
13	64.137	1.4508	4751.00	100	4 4 0	4748.07	2.93			
14*	67.907	1.3792	5257.09	50				1 1 2	5259.81	-2.72
15	69.040	1.3593	5412.14	0				2 0 1	5413.94	-1.80
16	75.948	1.2519	6380.59	20	5 3 3	6380.22	0.37			
17	76.926	1.2384	6520.46	0	6 2 2	6528.60	-8.14	2 0 2	6521.03	-0.58

ZnAl_{0,8}Cr_{1,2}O₄ - гидрокарбонатное осаждение

Шпинельная фаза

cubic F-centred cell parameters:

$$a = 8.2103(9)$$

$$\text{Volume} = 553.5(2)$$

$$F(11) = 26.4(0.0261, 16)$$

$$M(11) = 98.5(2.07, 16)$$



Твердый раствор на основе ZnO

hexagonal P-centred cell parameters:

$$a = 3.2496(3)$$

$$c = 5.2032(9)$$

$$\text{Volume} = 47.583(8)$$

$$F(9) = 90.4(0.0083, 12)$$

$$M(9) = 332.0(0.82, 12)$$

N	2Th(obs)	D(obs)	Q(obs)	I/Io	h	k	l	Q(cal c)	del taQ	h	k	l	Q(cal c)	del taQ
1*	18.571	4.7740	438.77	0	1	1	1	445.04	-6.27					
2*	30.760	2.9044	1185.46	100	2	2	0	1186.78	-1.32					
3	31.762	2.8150	1261.95	15						1	0	0	1262.67	-0.72
4	34.443	2.6018	1477.24	15						0	0	2	1477.49	-0.24
5*	36.236	2.4771	1629.72	100	3	1	1	1631.82	-2.10	1	0	1	1632.04	-2.32
6*	37.902	2.3719	1777.49	0	2	2	2	1780.17	-2.68					
7*	44.064	2.0534	2371.66	20	4	0	0	2373.56	-1.90					
8	47.559	1.9104	2740.01	5						1	0	2	2740.15	-0.15
9*	48.250	1.8846	2815.54	0	3	3	1	2818.60	-3.06					
10*	54.732	1.6757	3561.29	15	4	2	2	3560.34	0.95					
11	56.620	1.6243	3790.25	5						1	1	0	3788.00	2.24
12*	58.363	1.5798	4006.78	100	5	1	1	4005.38	1.40					
13	62.900	1.4764	4587.67	0						1	0	3	4587.01	0.66
14*	64.123	1.4511	4749.03	80	4	4	0	4747.12	1.92					
15	67.968	1.3781	5265.49	5						1	1	2	5265.49	-0.00
16	69.092	1.3584	5419.32	0						2	0	1	5420.04	-0.73
17*	75.942	1.2520	6379.57	5	5	3	3	6378.94	0.63					
18*	76.976	1.2377	6527.84	0	6	2	2	6527.29	0.55	2	0	2	6528.16	-0.32

Судя по виду рентгенограммы (интенсивность, число линий) можно утверждать, что образец ZnAl_{0,8}Cr_{1,2}O₄, полученный методом гидрокарбонатного осаждения, закристаллизован лучше.

Образцы нижеприведенных составов тоже хорошо закристаллизованы, что видно из их рентгенограмм. Образцы, полученные твердофазным методом, отожжены при 1200°C. Наши результаты хорошо согласуются с литературными данными (в них указано образование твердых растворов до концентрации Cr 50%).

ZnAl_{1,6}Cr_{0,4}O₄

cubic F-centred cell parameters:

$$a = 8.1347(8)$$

$$\text{Volume} = 538.3(2)$$

$$F(8) = 51.9(0.0140, 11)$$

$$M(8) = 168.9(1.63, 11)$$

N	2Th(obs)	D(obs)	Q(obs)	I/I _o	h k l	Q(cal c)	del taQ
1*	31.092	2.8741	1210.59	60	2 2 0	1208.95	1.63
2*	36.606	2.4528	1662.17	100	3 1 1	1662.31	-0.14
3*	44.506	2.0341	2416.88	15	4 0 0	2417.91	-1.03
4*	48.791	1.8650	2875.03	5	3 3 1	2871.27	3.76
5*	55.294	1.6600	3628.97	40	4 2 2	3626.86	2.11
6*	58.953	1.5654	4080.84	80	5 1 1	4080.22	0.61
7	64.765	1.4383	4833.94	90	4 4 0	4835.82	-1.88
8	73.569	1.2864	6042.94	10	6 2 0	6044.77	-1.84



ZnAl_{1,2}Cr_{0,8}O₄

cubic F-centred cell parameters:

$$a = 8.182(2)$$

$$\text{Volume} = 547.7(4)$$

$$F(9) = 23.4(0.0320, 12)$$

$$M(9) = 67.1(3.71, 12)$$

N	2Th(obs)	D(obs)	Q(obs)	I/I _o	h k l	Q(cal c)	del taQ
1*	30.884	2.8930	1194.82	70	2 2 0	1195.13	-0.31
2*	36.376	2.4678	1642.03	100	3 1 1	1643.31	-1.28
3	38.035	2.3639	1789.54	0	2 2 2	1792.70	-3.16
4*	44.239	2.0457	2389.55	10	4 0 0	2390.26	-0.71
5	48.395	1.8793	2831.44	5	3 3 1	2838.44	-7.00
6*	55.017	1.6677	3595.54	20	4 2 2	3585.40	10.14
7	58.543	1.5754	4029.20	80	3 3 3	4033.57	-4.38
8	64.343	1.4467	4777.97	90	4 4 0	4780.53	-2.56
9*	73.116	1.2932	5979.55	20	6 2 0	5975.66	3.89



При высоких концентрациях хрома (в нашем случае 80%) наблюдается хорошая закристаллизованность шпинели:

ZnAl_{0,4}Cr_{1,6}O₄ – гидрокарбонатное осаждение

cubic F-centred cell parameters:

$$a = 8.275(1)$$

$$\text{Volume} = 566.5(2)$$

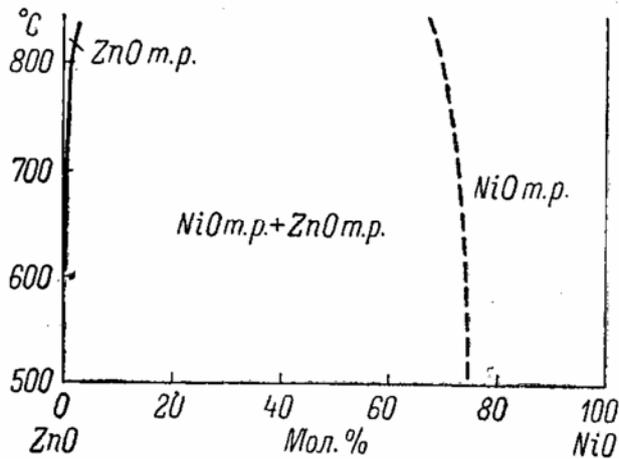
$$F(10) = 24.4(0.0273, 15)$$

$$M(10) = 83.0(2.58, 15)$$

N	2Th(obs)	D(obs)	Q(obs)	I/I _o	h k l	Q(cal c)	del taQ
1*	18.486	4.7956	434.82	5	1 1 1	438.16	-3.34
2*	30.504	2.9282	1166.27	80	2 2 0	1168.43	-2.16
3	35.944	2.4965	1604.49	100	3 1 1	1606.59	-2.10
4*	37.598	2.3904	1750.08	0	2 2 2	1752.64	-2.56
5*	43.694	2.0700	2333.78	20	4 0 0	2336.85	-3.08
6*	54.286	1.6885	3507.50	20	4 2 2	3505.28	2.22
7*	57.836	1.5930	3940.66	50	5 1 1	3943.44	-2.79
8*	63.550	1.4628	4673.37	50	4 4 0	4673.71	-0.34
9*	75.284	1.2613	6285.84	0	5 3 3	6280.30	5.54
10*	76.257	1.2476	6424.65	0	6 2 2	6426.35	-1.70

3. Система ZnO - NiO

Ниже приведены рентгенограммы образцов составов: $Zn_{0,7}Ni_{0,3}O$, $Zn_{0,3}Ni_{0,7}O$.



Исходя из литературных данных, твердый раствор NiO в ZnO при $x=0.3$ уже не образуется при $1200^{\circ}C$ (как видно из приведенной фазовой диаграммы системы ZnO - NiO). Это полностью согласуется с данными рентгенограмм. Образец состава $Zn_{0,3}Ni_{0,7}O$ однофазный, отжиг при температуре $900^{\circ}C$ оказывается достаточным.

$Zn_{0,3}Ni_{0,7}O$

cubic F-centred cell parameters:

$$a = 4.2073(4)$$

$$\text{Volume} = 74.48(2)$$

$$F(5) = 72.9(0.0137, 5)$$

$$M(5) = 436.6(1.55, 5)$$

N	2Th(obs)	D(obs)	Q(obs)	I/I _o	h k l	Q(cal c)	del taQ
1*	36.971	2.4294	1694.35	100	1 1 1	1694.77	-0.43
2*	42.968	2.1033	2260.46	100	2 0 0	2259.70	0.77
3*	62.356	1.4879	4517.02	10	2 2 0	4519.40	-2.37
4*	74.767	1.2687	6212.72	100	3 1 1	6214.17	-1.44
5*	78.748	1.2143	6781.85	100	2 2 2	6779.09	2.75



$Zn_{0,7}Ni_{0,3}O$

hexagonal P-centred cell parameters:

$$a = 3.2468(3)$$

$$c = 5.200(1)$$

$$\text{Volume} = 47.47(1)$$

$$F(10) = 65.9(0.0117, 13)$$

$$M(10) = 195.7(1.29, 13)$$



cubic F-centred cell parameters:

$$a = 4.1999(7)$$

$$\text{Volume} = 74.08(4)$$

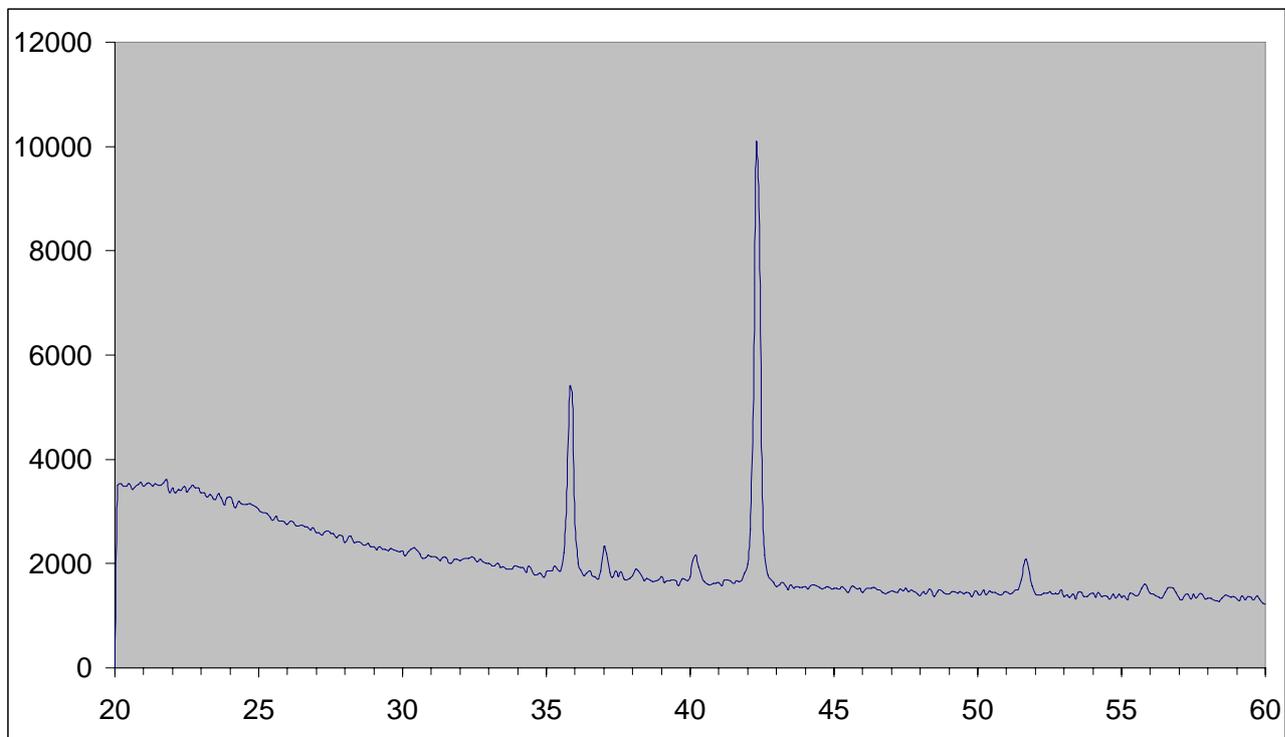
$$F(5) = 43.0(0.0233, 5)$$

$$M(5) = 253.2(2.69, 5)$$

N	2Th(obs)	D(obs)	Q(obs)	I/I _o	h k l	Q(cal c)	del taQ
1*	31.785	2.8130	1263.75	90	1 0 0	1264.84	-1.10
2*	34.464	2.6002	1479.06	50	0 0 2	1479.44	-0.38
3*	36.278	2.4743	1633.41	100	1 0 1	1634.70	-1.29
4	37.009	2.4271	1697.56	90			
5	43.011	2.1012	2264.98	100			
6*	47.570	1.9100	2741.15	75	1 0 2	2744.29	-3.14
7*	56.645	1.6236	3793.52	100	1 1 0	3794.53	-1.02
8	62.500	1.4849	4535.30	100			
9*	62.944	1.4754	4593.89	100	1 0 3	4593.59	0.29
10*	66.435	1.4061	5057.87	50	2 0 0	5059.37	-1.51
11*	68.047	1.3767	5276.20	100	1 1 2	5273.98	2.23
12*	69.176	1.3570	5430.51	80	2 0 1	5429.24	1.27
13	74.912	1.2666	6233.34	90			
14*	77.057	1.2366	6539.45	10	2 0 2	6538.82	0.64
15	78.921	1.2120	6807.61	10			

h k l	Q(cal c)	del taQ
1 1 1	1700.79	-3.23
2 0 0	2267.72	-2.73
2 2 0	4535.44	-0.14
3 1 1	6236.23	-2.88
2 2 2	6803.16	4.46

Ниже приведена рентгенограмма образца состава $ZnAl_{0,8}Cr_{1,2}O_4$, полученная на дифрактометре ДРОН-3М. Она содержит те же отражения, что и рентгенограмма этого образца, полученная в камере Гинье, т.е. чувствительность дифрактометра ДРОН в нашем случае вполне достаточна для определения фазового состава образцов.



Выводы

1. Состав полученных образцов полностью соответствует литературным данным. Шпинели составов $Zn_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$ образуют непрерывный ряд твердых растворов (в условиях нашей работы $x < 0,5$). Шпинели составов $ZnAl_{(2-2x)}Cr_{2x}O_4$ образуют непрерывный ряд твердых растворов при $x < 0,4$ (по лит. данным до 0,5). Образец состава $ZnAl_{0,4}Cr_{1,6}O_4$ однофазен. Образец состава $ZnAl_{0,8}Cr_{1,2}O_4$ двухфазен при отжиге до 1200.
2. Образцы, полученные методом гидрокарбонатного осаждения лучше закристаллизованы, чем образцы полученные твердофазным методом.
3. Чувствительности дифрактометра ДРОН в нашем случае вполне достаточно для определения фазового состава образцов.
4. Отчетливо видна закономерность увеличения параметра элементарной ячейки с увеличением количества хрома в составах $ZnAl_{(2-2x)}Cr_{2x}O_4$. Т.к. хром крупнее алюминия, то при увеличении x , параметр решетки увеличивается, что отчетливо видно из приведенных выше рентгенограмм.

Список использованной литературы

1. Вест А. Химия твердого тела, т.1 - М.: Мир, 1988
2. Капитанова О., Романчук А. Отчет по десятинедельному практикуму: «Исследование системы $ZnO-NiO-Al_2O_3$.», 2005
3. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия, т. 3 - М: Мир, 1969
4. Минералы. Справочник, т. 2 - М., 1967
5. Начала химического эксперимента: методическая разработка к практикуму. / А.И.Баранов, П.С.Бердоносов, Д.О.Чаркин – М., 2005
6. Практикум по неорганической химии: Учеб. пособие / Под ред. В.П.Зломанова. - М.: Изд-во МГУ, 1994
7. Практикум по неорганической химии: Учебное пособие для студ. высш. учеб. заведений. / В.А.Алешин, К.М.Дунаев, А.И.Жиров и др.; Под редакцией Ю.Д.Третьякова – М.: «Академия», 2004
8. Справочник по растворимости, т.1 - М.: Изд-во АН СССР, 1962
9. Справочник химика, т. 3 - М: Химия, 1965
10. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. «Мир», 1987