

Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
Факультет наук о материалах

**Отчёт по десятинедельному практикуму
«Синтез и свойства твердых растворов на основе оксидов
цинка, никеля и алюминия»**

Работу выполнили студенты 1 курса ФНМ МГУ
Алексашкин Антон
Япрынцев Алексей

Руководители:
Брылёв О.А.
Жиров А.И.
Гаршев А.В.

Оглавление

Введение	3
Литературный обзор	4
Немного истории.....	5
Структура шпинели	6
Экспериментальная часть.....	7
Синтез прекурсоров	7
Синтез цинкаммонийного шенита	7
Синтез никельаммонийного шенита	8
Соосаждение оксалатов.....	9
Соосаждение гидрокарбонатом натрия.....	11
Сплавление кристаллогидратов	13
Исследование полученных образцов	13
$\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$	13
$\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$	18
$\text{ZnNi}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_{4-0.5x}$	19
Итоги работы	20
Выводы.....	20
Пожелания	20
Разбито,израсходовано	20
Использованная литература.....	20

Введение.

В рамках данного практикума стояли следующие задачи:

- Овладеть навыками работы в химической лаборатории
- Синтезировать образцы запланированного состава
- Найти общий язык с товарищами по работе
- Исследовать полученный веществом методом рентгеноструктурного анализа:

1. С помощью программы построить дифрактограммы для всех образцов.
2. Пользуясь программой PowderCell или литературными данными провести индиферирование всех дифракционных пиков, присутствующих в спектрах.
3. Рассчитать межплоскостное расстояние для той длины волны рентгеновского излучения, которая была использована при съемке.
4. Рассчитать параметры элементарной ячейки, используя квадратичные зависимости. Использовать пики, находящиеся в прецизионной области или наиболее приближенные к ней. Для гексагональной сингонии для расчета использовать пару дифракционных пиков с разными индексами Миллера. В этом случае расчет производить по формулам, получаемым из квадратичных зависимостей:

$$a^2 = \frac{4}{3} \cdot \frac{A_1 B_2 - A_2 B_1}{\frac{B_2}{d_{H_1 K_1 L_1}^2} - \frac{B_1}{d_{H_2 K_2 L_2}^2}}; \quad c^2 = \frac{A_1 B_2 - A_2 B_1}{\frac{A_1}{d_{H_2 K_2 L_2}^2} - \frac{A_2}{d_{H_1 K_1 L_1}^2}},$$

где $A = H^2 + HK + K^2$ и $B = L^2$.

5. Провести аппроксимацию периода решетки a для ионных кристаллов с кубической сингонией, путем подбора соответствующей функции с помощью любого графического редактора (Origin или Excel). При этом расчет параметра a произвести для всех пиков, относящихся к кубической сингонии. Построение проводить в последовательности (a от $\cos^2 \theta$) и т.д. Перебор функций производить до тех пор пока не будет достигнуто максимальное приближение к линейной зависимости. После подбора функции определить параметр a при угле 90° .
6. Рассчитать погрешности измерений.
7. Произвести уточнение параметров элементарной ячейки методом наименьших квадратов с помощью программы UnitCell.
8. Сравнить полученные данные с данными, рассчитанными без уточнения.

Литературный обзор.

История.

Шпинель - великий самозванец истории драгоценного камня: много известных рубинов в драгоценностях по всему миру - фактически шпинель. Самым известным является Рубин Черного принца, великолепная 170-каратовая красная шпинель, которая в настоящее время украшает британскую Имперскую Корону. У нее небогатая история: Генрих V даже носил ее на своем боевом шлеме! На Рубине Timur, 352-каратовая красная шпинель, теперь принадлежащего Королеве Элизабет, отмечены названия некоторых из императоров Монголов, которым ранее она принадлежала. Это свидетельствует о бесспорной родословной камня.



В Бирме, где были добыты камни самой красивой расцветки, шпинель уже была признана как отдельная разновидность драгоценного камня в 1587. В других местах маскарад продолжался в течение сотен лет после этого. Шпинели чаще всего упоминались как "balas rubies", цвет которых оправдывали местом происхождения.

Теперь сохранившаяся ради самой себя, шпинель - фаворит дилеров драгоценного камня и коллекторов драгоценного камня из-за ее блеска, твердости и широкого диапазона захватывающей окраски. В дополнение к красивому насыщенному красному шпинель может быть найдена в диапазоне пастельных оттенков гвоздики и пурпура. Особенно привлекает камень, ярко-розовый с оттенком апельсина, который добыт в Бирме, как раз своим цветом, который является одним из самых редчайших окрасок драгоценного камня. Шпинель также может иметь нежно-голубую окраску, которая объясняется присутствием кобальта, но они очень-очень редки.

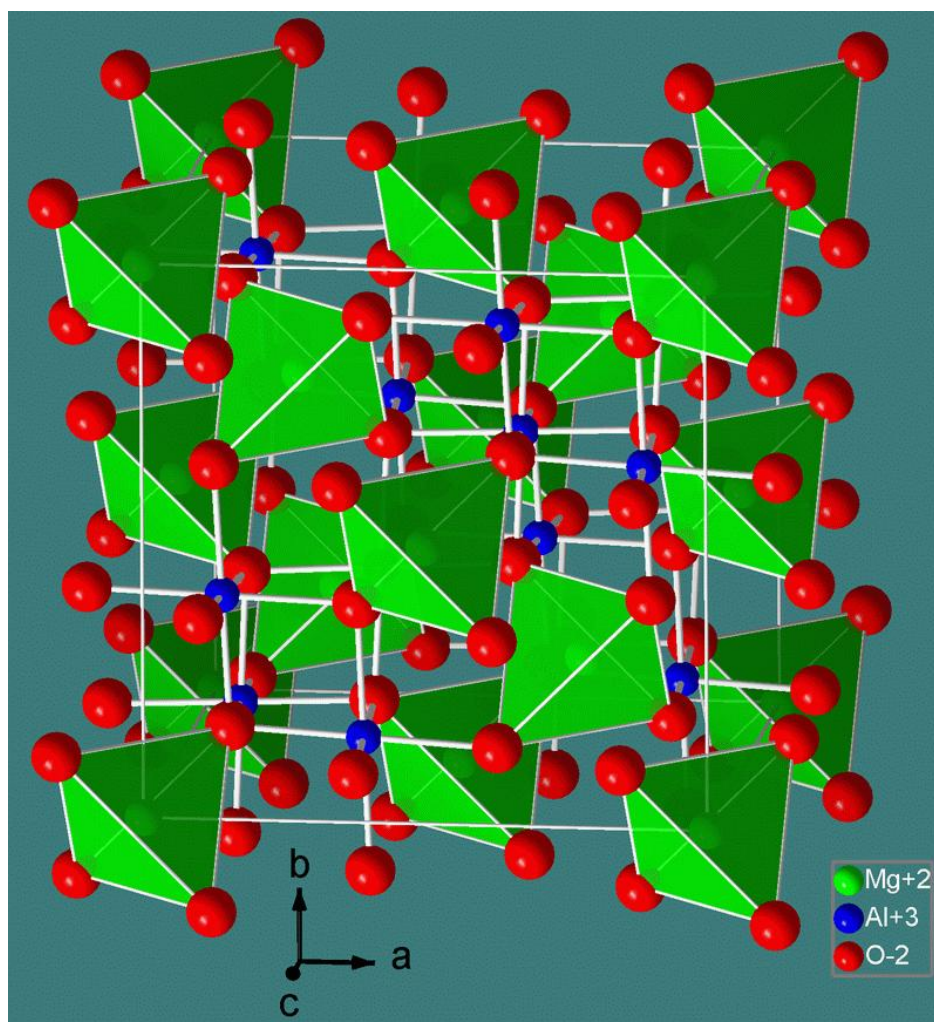
Поскольку шпинели, сделанные в лаборатории, часто используются для искусственных камней в украшениях, многие люди ассоциируют слово "шпинель" со словом "синтетический".

Фактически, главным, сдерживающим фактором популярности шпинели, является ее редкость. Драгоценные шпинели более редки чем рубины, которым они имели обыкновение подражать. Странно, но они более дешевы: хотя в мире драгоценного камня, слишком редком, может быть их недостаток, поэтому так немного людей получают шанс приобрести такой камень.

В дополнение к Бирме, теперь известной как Муантар, шпинель добывается на Шри-Ланке, Танзании, и Таджикистане.

Структура шпинели.

Название "шпинель" произошло от названия минерала "благородная шпинель" - $MgAl_2O_4$. Общую формулу шпинелей принято записывать в виде XY_2Z_4 , где X – чаще двухвалентный металл; Y - трехвалентный металл; Z - анион (O^{2-} , F^- , S^{2-} , Cl^-). Чаще других применяются оксидные шпинели. Кристаллическая решетка оксидной шпинели представляет собой плотноупакованную структуру анионов.



Из кристаллографии известно, что в плотноупакованной решетке различают два типа пустот: тетраэдрические и октаэдрические. Тетраэдрические поры окружены четырьмя атомами (рис. 1), а октаэдрические - шестью шарами-атомами (рис. 2).

Элементарная ячейка шпинели состоит из восьми формульных единиц XY_2O_4 , т.е.

В состав ячейки входят 32

кислородных иона, 64 тетра-поры и 32 окта-поры (всего 96 пор). Из 64 тетра-позиций занята только 1/8 часть, а из 32 окта-пор занята половина. Следует отметить, что октаэдры контактируют друг с другом, а заполненные тетраэдры не контактируют между собой.

Внедрение катионов в идеальную кислородную решетку приводит к искажениям: тетраэдр увеличивается, но остается правильным, а октаэдр уменьшается с небольшими искажениями. Расстояние между окта-порами меньше, чем расстояние между тетра-порами и окта- и тетра-позициями. Наряду со шпинелями, содержащими 2- и 3-валентные катионы (2 – 3), встречаются шпинели с другим катионным составом (2 – 4), (1 – 6), (1 – 3), (1 – 3 – 4) и т.д. Можно встретить так называемые дефектные шпинели, в которых занято 2/3 окта-позиций вместо

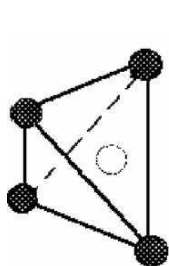


Рис. 1
Тетраэдрическая пора

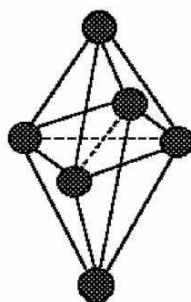
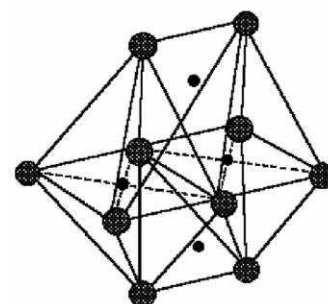


Рис. 2 Октаэдрическая пора



Фрагмент структуры XY_2O_4

половины ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Описанные шпинели XY_2Z_4 называют прямыми или нормальными. Из прямых шпинелей можно назвать $\text{Zn}^{2+}[\text{Al}^{3+}\text{Al}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$.

В шпинелях другого типа в окта-порах половина позиций занята одним металлом, а другая половина – вторым металлом. Такие шпинели считаются обратными, которые записываются условно в виде $\text{Y}[\text{XY}]\text{O}_4$.

Степень обратности характеризуется коэффициентом обратности λ , который указывает на долю катионов, перешедших из тетраэдрических в октаэдрические поры.

$$\lambda = \frac{\chi}{\chi + \chi'},$$

где χ – число катионов X, перешедших в окта-позиции.

Понятие **обратности** распространяется также на случаи, когда в окта-позициях располагаются катионы одного и того же металла разной валентности.

Диаметр и заряд катиона также влияют на склонность к занятию окта- и тетра-позиций, но эти факторы не являются определяющими. Так, например, Zn^{2+} , Ni^{2+} имеют фактически одинаковые ионные радиусы, но разную склонность к занятию окта- и тетра-пор. Основное значение, по-видимому, имеют электронная конфигурация катионов (главным образом, степень заполнения $3d$ - и $4d$ -оболочек) и электростатическое поле решетки.

Все катионы по электронным конфигурациям (и склонности к окта- и тетра-позициям) можно разделить на 5 групп:

1. Ионы с полностью застроенной d -оболочкой ($3d$ и $4d$) имеют тенденцию к образованию ковалентных связей и занятию тетра-позиций. К таким элементам относятся Cu, Zn, Ag, Cd, Sn.
2. Ионы с электронной конфигурацией благородных газов (заполнены K - и L -оболочки) не имеют определенной склонности к занятию кристаллографических позиций (Li^+ , Al^{3+} , Mg^{2+}). Титан несмотря на это стремится занять окта-поры, вероятно, из-за большого заряда (Ti^{4+}) и ионного радиуса.
3. Ионы с наполовину заполненными $3d$ -оболочками (Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{4+}) имеют сферическое распределение заряда. Они, как и катионы 2-й группы могут практически с одинаковой вероятностью занимать окта- и тетра-позиции.
4. Ионы, имеющие $3d^3$ - и $3d^8$ -конфигурации, чаще всего заполняют окта-кристаллографические позиции (Cr^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{4+}).
5. Остальные ионы переходных металлов могут занимать как тетра-, так и окта-поры. На основании большого количества теоретических и экспериментальных работ все катионы по их склонности к занятию окта-пор располагаются в следующий ряд (при $T = 0$): Cr^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{3+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Li^+ , Mg^{2+} , Cu^+ , Fe^{2+} , Co^{2+} , V^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ga^{3+} , Ag^+ , Ti^{3+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , In^{3+} .

Катионы слева обладают большей склонностью к занятию октаэдрических пор. Катионы от Al^{3+} до Fe^{2+} не тяготеют к определенным кристаллографическим позициям и могут занимать как тетра-, так и окта-поры.

Экспериментальная часть

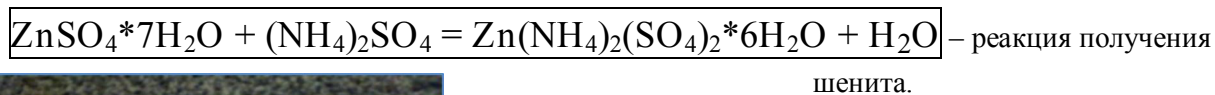
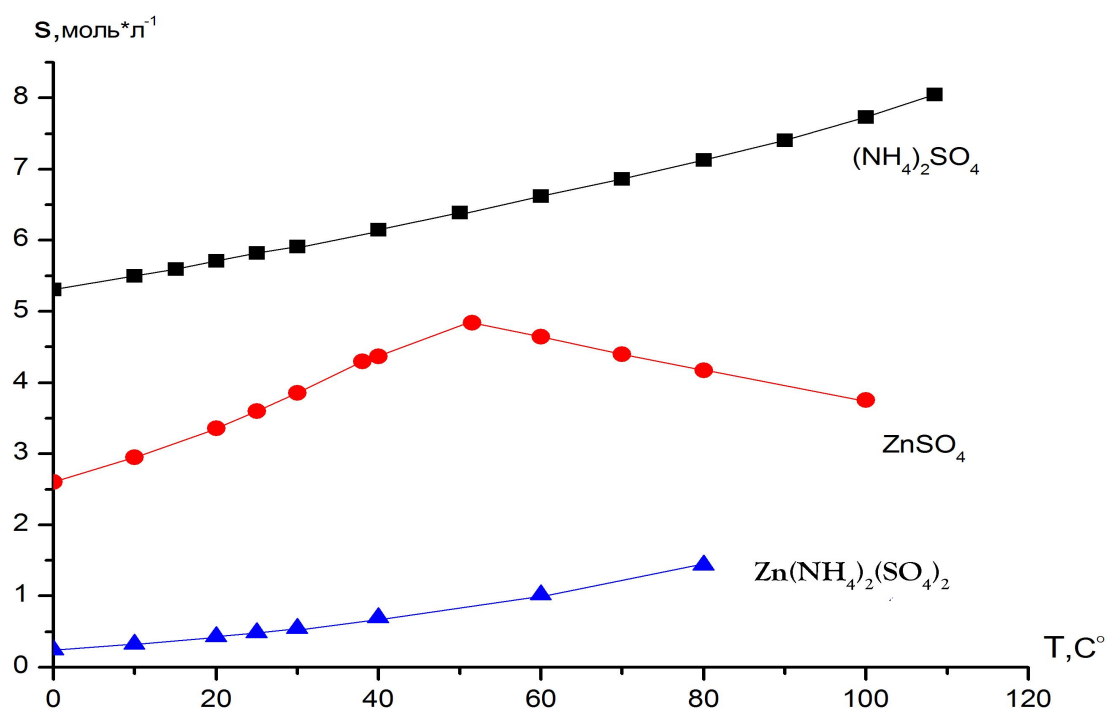
1. Синтез прекурсоров.

Для синтеза систем оксидов мы применяли шениты (а именно цинковый и никелевый) и квасцы (в частности алюаммонийные).

Преимущество в использовании вышеуказанных в-в заключается в их относительно низкой растворимости (получение перекристаллизацией), высокой химической устойчивости (к/г сохраняются достаточно длительное время), невысокой температуре разложения (получение оксидов прокаливанием смеси) и отсутствие в них катионов калия и натрия (высокая ст. частоты при соосаждении).

Синтез цинкаммонийного шенита.

Данный синтез проводился методом перекристаллизации.



Кол-во $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 0.18$ моль (28.98 г.). Т.к растворимость $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ больше чем у ZnSO_4 , то его было взято чуть больше.

Наивысший выход реакции, как видно из графика, достигается при сливании р-ров, температуры около 50°C . Насыщенный р-вор достаточно приготовить только для ZnSO_4 . Концентрацию же для $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ надо сделать больше концентрации ZnSO_4 .

$$V(\text{воды для } \text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 37.2 \text{ мл.} - 0.18 \cdot 7 \cdot 18 \text{ мл.} = 14.52$$

мл.(было взято 15 мл.)

$V(\text{воды для } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)=28.19 \text{ мл.}(\text{было взято } 27 \text{ мл.})$

Значит кол-во шенита, оставшегося в растворе

$(45/1000*0.48=0.0216)$ 0.0216г. при 25°C .

$m_{\text{теор.}}(\text{Zn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2*6\text{H}_2\text{O})=63.52 \text{ г.}$

+

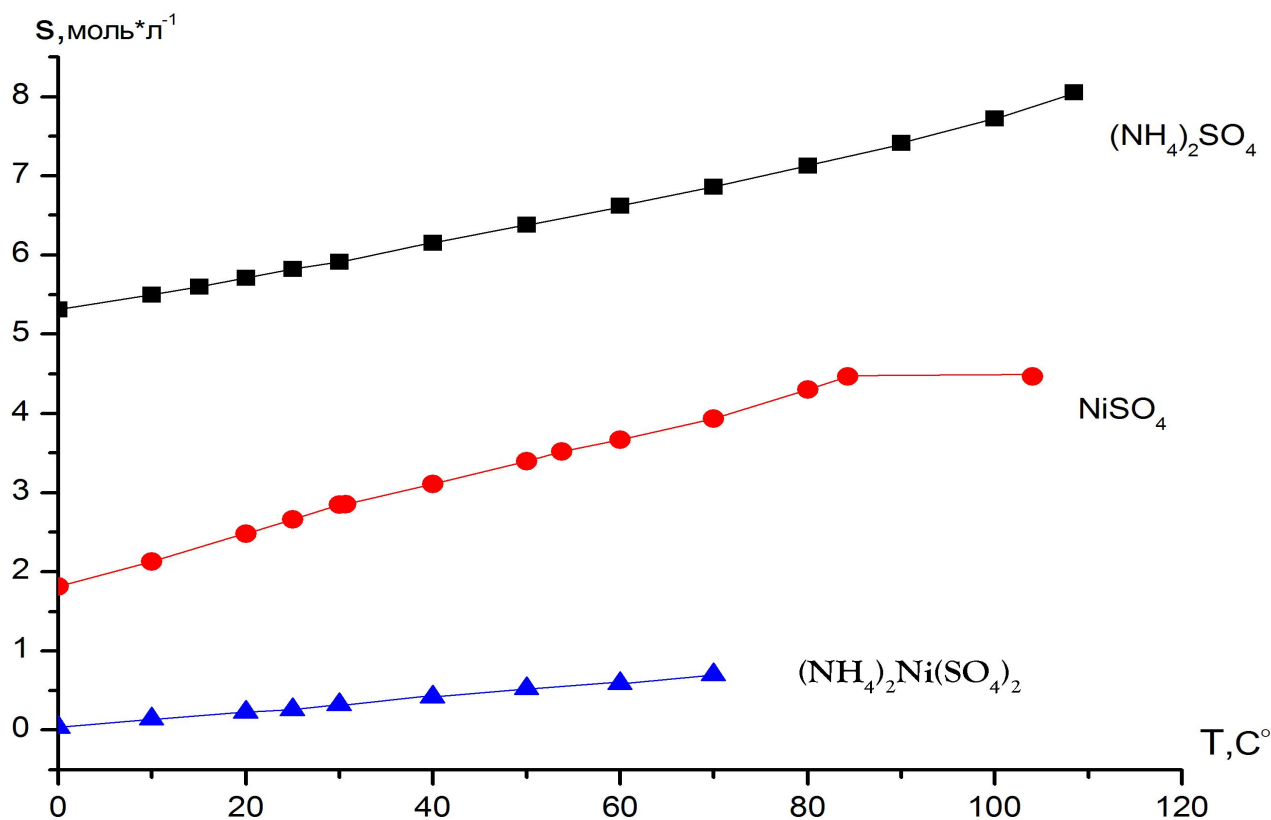
$m_{\text{прак.}}(\text{Zn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2*6\text{H}_2\text{O})=52.65 \text{ г.}$



$w=82.89\%$

Синтез никельаммонийного шенита.

$\text{NiSO}_4*7\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = \text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2*6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ – реакция получения шенита.



Кол-во $\text{NiSO}_4*7\text{H}_2\text{O} = 0.05 \text{ моль}$ (14.05 г.). Т.к растворимость $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ больше чем у $\text{NiSO}_4*7\text{H}_2\text{O}$, то и взято его было с избытком.



Наивысший выход реакции, как видно из графика, достигается при сливании р-ров, температуры около 85⁰С.

$V(\text{воды для } \text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 20.93 \text{ мл.} - 0.09 \cdot 7 \cdot 18 \text{ мл.} = 4.89 \text{ мл.}$ (было взято 5 мл.)

$V(\text{воды для } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 7.01 \text{ мл.}$ (было взято 7 мл.)

Значит кол-во шенита, оставшегося в растворе = $12/1000 \cdot 0.26 = 0.00312$ при 25⁰С

$$m_{\text{теор.}}(\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 18.51 \text{ г.}$$



$$m_{\text{прак.}}(\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 16.78 \text{ г.}$$



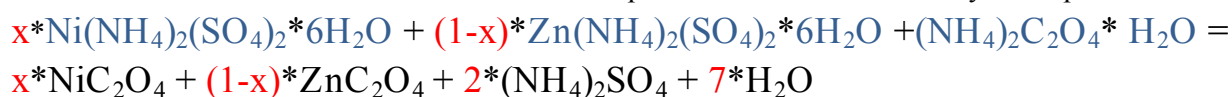
$$w = 90.65\%$$

2. Соосаждение оксалатов.

Этот метод был выбран нами а priori вследствие высокой степени гомогенизации (поскольку лимитирующей стадией твердофазных реакций чаще всего является диффузия реагентов в слое продукта, разделяющем реагенты), благодаря чему уже смесь оксалатов образует твердый р-вор.

Соосаждение оксалатов проводилось следующим способом:

1. Рассчитывались массы исходников исходя из теоритического выхода и следующей реакции:



$$\left(\left(\quad \right) \left(\quad \right) \cdot \quad \right) = \frac{\quad \cdot \quad}{\quad \cdot \left(\quad - \quad \cdot \quad \right)}$$

$$\left(\left(\quad \right) \left(\quad \right) \cdot \quad \right) = \frac{\quad \cdot \left(\quad - \quad \right) \cdot}{\quad \cdot \left(\quad - \quad \cdot \quad \right)}$$

$$\left(\left(\quad \right) \quad \cdot \quad \right) = \frac{\quad}{\quad \cdot \left(\quad - \quad \cdot \quad \right)}$$

Где m-масса теоретического выхода процесса соосаждения или сплавления к/г.

	m(Ni-го шенита)	m(Zn-го шенита)	m(оксалата аммония)	теор. выход(X)	прак. выход	%	цвет	
							900	1200
X=86%	4.48г.	0.74г.	3.74г.	1г.	0.61г. 0.8г.	61% 80%		
X=71%	3.66г.	1.51г.	3.7г.	1г.	0.62г. 0.75г.	62% 75%		
X=56%	2.85г.	2.27г.	3.66г.	1г.	0.71г.	71%		
X=43%	2.17	2.91	3.62	1г.	0.53г.	53%		

X=9%	0.44г.	4.54г.	3.53г.	1г.	0.69	69%		
X=5%	0.25г.	4.73г.	3.52г.	1г.	0.63г.	63%		
X=1%	0.05г.	4.91г.	3.51г.	1г.	0.54г.	54%		

2. Готовились два р-ра ,один из смеси шенитов, второй из оксалата аммония.

3. Растворы нагревались до их полного растворения.



4. Потом к раствору оксалата приливались растворы шенитов .



5. Полученный раствор охлаждался, параллельно проводилась инициация кристаллизации потиранием стеклянной палочки о стенки стакана.

6. Далее производилось фильтрование на водоструйном насосе. Смесь оксалатов промывалась пару раз водой и потом спиртом.

7. После проводилось предварительная легкая прокалка, после чего смесь перетиралась.



8. Далее проводилась жесткое прокаливание на воздуходувной горелке до прекращения выделения газообразных продуктов. После чего в-во готово к высокотемпературной прокали в печи.

Черный цвет образца на фотографиях обусловлен тем, что в процессе разложения оксалатов образуется оксид никеля, которому свойственен этот цвет.

3. Соосаждение гидрокарбонатом натрия.

Соосаждение гидрокарбонатом проводилось следующим образом :

1. Делались навески исходных в-в:

- Для $Ni_xZn_{1-x}Al_2O_4$

$$\begin{aligned} \left(\left(\right) \left(\right) * \right) &= \frac{*}{* \left(- * \right)} \\ \left(\left(\right) \left(\right) * \right) &= \frac{* \left(- \right) *}{* \left(- * \right)} \\ \left(\left(\right) \left(\right) * \right) &= \frac{*}{* \left(- * \right)} \\ \left(\right) &= \frac{*}{* \left(- * \right)} * . \text{ (20\% - ный избыток)} \end{aligned}$$

- Для $ZnNi_xAl_{2-x}O_{4-0.5x}$

$$\begin{aligned} \left(\left(\right) \left(\right) * \right) &= \frac{*}{* \left(+ * \right)} \\ \left(\left(\right) \left(\right) * \right) &= \frac{*}{* \left(+ * \right)} \\ \left(\left(\right) \left(\right) * \right) &= \frac{* \left(- \right) *}{* \left(+ * \right)} \\ \left(\right) &= \frac{* \left(- \right) *}{* \left(+ * \right)} * . \text{ (20\% - ный избыток)} \end{aligned}$$

Масса гидрокарбоната рассчитывалась исходя из того что на один моль двухвалентного иона приходится два моля гидрокарбоната, а на моль трехвалентного – три моля гидрокарбоната.

	m(Ni-го шенита)	m(Zn-го шенита)	m(оксалат а аммония)	m(NaHCO ₃)	теор. выход(X)	прак. выход	%	Цвет			
								н.	10	11	9
X=40%	0.87г.	1.33г.	5.02г.	4.47г.	1г.	х0.78г. м0.98г.	78% 98%				
X=60%	1.32г.	0.89г.	5.05г.	4.5г.	1г.	х0.72 м0.53г.	72% 53%				
X=80%	1.77г.	0.45г.	5.08г.	4.52г.	1г.	х0.75	75%				

						м0.9г.	90%			
X=100 %	2.23г.	0	5.12г.	4.55г.	1г.	х0.64 м0.81г.	64% 81%			

X=40%	0.82г.	2.08г.	3.76г.	3.98г.	1г.	0.81г.	81%			
X=80%	1.56г.	1.98г.	2.68г.	3.59г.	1г.	0.76	76%			

2. Все вещества смешивались ,но не перетирались.
3. Вода доводилась до кипения ,ставилась на магнитную мешалку и в образованную воронку мелкими порциями и быстрыми движениями всыпалась смесь.



4. Проверялся pH и, при необходимости, добавлялась сода.
5. После промешивания раствор охлаждался и осаждался аморфный осадок.
6. Теперь следует процедура декантации. Периодически сливался прозрачный маточник и в стакан добавлялась горячая дистиллированная вода до тех пор пока проба на сульфат и гидрокарбонат -ионы не давала отрицательный результат.
7. Далее раствор фильтровался через бумагу и отправлялся в сушильный шкаф.
8. После просушки он соскребался и перетирался.



9. Потом осадок прокаливался до прекращения выделения газообразных продуктов и отправлялся на высокотемпературную прокалику.

4. Сплавление кристаллогидратов.

Еще один метод получения соединений на основе оксида никеля, цинка и алюминия заключается в

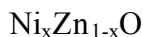


сплавлении кристаллогидратов их солей (шенитов и -аммонийных квасцов).

Процесс основан на том, что кристаллогидраты растворяются в выделившейся из них при разложении воде а потом разлагаются до оксидов.

После испарения всей воды образуется что-то наподобие пористого суфле. Часто это суфле неравномерно окрашено, что свидетельствует о неполной гомогенизации реагентов, поэтому лучше для синтеза применять соосаждение. Об этом также свидетельствует изменение окраски синтезированных шпинелей и оксидов(индекс «м» вторая строчка, после основной в таблице). Оно не такое равномерное как при соосаждении.

Исследование полученных соединений.

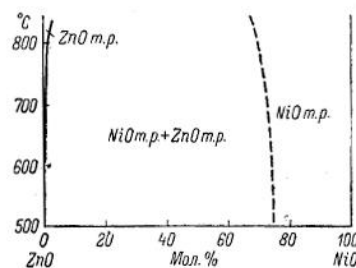


Из приведенной справа диаграмме видно, что растворимость NiO в окиси цинка незначительна и составляет при 800⁰C 0.9 мол.%. Растворимость же ZnO в окиси никеля доходит до 29 мол.% при 700⁰C.

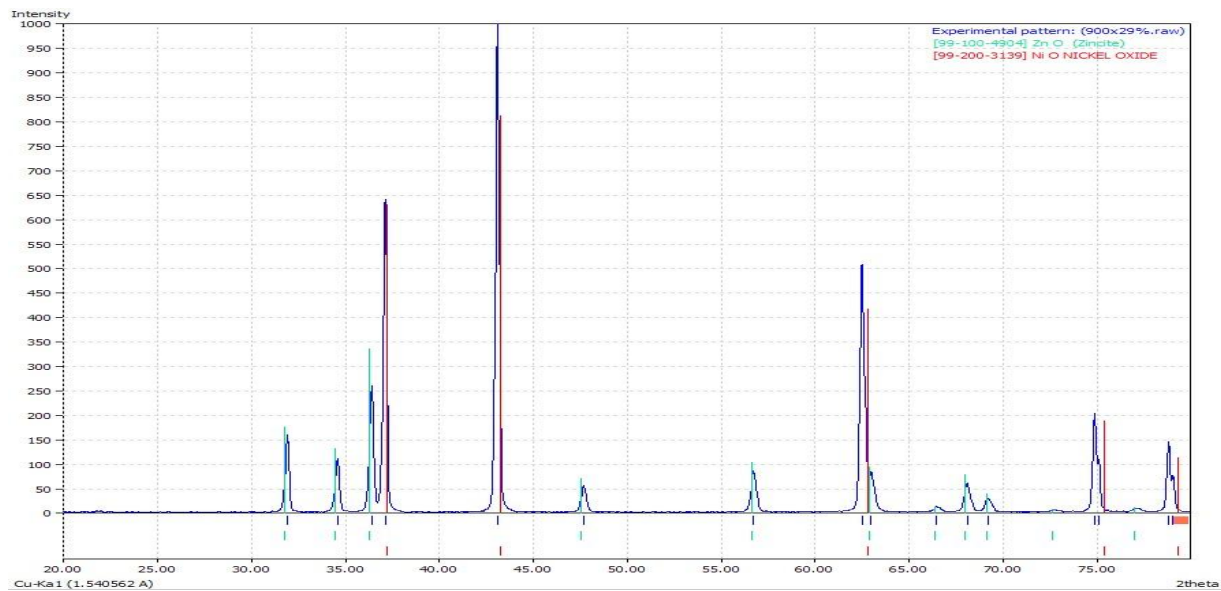
При сравнении полученных рентгенограмм с рентгенограммами составных оксидов особое внимание уделялось степени чистоты и однофазности образца в зависимости от способа получения и температуры прокаливании.

Для диаграмм образцов 14% и 29% ZnO чистая фаза с решеткой NiO наблюдается уже при 900⁰C (29% почти однофазный), что подтверждают литературные данные[4]. Также стоит отметить, упоминавшиеся ранее, степень гомогенизации ,более высокую при соосаждении , коррелирующую с высотой и количеством пиков второй фазы.

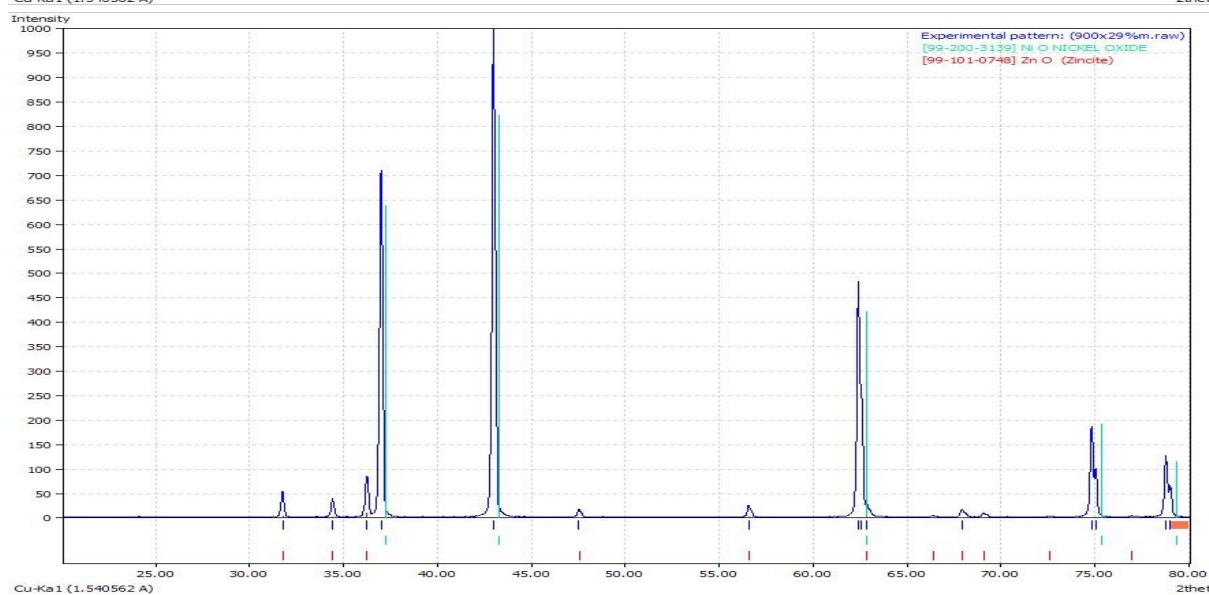
Также еще одной особенностью этих диаграмм является появление дополнительных пиков в образце с концентрацией оксида цинка 29% ,отожженной при 900⁰ ...



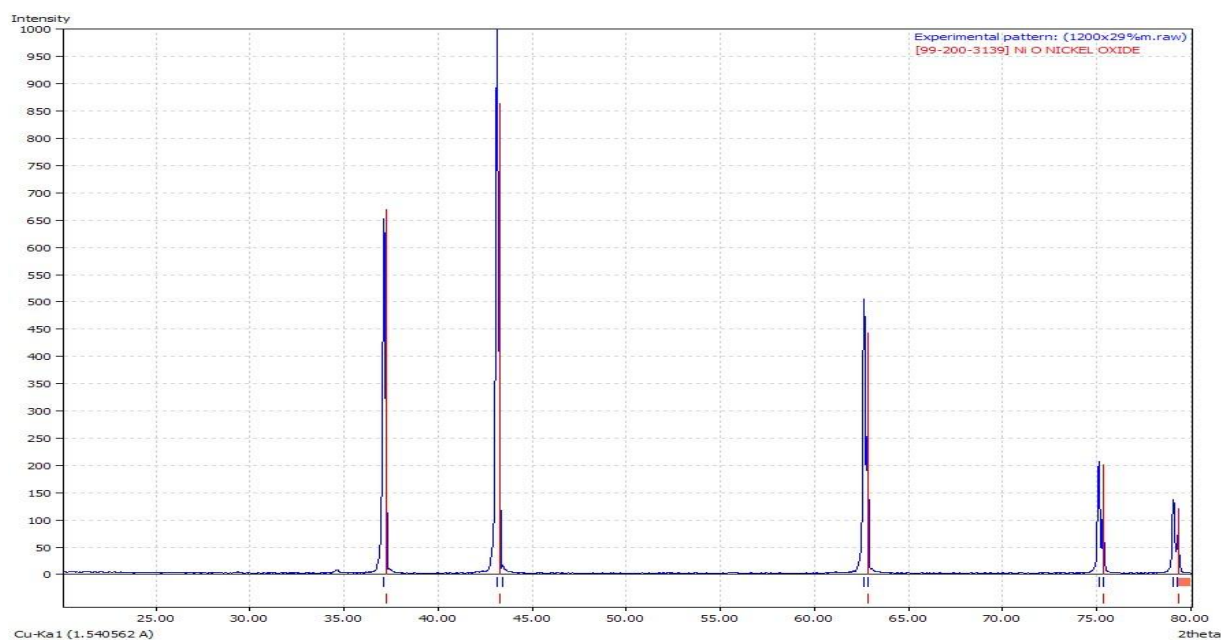
29%



Сплавление 900⁰С

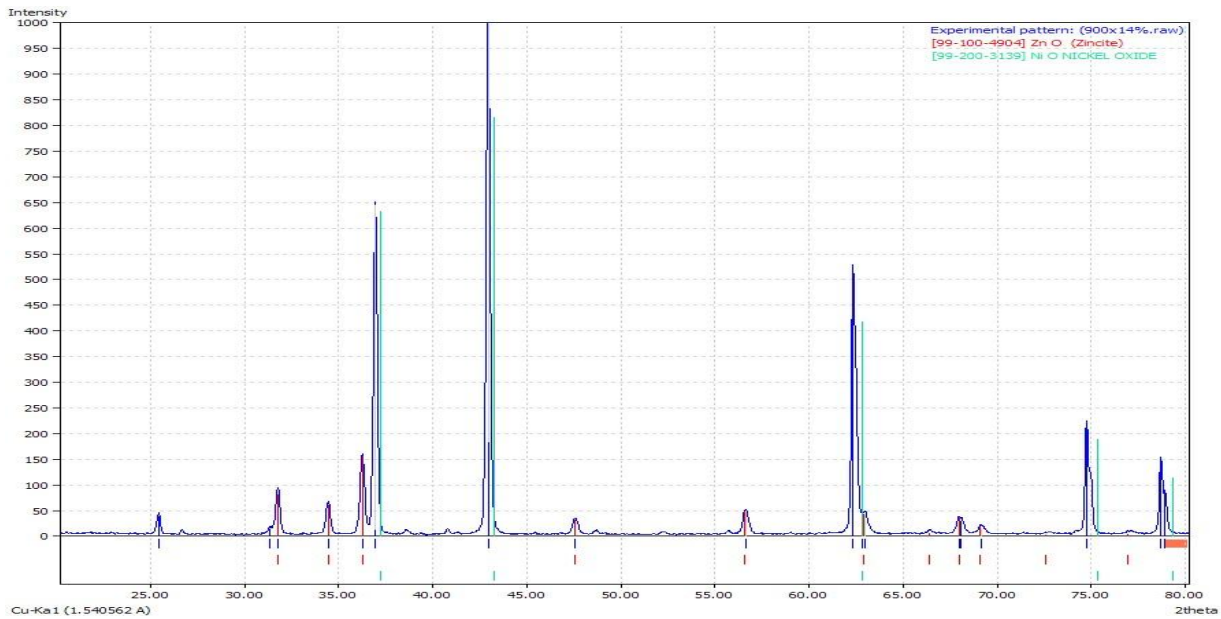


Соосаждение 900⁰С

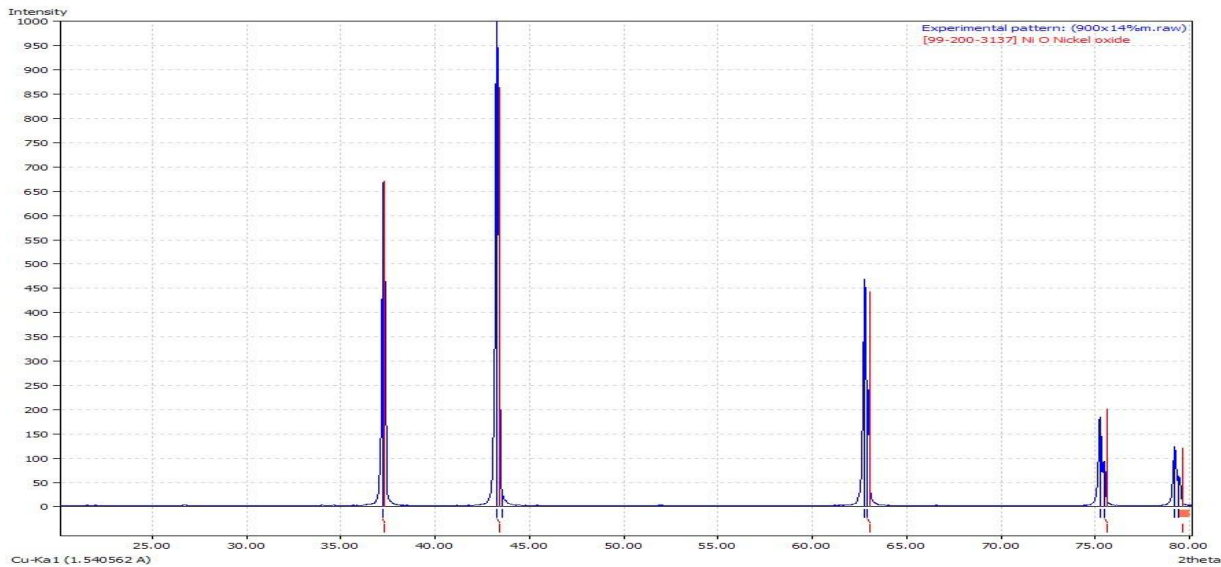


Сплавление 1200⁰С

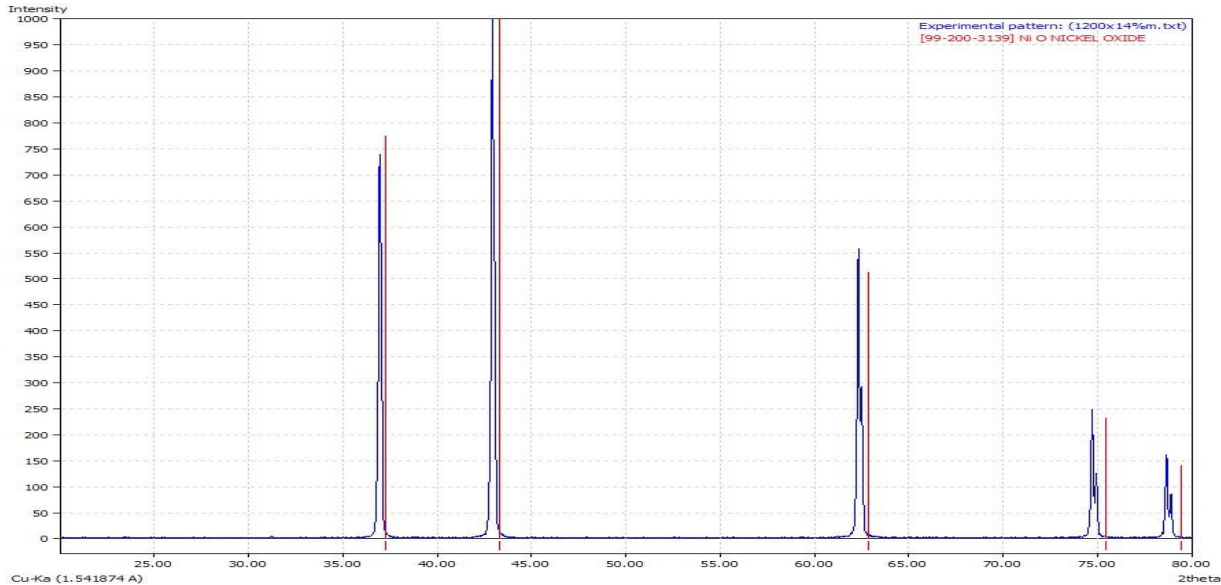
14%



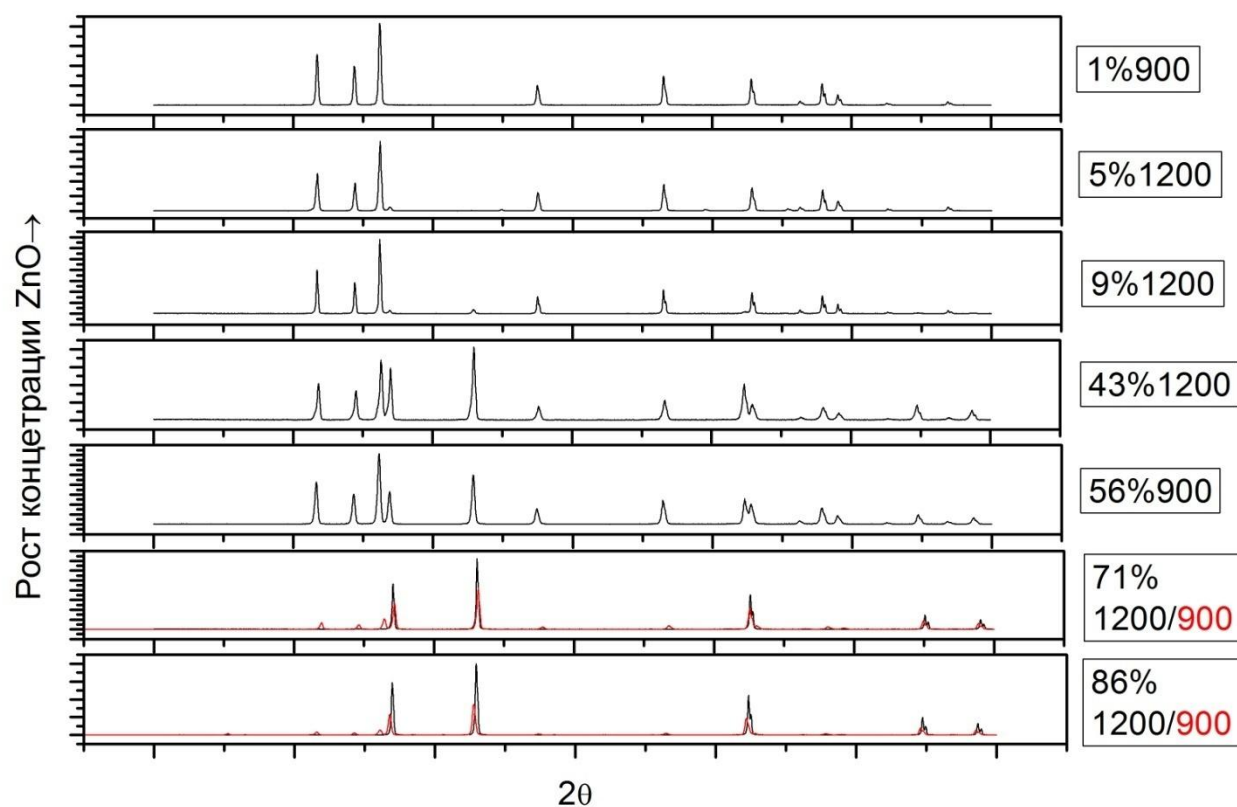
Сплавление 900⁰С



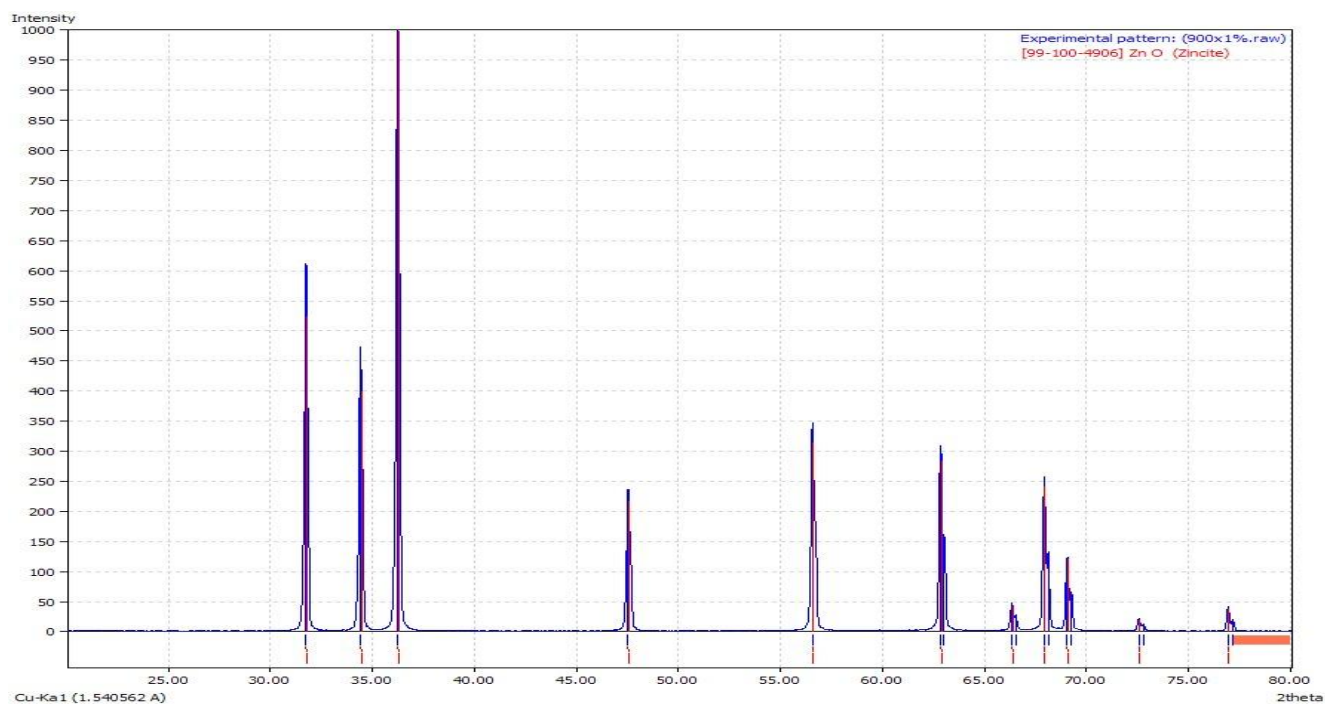
Соосаждение 900⁰С



Сплавление 1200⁰С



Из графика видно что при концентрации NiO 1% образец однозначно однофазный.



Далее, с увеличением концентрации оксида никеля до девяти процентов появляются его следы, скорее всего вызванные недостаточной температурой отжига и гомогенизацией образца. Начиная с 9%-ной концентрации начинается серия твердых растворов. Далее, с 71% начинается серия однофазных образцов.

Ручной расчет параметра ячейки проводился

Ni_xZn_{1-x}O x=14% 1200⁰C

Решетка NiO Гранецентрированная кубическая решетка (К 12)

Номер линии	2θ _{точн.}	d	Sin ² θ	$\frac{\sin^2 \theta_k}{\sin^2 \theta_i} = Q_k$	H ² +K ² +L ²		HKL	a
					приблизительно	истинное значение		
1	36.96	2.43	0.1	1	3	3	111	4.21
2	42.94	2.1	0.134	1.34	4.02	4	200	4.2
3	62.34	1.49	0.268	2.68	8.04	8	220	4.214
4	74.73	1.27	0.368	3.68	11.04	11	311	4.212
5	78.67	1.215	0.402	4.02	12.06	12	222	4.209

parameter value sigma 95% conf

a 4.2103 0.0000 0.0001

Ni_xZn_{1-x}O x=29% 1200⁰C

Решетка NiO Гранецентрированная кубическая решетка (К 12)

Номер линии	2θ _{точн.}	d	Sin ² θ	$\frac{\sin^2 \theta_k}{\sin^2 \theta_i} = Q_k$	H ² +K ² +L ²		HKL	a
					приблизительно	истинное значение		
1	37.11	2.42	0.1	1	3	3	111	4.19
2	43.12	2.096	0.135	1.35	4.05	4	200	4.191
3	62.63	1.482	0.27	2.7	8.1	8	220	4.191

4	75.11	1.264	0.3715	3.715	11.145	11	311	4.192
5	79.07	1.21	0.4052	4.052	12.156	12	222	4.191

parameter value sigma 95% conf

a 4.1917 0.0002 0.0005 - результат подсчета параметра программой UnitCell

Желательно выбирать линии в области больших углов, т.к. при одной и той же точности измерения углов $\Delta\theta$ точность определения межплоскостных расстояний возрастает с увеличением угла отражения в соответствии с уравнением:

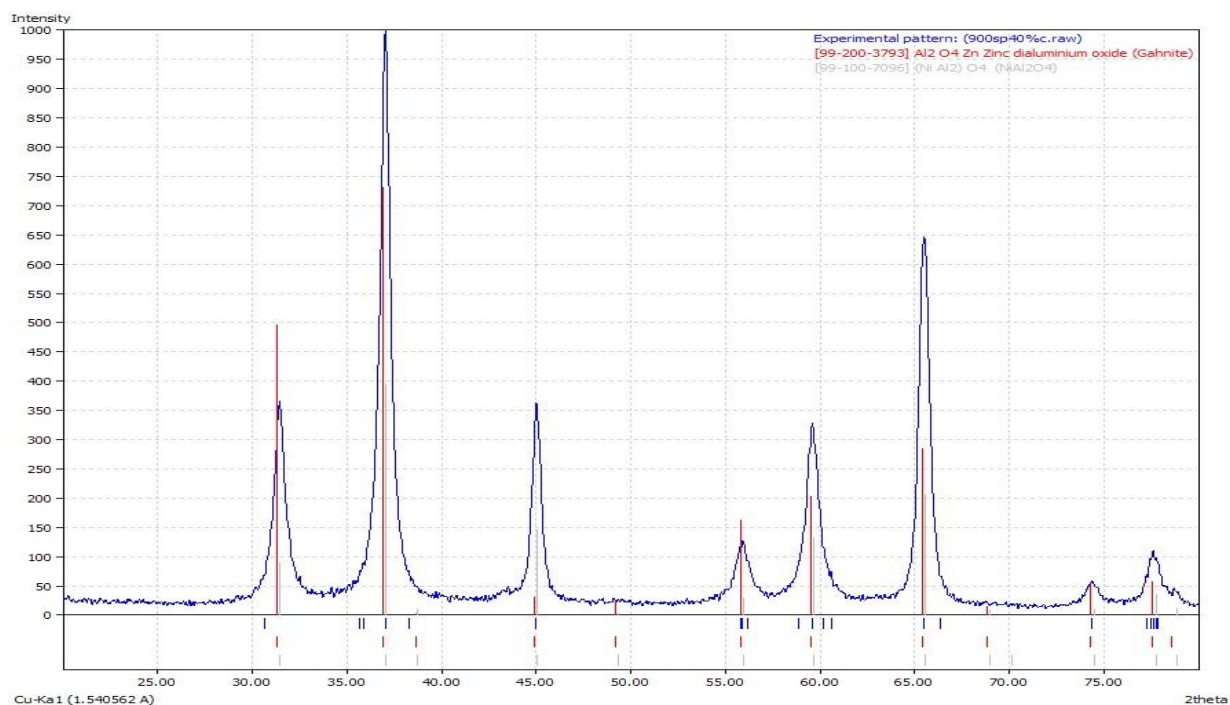
$$\frac{\Delta d}{d} = -\operatorname{ctg} \theta \cdot \Delta \theta$$

Ниже приведены значения $\frac{\Delta d}{d}$ при $\Delta\theta = \pm 0,001$ радиан для измерений, проведенных по линиям с разными углами:

θ^0	20	40	50	60	70	80	85
$\frac{\Delta d}{d}$	0,275	0,12	0,084	0,058	0,036	0,018	0,009

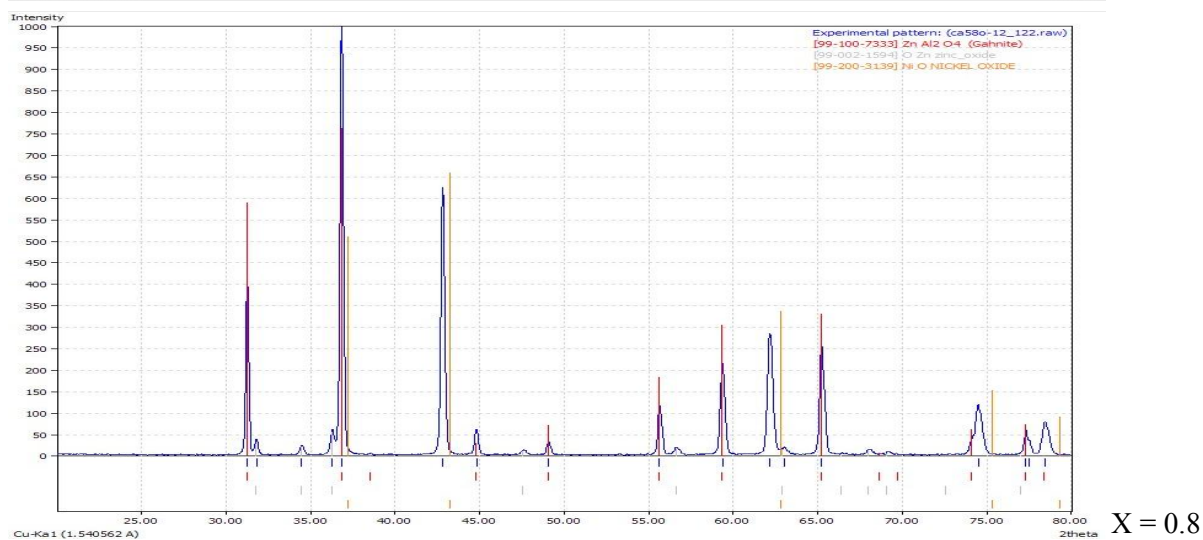
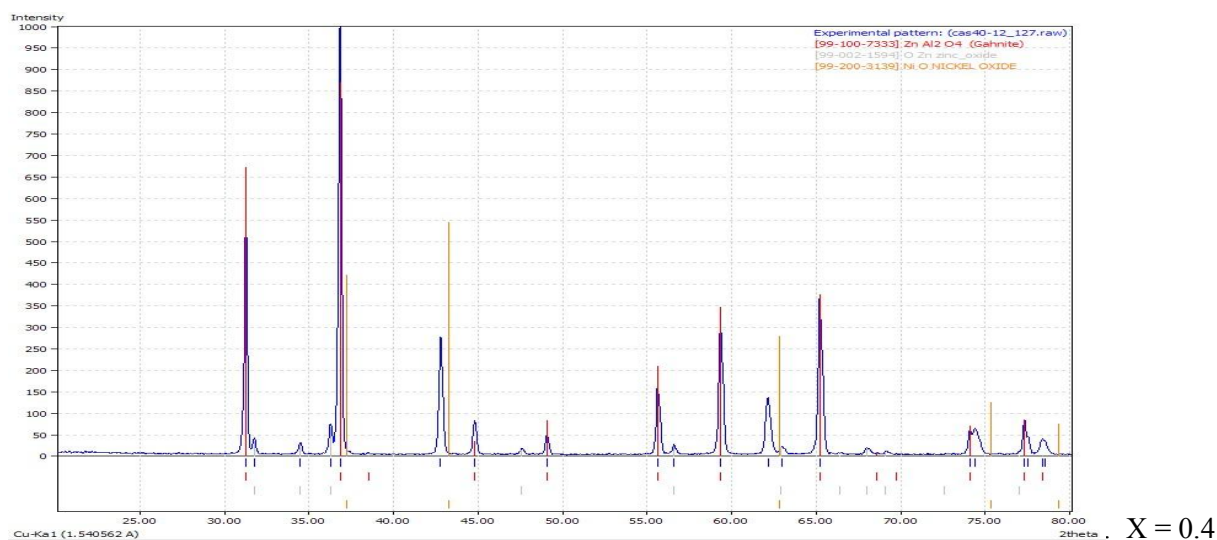
Ni_xZn_{1-x}Al₂O₄

По изменению цвета можно сказать о том ,какой тип шпинели мы получили, нормальной или обращенной(Y[XY]O₄, где коэффициент обратности по-разному варьируется). При 1000 и 1100⁰С и до прожига преобладают синие оттенки, и с ростом температуры и доли никеля в образце насыщенность синим почти везде увеличивается. Значит мы имеем дело с обращенной шпинелью и Ni преимущественно замещает Zn в октаэдре. При 900⁰С ,судя по цвету, Ni также переходит в тетра - позиции.



-Это к сожалению единственная рентгенограмма шпинели полученная после рфа всех образцов.

ZnNi_xAl_{2-x}O_{4-0.5x}



Этот тип шпинели образует два ряда твердых растворов на основе оксидов(вследствие замещения алюминия никелем) и шпинели никеля и цинка.

Итоги работы.

Выводы.

- Получены однофазные образцы в районе до 1% и после 71% ,что согласуется с литературными данными для системы NiO-ZnO.
- Посчитаны параметры решетки для двух однофазных образцов. Они увеличиваются (радиус катиона цинка больше) по сравнению с параметром матрицы их решетки(NiO).
- Ni замещая Al в шпинели состава $ZnAl_2O_4$ образует систему NiO-ZnO.
- Уже оксалаты металлов образуют твердые р-ры и их насыщенность голубым цветом зависит от кол-ва никеля.
- В различных координационных окружениях из атомов кислорода ион Ni^{2+} придаёт соединениям различные окраски (жёлтую в тетраэдре и голубую в октаэдре)

Пожелания.

- Для шпинелей состава

$ZnNi_xAl_{2-x}O_{4-0.5x}$ исследовать более широкую область концентраций для получения двухфазных(а будут ли там однофазные) образцов

- Учиться не на своих ошибках.
- Грамотно распределять время практикума.

Разбито:

- ❖ 2 хим.стакана
- ❖ 1 цигель
- ❖ 1 стеклянная палочка

Израсходовано:

- ❖ 25 грамм алюаммонийных квасцов
- ❖ 5 грамм никельамонийного шенита

Сдано:

- ❖ 21.07 грамм цинкаммонийного шенита

Использованная литература

1. А. Вест «Химия твёрдого тела»
2. Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский «Диаграммы состояния силикатных систем»
3. Bates C.H. , W.B. White , R. Roy “Journal for Inorganic Nuclear Chemistry”
4. Брусенцов Ю. А., Минаев А. М. Основы физики и технологии оксидных полупроводников
5. Дымшакова А., Филиппов Я. Отчёт по десятинедельному практикуму «Синтез шпинели общего вида $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ » 2004 г.
6. Дё В., Саматов И., Синтез и свойства систем $ZnO-NiO$, $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$, $Al_2O_3-Cr_2O_3$
7. Третьяков Ю.Д. «Химия твёрдого тела»

8. Панова Т.В., Блинов В.И. Определение параметров элементарной ячейки кристаллов: Учебно-методические указания к выполнению лабораторной работы по курсу "Рентгеноструктурный анализ". Омск, 2004. 15с.