

Отчет по десятинедельному практикуму:

Синтез и исследование шпинелей состава: $(\text{Zn,Ni})\text{Al}_2\text{O}_4$,
 $(\text{Zn,Cr})\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$, и оксидных
систем: ZnO-NiO , MgO-NiO , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

Выполнили:

Аносов А.А.
Горбачев Е.А.
Деркачев А.В

Руководители:

Жиров А.И.
Брылев О.А.
Григорьева А.В.
Гаршев А.В.

2012 год

Оглавление

Задачи	3
<i>Основные задачи</i>	3
<i>Сопутствующие задачи</i>	3
Введение	4
Шпинели	4
<i>Физико-химические свойства</i>	5
<i>Группы шпинелей</i>	6
<i>Истинная шпинель</i>	7
<i>Происхождение</i>	8
<i>Структуры шпинели</i>	9
<i>Синтетические шпинели</i>	9
О РФА	10
<i>Структура NaCl</i>	10
<i>Плотнейшие шаровые упаковки и кладки (ПШУ и ПШК)</i>	11
<i>Схема рентгеновской трубки</i>	12
<i>Рентгеновское излучение</i>	14
<i>Дифракционные методы</i>	15
<i>Примеры кристаллографических плоскостей для кубической решетки</i>	16
<i>Размеры элементарных ячеек</i>	17
<i>Рентгенограмма $Zn Al_{1.95} Cr_{0.05} O_4$</i>	18
План работы	19
Экспериментальная часть	20
<i>Метод прямого спекания</i>	21
<i>Метод карбонатного соосаждения</i>	25
<i>Метод оксалатного соосаждения</i>	28
РФА	29
Закон Вегарда	30
Результаты	33
Выводы	34
Послание будущим поколениям	35
Список литературы	36
Благодарности	37

Задачи

Основные задачи

- Синтез соединений состава $(\text{Zn,Ni})\text{Al}_2\text{O}_4$, $(\text{Zn,Cr})\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$ твердых растворов ZnO-NiO , MgO-NiO , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$
- Синтез прекурсоров
- Исследование полученных соединений методом рентгенофазового анализа
- Оформление полученных результатов в форме отчета
- Выработать навык работы в лаборатории

Сопутствующие задачи

- Обучение приложению WinXrow
- Освоение процессов декантирования и промывания
- Научиться пользоваться справочной литературой

Введение

Шпинели



Формула	$MgAl_2O_4$
Цвет	Разные, красного до синего в розовато-лиловый. Темно-зеленый, коричневый. Черный
Окружение	Кубическое, октаэдрические
Сингония	Кубическая
Твердость по шкале Мооса	7,5 - 8,0
Блеск	Стекловидный
Прозрачность	От прозрачного до полупрозрачного
Удельный вес	3,6 - 4,1
Оптические свойства	Изотропный
Показатель преломления	1,719
Плеохроизм	Отсутствует
Растворимость	Нерастворимы

Шпинель —

редкий минерал кубической сингонии, оксид магния и алюминия.

Название минерала заимствовано из немецкого языка;

немецкое *Spinell*, по-видимому,

происходит

от латинского слова *spinella* —

уменьшительное от *spina* ‘шип, колючка’, что связано с характерной остроконечной формой кристаллов.

Есть также версия, что *Spinell* происходит от греческого σπίν(ν)ος ‘зяблик’ — из-за сходства цвета.



Физико-химические свойства

Размером кристаллы обычно невелики, но иногда встречаются более фута длиной, весом около пуда (Южный Урал, Северная Америка). Твёрдость по шкале Мооса — 8. Удельный вес 3,5—

4,1. Двупреломление, плеохроизм отсутствуют. Дисперсия 0,020. Люминесценция обычно отсутствует, иногда бывает жёлто-зелёная, красная, оранжевая.

Состав (%): MgO — 28,2; Al_2O_3 — 71,8.

Очень редко шпинель водяно-прозрачна, чаще кристаллы бывают окрашены в различные сочные цвета: бурый, чёрный, розовый, красный, синий. Блеск яркий стеклянный. Некоторые разновидности шпинели считаются драгоценными камнями, носящими в продаже разнообразные названия, в зависимости от цвета, прозрачности и местности.

По химическому составу — алюминат магния $MgAl_2O_4$, причём часть магния часто замещается железом или (реже) цинком, а часть алюминия — железом или реже хромом. Железо и хром являются хромофором.

Шпинель образуется в контактово-метасоматических породах, скарнах.

Накапливается в россыпях, ассоциируется

с магнетитом, везувианом, пироксенами, гранатами, хлоритами.

Образует кристаллы (как правило по форме октаэдры, реже — ромбические додекаэдры), которые редко бывают соединены в друзы, чаще это одиночные вросшие или выросшие на породе кристаллы. Часто встречаются двойники, где двойниковой плоскостью является грань октаэдра.

Группы шпинелей

Шпинели представляют класс минералов с общей формулой $A^{2+}B_2^{3+}O_4^{2-}$, которые кристаллизуются в кубической (изометрической) сингонии, с оксидом анионы расположены в кубической плотной упаковке (решетке), а катионы В занимают все или некоторые из октаэдрических и тетраэдрических мест в решетке. А и В могут быть двух-, трех- или четырехвалентными катионами, в том числе

катионами магния, цинка, железа, марганца, алюминия, хрома, титана и кремния. Анионами обычно становятся оксиды. А и В также могут быть одним и тем же металлом в различных степенях окисления, так, как в случае

Fe_3O_4 ($Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$).

Группы шпинелей составляют:

- Алюминиевые шпинели:
 - Шпинель: $MgAl_2O_4$
 - Ганит: $ZnAl_2O_4$
 - Герцинит: $FeAl_2O_4$
- Железные шпинели:
 - Купрошпинели: $CuFe_2O_4$
 - Франклинит: $(Fe, Mn, Zn)(Fe, Mn)_2O_4$
 - Якобит: $MnFe_2O_4$
 - Магнетит: Fe_3O_4
 - Грейгит: Fe_3S_4
 - Треворит: $NiFe_2O_4$
 - Ульвошпинели: $TiFe_2O_4$
 - Феррита цинка $(Zn, Fe)_2O_4$
- Хром шпинели:
 - Хромированный: $FeCr_2O_4$
 - Магнохромит: $MgCr_2O_4$
- Другие минералы со структурой шпинели:
 - Рингвудит: $(Mg, Fe)_2SiO_4$



Есть много других соединений со структурой шпинели, например, тиошпинели и селеношпинели, которые можно синтезировать в лаборатории.

Истинная шпинель

Шпинель кристаллизуется в кубическую структуру; октаэдрическая формируется обычно у обратной шпинели. Она имеет октаэдрические расщепления и раковистые переломы. Ее твердость составляет 8, а удельный вес 3,5-4,1, прозрачность минерала изменяется от прозрачного до непрозрачного со стекловидным в матовым блеском. Соединение может быть бесцветным, но, как правило, с различными

оттенками красного, синего, зеленого, желтого, коричневого или черного. Существовавшие единственные бывшие шпинели, в настоящее время утрачены.. Некоторые шпинели являются

одними из самых известных драгоценных камней: Среди них Рубин Черного принца и " рубин Тимура " в британской короны, и «Кот-де-Бретань» ранее от французской короны. Самари Шпинель является крупнейшей известной шпинелью в мире, весом в 500 карат (100 г).



Прозрачная красная шпинель называют шпинель-рубины или Балаш рубинами. В

прошлом, до появления современной науки, шпинели и рубины были одинаково известны как рубины. После 18-го века слово рубин используется только для красного сорта жемчужиной минерального корунда и шпинели слово стало использоваться. "Балаш" происходит от Balascia, древнее название для Бадахшана, области в центральной Азии, расположенные в верхней долине реки Кокча, одним из главных притоков реки Амударья. Провинции Бадахшан на протяжении веков являлись основным источником красных и розовых шпинелей.

Происхождение

Шпинели, как драгоценные камни, давно были обнаружены в гравиях на Шри-Ланке и в известняках провинции Бадахшан в современном Афганистане и в Могоке в Бирме . Последние шпинели пригодные для ювелирной обработки были найдены в пластах мрамора Люк Иен (Вьетнам), Махэндж и матомбо (Танзания), Тсаво (Кения) и в гравиях Тундуру (Танзания) и Лакака (Мадагаскар). Шпинель может существовать как метаморфические минералы, а также может являться основным минералом в редких мафических магматических породах , в этих магматических породах дефицит щелочей по сравнению с алюминиевыми породами, а оксид алюминия может образовывать минеральный корунд или взаимодействовать с магнием с образованием шпинели. Вот почему шпинель и рубин часто встречаются вместе.



Шпинель, $(\text{Mg, Fe}) (\text{Al, Cr})_2 \text{O}_4$, распространена в перидотитах в верхней мантии Земли , примерно между 20 км и 120 км, возможно, и в меньших глубинах в зависимости от содержания хрома. В значительно меньших глубинах, над Мохо, кальциевый плагиоклаз является более стабильным глиноземным минералом в перидотитах, в то время как гранат является стабильной фазой, которая залегает глубже в мантии под шпинель область наибольшей стабильности.

Шпинель, $(\text{Mg, Fe}) \text{Al}_2 \text{O}_4$, составляет большую часть как минерал в богатых Ca-Al-включениями в некоторых метеоритах-хондритах .

Структуры шпинели

Структура нормальной шпинели - это, как правило, замкнутые кубические упаковки оксидов с одной октаэдрической и двумя тетраэдрическими позициями. Тетраэдрических позиций меньше, чем октаэдрических. V^{3+} ионы стремятся встать в октаэдрическое окружение из-за заряда, но могут занимать только половину октаэдрических позиций. $^{2+}$ ионы занимают 1/8 от тетраэдрических позиций. Типичный пример нормальной шпинели $MgAl_2O_4$.

Структура обратной шпинели отличается катионным распределением, в том, что все А катионы и половина В катионов занимают октаэдрические позиции, а другая половина В катионы занимают тетраэдрические. Типичный пример обратной шпинели - Fe_3O_4 , если Fe^{2+} ($^{2+}$) ионов D^6 высокого спина и Fe^{3+} (V^{3+}) ионов D^5 высокого спина.

Кроме того, существуют **промежуточные случаи**, где распределения катионов может быть описано как $(1-x B_x) [x/2 B_{1-x/2}]_2 O_4$, где скобки () и скобки [] используются для обозначения тетраэдрических и октаэдрических позиций соответственно. Так называемая инверсия, степень x принимает значения от 0 (нормальный) и 1 (обратное), и $x = 2/3$ для полностью случайного распределения катионов.

Для того чтобы объяснить распределение катионов в структуре шпинели, надо учитывать стабилизационные энергии кристаллического поля (CFSE) данных переходных металлов. Некоторые ионы предпочитают октаэдрическое окружение, это зависит от *d-электронов*. Если $^{2+}$ ионы имеют сильное предпочтение октаэдрического окружения, они будут пробиваться в него и вытеснять половину V^{3+} ионов из октаэдрических в тетраэдрические позиции. Если V^{3+} ионы имеют низкую или нулевую *энергию стабилизации октаэдрическим полем* (OSSE), то они не имеют предпочтений и занимают тетраэдрические позиции.

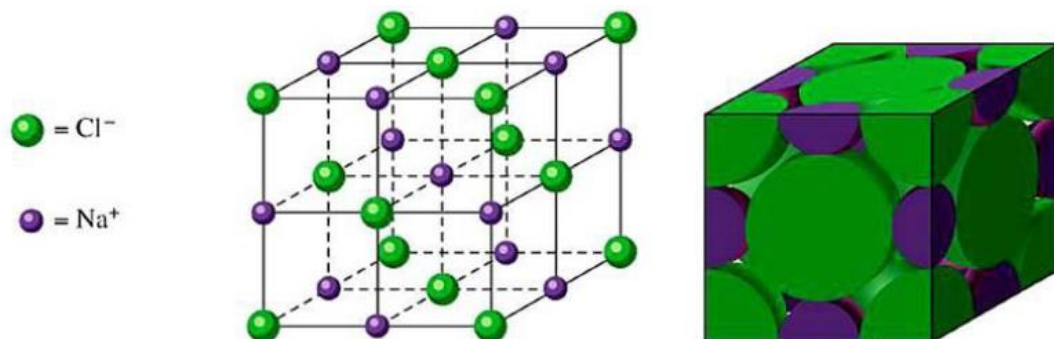
Синтетические шпинели

Синтетическая шпинель была случайно синтезирована в середине 18-ого века, и совсем недавно была описана в научной литературе (2000 и 2004 гг.).

О РФА

Информацию об элементном составе различных объектов (горных пород, минералов, химических соединений, сплавов и т. д.) можно получить с помощью разнообразных аналитических методов, чаще всего предполагающих разрушение вещества. Число химических элементов, из которых построены материальные тела, ограничено, и варианты состава ограничены их количеством лишь не намного превышающим 100. В то же время сложные вещества, образующиеся в результате соединения элементов между собой, исчисляются многими сотнями тысяч. Эти сложные вещества обладают самыми разнообразными свойствами, причем различие этих свойств обуславливается различиями химического состава и различиями во взаимном расположении атомов (структуре). Лишь дифракционные методы (рентгеновский, нейтронографический или электронографический) обладают уникальной возможностью давать характеристику кристаллическим фазам. Понятие кристаллическая фаза определяет пространственно однородное, равновесное состояние вещества, характеризуемое определенным элементным составом и структурой.

Структура NaCl



ГЦК упаковка анионов,
катионы – в **октаэдрических пустотах**.
Координация (6,6)

$$N(\text{Na}^+) = 1 + 12 \times (1/4) = 4$$
$$N(\text{Cl}^-) = 8 \times (1/8) + 6 \times (1/2) = 4$$

$$\frac{r_-}{r_+} = \sqrt{2} + 1 = 2.41$$

$$\rho(\text{NaCl}) = \frac{M(\text{NaCl})}{\left[2r(\text{Na}^+) + 2r(\text{Cl}^-)\right]^3 \frac{N_A}{4}}$$

Основные преимущества рентгенографического анализа заключается в том, что исследуется само твердое тело в неизменном состоянии и результатом анализа является непосредственно определение вещества или его составляющих.

Рентгеновские лучи исследуют кристалл, т.е. само соединение; более того, в случае полиморфных тел рентгеновские лучи дают возможность различить отдельные модификации, свойственные данному веществу (сера ромбическая и моноклинная, CaCO_3 - кальцит или арагонит). Для исследования вещества требуется очень небольшое количество вещества, которое в процессе проведения аналитической операции не разрушается.

Тело определенного химического состава в результате какого-либо физического воздействия (механического, термического) может в сильной степени изменять свои свойства. Большей частью это обуславливается изменением кристаллической структуры (фазовое превращение) или искажением этой структуры под действием внешних сил или внутренних напряжений.

Плотнейшие шаровые упаковки и кладки (ПШУ и ПШК)

NaCl - трехслойная ПШУ, образуемая Cl^- , где Na^+ занимают все октаэдрические пустоты (или *vice versa*);

CsCl – простая кубическая кладка из Cl^- , где Cs^+ занимает все кубические пустоты;

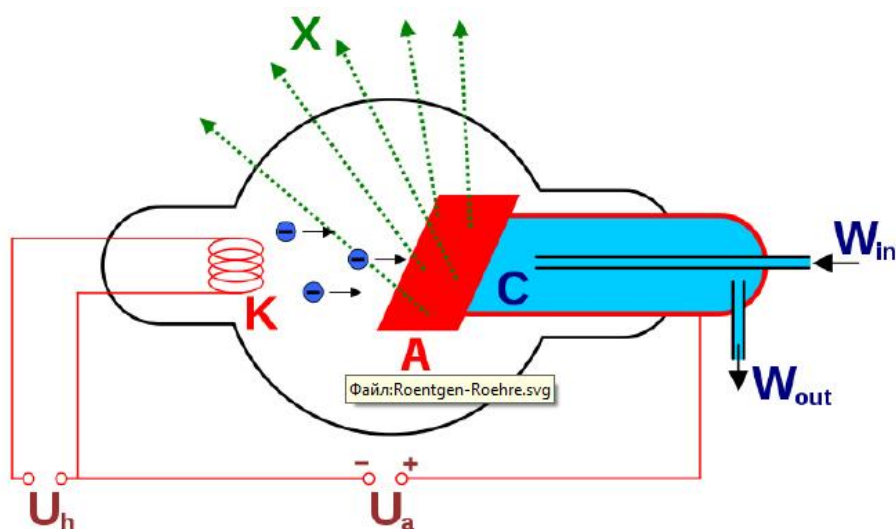
CaF_2 - простая кубическая кладка из F^- , где Ca^{2+} занимают половину кубических пустот в шахматном порядке:

MgAl_2O_4 - трехслойная ПШУ атомов O, $1/2$ октаэдрических и $1/8$ тетраэдрических пустот заполнены ионами Al и Mg;

Сфалерит - трехслойная ПШУ ионов S^{2-} , где Zn^{2+} занимает $1/2$ тетраэдрических пустот

Дифракционные методы позволяют подмечать малейшие изменения в состоянии атомной решетки кристалла, не улавливаемые другими методами. Значение структурных исследований весьма велико. Определение связи между атомной структурой и свойствами вещества позволяет устанавливать рациональный контроль за технологическими процессами, раскрывать причины изменения этих свойств под действием того или иного фактора, дает возможность более сознательно управлять технологическим процессом и изменять его в нужном направлении.

Схема рентгеновской трубки



1% кинетической энергии электрона идёт на рентгеновское излучение, 99% энергии превращается в тепло

- ✓ Рентгеновские лучи образуются при бомбардировке металлической мишени электронами высокой энергии
- ✓ Электроны высокой энергии выбивают электроны внутренних оболочек атомов

На практике наибольшее распространение получил рентгеновский порошковый метод, который в основном и используется в рентгенофазовом анализе. Проблемам рентгенофазового анализа как метода идентификации кристаллических фаз посвящено достаточно большое количество публикаций, статей, обзоров, монографических изданий (различные руководства и учебные пособия). Этот метод в настоящее время наиболее применим по сравнению с другими рентгеновскими методами. Объяснение этому заключено в том, что многие природные и синтетические, технически важные

материалы чаще всего находятся в поликристаллическом состоянии, и только в таком состоянии возможно изучение их структуры и свойств. Поликристаллический материал представляет собой совокупность множества мелких, чаще всего, разориентированных кристалликов, которые могут быть плотно сцеплены между собой как в металлах и сплавах или находиться в виде измельченного порошка.

Иногда поликристаллическое вещество может состоять из кристалликов различных фаз.

Преимуществом метода порошка является следующее:

- препарат не разрушается при анализе;
- для анализа требуется небольшое количество вещества;
- отсутствует необходимость выращивания и ориентировки монокристаллов соединения;
- относительная простота необходимых расчетных операций (нахождение значений $d(hkl)$ и оценка интенсивности отражений $I(hkl)$);
- возможность различать модификации и изомеры одного и того же химического соединения.

Рентгенография поликристаллических образцов позволяет:

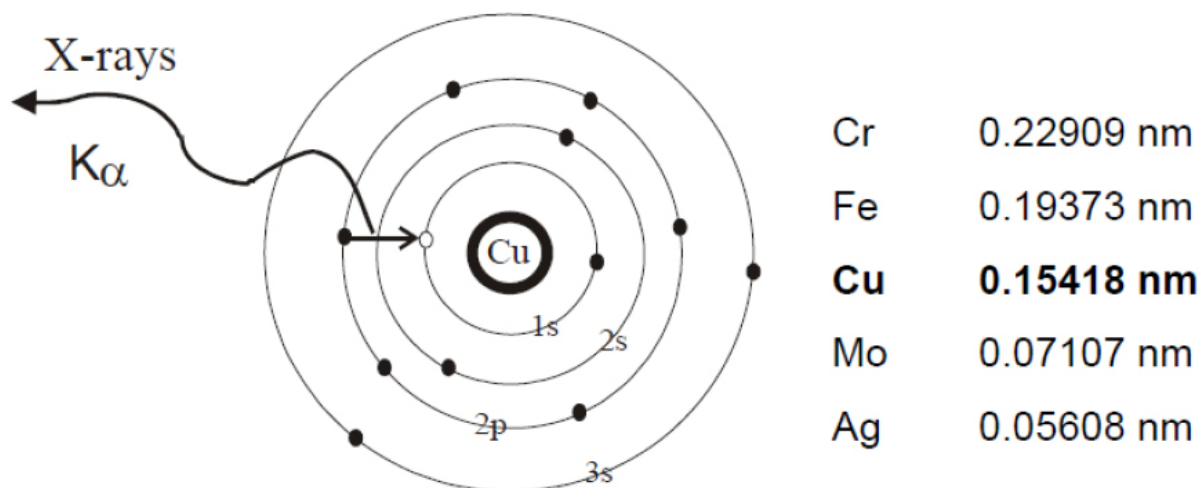
- определять состояния твердого тела (кристаллическое, аморфное, аморфное с кристаллическими включениями);
- определять параметры элементарной ячейки неизвестного вещества;
- производить структурный анализ несложных структур - определять координаты атомов в элементарной ячейке;
- исследовать фазовые переходы;
- исследовать фазовый состав вещества (выполнять качественный и количественный анализы).

Каждое кристаллическое вещество характеризуется своей решеткой, определенным химическим составом и определенным распределением атомов по элементарной ячейке решетки. Геометрия решетки определяет собой набор межплоскостных расстояний (следовательно, брэгговских углов φ

при дифракции на заданном излучении). Индивидуальность и распределение атомов определяет интенсивность дифрагированных лучей. Т.е. дифракционная картина является как бы своеобразным «паспортом» химического соединения, его «дактилоскопическим отпечатком», по которому можно установить, какому из уже известных ранее соединений соответствует полученная рентгенограмма. Поэтому метод рентгеновского фазового анализа называют иногда методом рентгеновской дактилоскопии.

Рентгеновское излучение

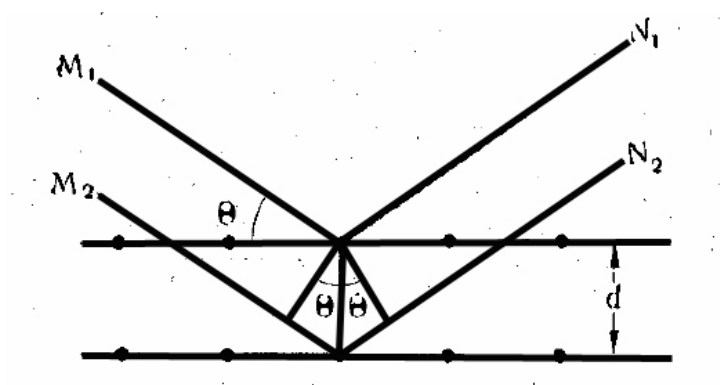
- ✓ На место выбитых электронов перемещаются электроны с более удаленных оболочек, испуская при переходе рентгеновские лучи
- ✓ Длина волны рентгеновского излучения зависит от природы мишени



Kα1, Kα2 – излучение

Качественный рентгенофазовый анализ заключается в идентификации кристаллических фаз на основе присущих им значений межплоскостных расстояний $d(hkl)$ и соответствующих интенсивностей линий $I(hkl)$ рентгеновского спектра;

Дифракционные методы

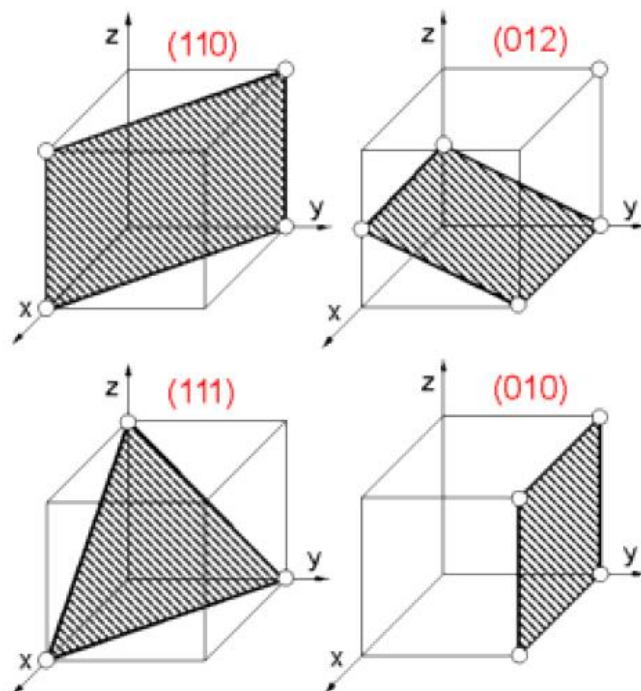


$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

формула Брэгга - Вульфа

Рентгеновские лучи рассеиваются электронными оболочками атомов. Лучи, рассеянные разными атомами, интерферируют, складываясь или вычитаясь.

Примеры кристаллографических плоскостей для кубической нешетки



Интенсивность линий

Структурная амплитуда $\rightarrow F_{hkl} = \sum_j f_j \cdot \exp(2\pi i \cdot (hx_j + ky_j + lz_j))$

$$I_{hkl} = A \cdot |F_{hkl}|^2$$

Ширина линий

$$\beta = \frac{\lambda}{L \cdot \cos \theta}$$

формула Шерера

FWHM

(full width at half maximum)

$$\beta = 2 \frac{\Delta d}{d} \cdot \operatorname{tg} \theta$$

положения линий – геометрия решетки (расстояния, углы)

интенсивность – координаты атомов

ширина – несовершенство кристалла

Размеры элементарных ячеек

Формулировка закона Брэгга с учетом особенностей кристаллического строения:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

h, k, l – индексы Миллера, определяющие, на сколько частей соответствующая их набору плоскость делит элементарную ячейку.

Для ортогональных ячеек: $1/d^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$

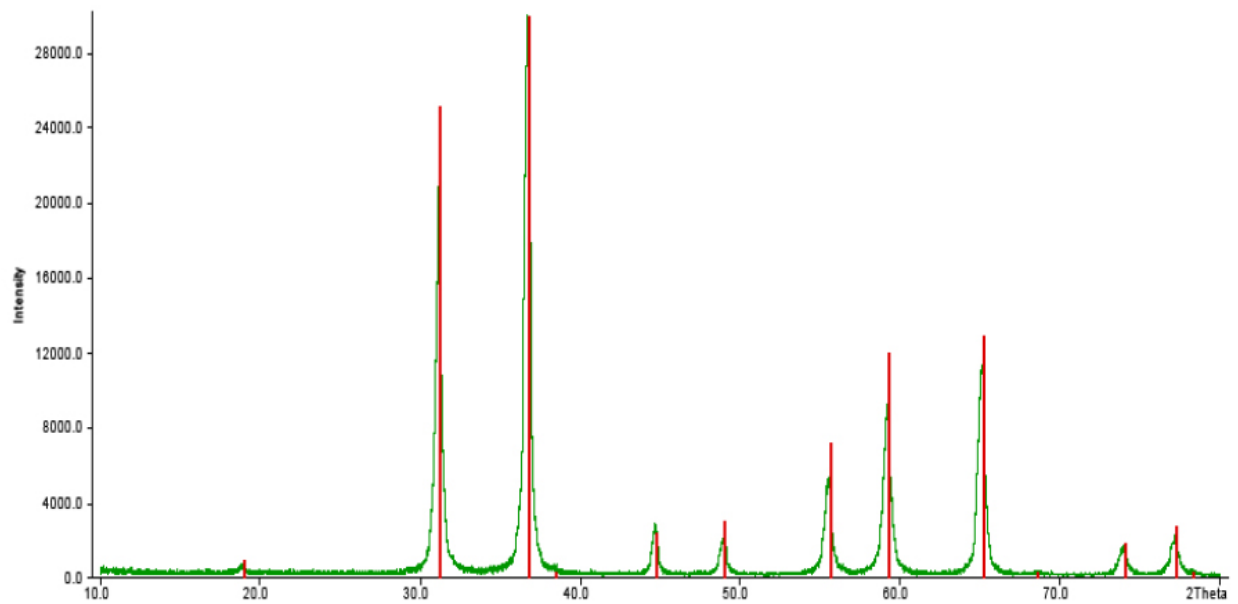
(в частности для кубической ячейки $1/d^2 = h^2/a^2$)

Для гексагональной ячейки: $1/d^2 = (4/3)(h^2 + k^2 + hk)/a^2 + l^2/c^2$

Процедура присвоения индексов Миллера каждому межплоскостному расстоянию для данного вещества называется индицированием. В результате процесса определяются параметры элементарной ячейки.

Количественный анализ заключается в определении количества тех или иных фаз в смеси; определении средних размеров кристаллов, зерен в образце, функции распределения их по размерам, по анализу профиля линий; изучении внутренних напряжений – проведении анализа профиля дифракционных линий и сдвига положения этих линий; изучении текстур, т.е. характера преимущественной ориентации кристаллитов. Количественный рентгеновский фазовый анализ основан на зависимости интенсивности дифракционного отражения от содержания i с соответствующей фазы в исследуемом объекте.

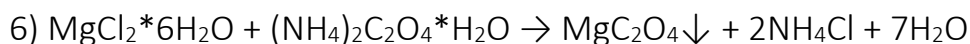
Рентгенограмма $\text{Zn Al}_{1.95} \text{Cr}_{0.05} \text{O}_4$



- Параметры съемки (интервал, шаг 2Θ , время накопления)
- График «интенсивность - 2Θ »
- Съемка с внутренним стандартом
- Пики сдвинуты в сторону меньших углов ($r(\text{Cr}^{3+})$ vs. $r(\text{Al}^{3+})$)
- Закон Вегарда

План работы

1. Синтезировать прекурсоры
 - MgC_2O_4
 - NiC_2O_4
2. Синтезировать соединения (шпинели)
 - $(\text{Zn}, \text{Ni})\text{Al}_2\text{O}_4$
 - $(\text{Zn}, \text{Cr})\text{Al}_2\text{O}_4$
 - $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$
 - $\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$
 - $\text{ZnO}-\text{NiO}$
 - $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$
3. Исследовать полученные вещества
4. Обработать полученные данные
5. Сделать выводы

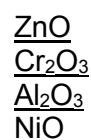
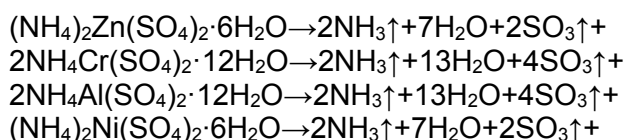


Готовим четыре горячих раствора (в литровых стаканах): два раствора оксалата аммония, по одному никелевого и цинкового шенита. Сливаем шенниты с оксалатом попарно в два стакана, помешивая стеклянной палочкой. Выпадают кристаллы светло-салатового цвета. Фильтруем с помощью фильтра Шотта на водоструйном насосе, промыв затем спиртом.

Метод прямого спекания

Реактивы:

Целевые продукты:



Суть данного метода состоит в спекании оксидов, образующихся из шенитов, разлагающихся при нагревании. Смесь исходных веществ, взятых в нужном соотношении, для увеличения гомогенизации перетиралась и прокаливалась в фарфоровом тигле на газовой горелке под тягой. Во время прокаливания было заметно выделение газов. Смесь периодически снималась и перемешивалась для удаления пузырей воздуха, возникающих на поверхности в процессе обжига. Далее смесь снова перетиралась в ступке и отжигалась на воздуходувной горелке до полного удаления SO_3 , NH_3 и H_2O . Смесь перетиралась ещё раз и, после этого, происходил отжиг в муфельной печи при температуре 1200°C .



Расчёт состава					ZnNi _x Al _{2-x} O ₄
	Zn	Ni	Al		x
B1		1	0,3	1,7	0,3
B2		1	0,6	1,4	0,6
B3		1	0,8	1,2	0,8
Моли	(NH ₄) ₂ Zn(SO ₄) ₂ *6H ₂ O	(NH ₄) ₂ Ni(SO ₄) ₂ *6H ₂ O	NH ₄ Al(SO ₄) ₂ *12H ₂ O		
Mr	401,686	394,989	453,331		
B1	0,002592456	0,000777737	0,004407175		
B2	0,002470593	0,001482356	0,00345883		
B3	0,002395522	0,001916417	0,002874626		
Массы	(NH ₄) ₂ Zn(SO ₄) ₂ *6H ₂ O	(NH ₄) ₂ Ni(SO ₄) ₂ *6H ₂ O	NH ₄ Al(SO ₄) ₂ *12H ₂ O		
B1	1,041353304	0,307197488	1,997909184		
B2	0,992402434	0,585514125	1,56799466		
B3	0,962247536	0,756963782	1,303157106		
Выход	Теоретический	Практический	%		
B1	0,5	0,4	80		
B2	0,5	0,38	76		
B3	0,5	0,4	80		

					Zn _{1-x} Ni _x Al ₂ O ₄
	Zn	Ni	Al		x
B4		0,7	0,3	2	0,3
B5		0,4	0,6	2	0,6
B6		0,2	0,8	2	0,8
моли	(NH ₄) ₂ Zn(SO ₄) ₂ *6H ₂ O	(NH ₄) ₂ Ni(SO ₄) ₂ *6H ₂ O	NH ₄ Al(SO ₄) ₂ *12H ₂ O		
Mr	401,686	394,989	453,331		
B4	0,001930024	0,000827153	0,005514354		
B5	0,001115226	0,001672839	0,005576131		
B6	0,000561809	0,002247236	0,005618091		
массы	(NH ₄) ₂ Zn(SO ₄) ₂ *6H ₂ O	(NH ₄) ₂ Ni(SO ₄) ₂ *6H ₂ O	NH ₄ Al(SO ₄) ₂ *12H ₂ O		
B4	0,7752636	0,326716384	2,499827676		
B5	0,44797079	0,660753179	2,52783326		
B6	0,225670856	0,887633682	2,54685488		
выход	Теоретический	Практический	%		
B4	0,5	0,4	80		
B5	0,5	0,42	84		
B6	0,5	0,43	86		

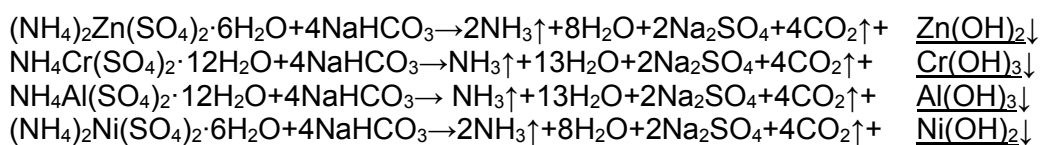
					ZnCr _x Al _{2-x} O ₄
	Zn	Cr	Al		x
D1		1	0,3	1,7	0,3
D2		1	0,6	1,4	0,6
D3		1	0,8	1,2	0,8
моли	(NH ₄) ₂ Zn(SO ₄) ₂ *6H ₂ O	(NH ₄)Cr(SO ₄) ₂ *12H ₂ O	NH ₄ Al(SO ₄) ₂ *12H ₂ O		
Mr	401,686	478,345	453,331		
D1	0,002619746	0,000785924	0,004453568		
D2	0,002520639	0,001512383	0,003528895		
D3	0,002458631	0,001966905	0,002950357		
массы	(NH ₄) ₂ Zn(SO ₄) ₂ *6H ₂ O	(NH ₄)Cr(SO ₄) ₂ *12H ₂ O	NH ₄ Al(SO ₄) ₂ *12H ₂ O		
D1	1,052315279	0,375942716	2,018940501		
D2	1,012505394	0,723441035	1,599757313		
D3	0,987597681	0,940859105	1,33748842		
выход	Теоретический	Практический	%		
D1	0,5	0,42	84		
D2	0,5	0,4	80		
D3	0,5	0,41	82		

					Zn _{1-x} Cr _x Al ₂ O ₄
	Zn	Cr	Al		x
D4		0,7	0,3	2	0,3
D5		0,4	0,6	2	0,6
D6		0,2	0,8	2	0,8
моли	(NH ₄) ₂ Zn(SO ₄) ₂ *6H ₂ O	(NH ₄)Cr(SO ₄) ₂ *12H ₂ O	NH ₄ Al(SO ₄) ₂ *12H ₂ O		
Mr	401,686	478,345	453,331		
D4	0,001951646	0,00083642	0,005576131		
D5	0,001140787	0,00171118	0,005703934		
D6	0,000579244	0,002316976	0,005792441		
массы	(NH ₄) ₂ Zn(SO ₄) ₂ *6H ₂ O	(NH ₄)Cr(SO ₄) ₂ *12H ₂ O	NH ₄ Al(SO ₄) ₂ *12H ₂ O		
D4	0,783948882	0,400097192	2,52783326		
D5	0,458238078	0,818534477	2,585770054		
D6	0,232674231	1,108314006	2,625892905		
выход	Теоретический	Практический	%		
D4	0,5	0,39	78		
D5	0,5	0,42	84		
D6	0,5	0,41	82		

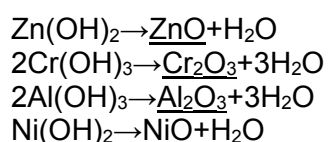
Метод карбонатного соосаждения

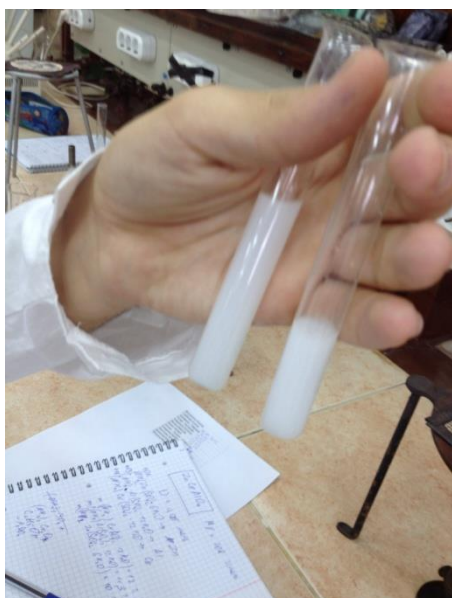
Реактивы:

Целевые продукты:



В стакан с кипящей водой на магнитной мешалке высыпали перемешанную смесь квасцов и сухого гидрокарбоната натрия. Полученный хлопьевидный осадок гидроксилов многократно промывался дистиллированной водой до полного удаления карбоната и сульфата натрия из раствора. Пробу на сульфат- и карбонат-анионы проводили добавлением небольшого количества хлорида бария, который дает белый осадок с этими анионами. Раствор промывался до отрицательной пробы. После многократного промывания осадок фильтровался на бумажном фильтре и сушился в печи, перетирался в ступке и отжигался на газовой горелке. Смесь перетиралась ещё раз и, после этого, происходил отжиг в муфельной печи при температуре 1200°C.





Расчёт состава	ZnO	NiO	Cr ₂ O ₃	MgO	
Mr		81	75	152	40
3		0,8	0,2		
4		0,6	0,4		
5		0,4	0,6		
8		0,8		0,2	
9		0,6		0,4	
10		0,4		0,6	
11			0,15		0,85
12			0,4		0,6
Моли оксидов	ZnO	NiO	Cr ₂ O ₃	MgO	
3	0,010025063	0,002506266			
4	0,007633588	0,005089059			
5	0,005167959	0,007751938			
8	0,008403361		0,00210084		
9	0,005484461		0,003656307		
10	0,003236246		0,004854369		
11		0,003314917		0,01878453	
12		0,007407407		0,011111111	

Моли квасцов		$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	NaHCO_3
Mr		399	393	477	84
	3	0,010025063	0,002506266		0,050125313
	4	0,007633588	0,005089059		0,050890585
	5	0,005167959	0,007751938		0,051679587
	8	0,008403361		0,004201681	0,050420168
	9	0,005484461		0,007312614	0,0511883
	10	0,003236246		0,009708738	0,051779935

Массы квасцов		$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	NaHCO_3
	3	4	0,984962406		4,210526316
	4	3,045801527	2		4,27480916
	5	2,062015504	3,046511628		4,341085271
	8	3,352941176		2,004201681	4,235294118
	9	2,188299817		3,488117002	4,299817185
	10	1,291262136		4,631067961	4,349514563

Содержание	Cr_2O_3	Al_2O_3	%
Mr	152	102	
R1	1	19	5%
R2	1	27,57142857	3,50%
R3	1	39	2,50%

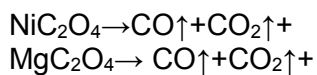
Моли	$\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	NaHCO_3
Mr	478	453	84
R1	0,000956938	0,018181818	0,076555024
R2	0,000674699	0,01860241	0,077108434
R3	0,000484262	0,018886199	0,07748184

Массы	$\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	NaHCO_3
R1	0,457416268	8,236363636	6,43062201
R2	0,322506024	8,426891566	6,477108434
R3	0,231476998	8,555447942	6,508474576

Выход	Теоретический	Практический	%
R1	2	1,5	75
R2	2	1,4	70
R3	2	1,2	60

Метод оксалатного соосаждения

Реактивы:



Целевые продукты:



Полученные и просушенные кристаллы оксалатов перетираем как можно тщательнее и, взвесив, перекладываем в тигли для разложения, прокаливая затем на газовой горелке достаточное время. Цвет порошков постепенно меняется от салатного до темно-серого.

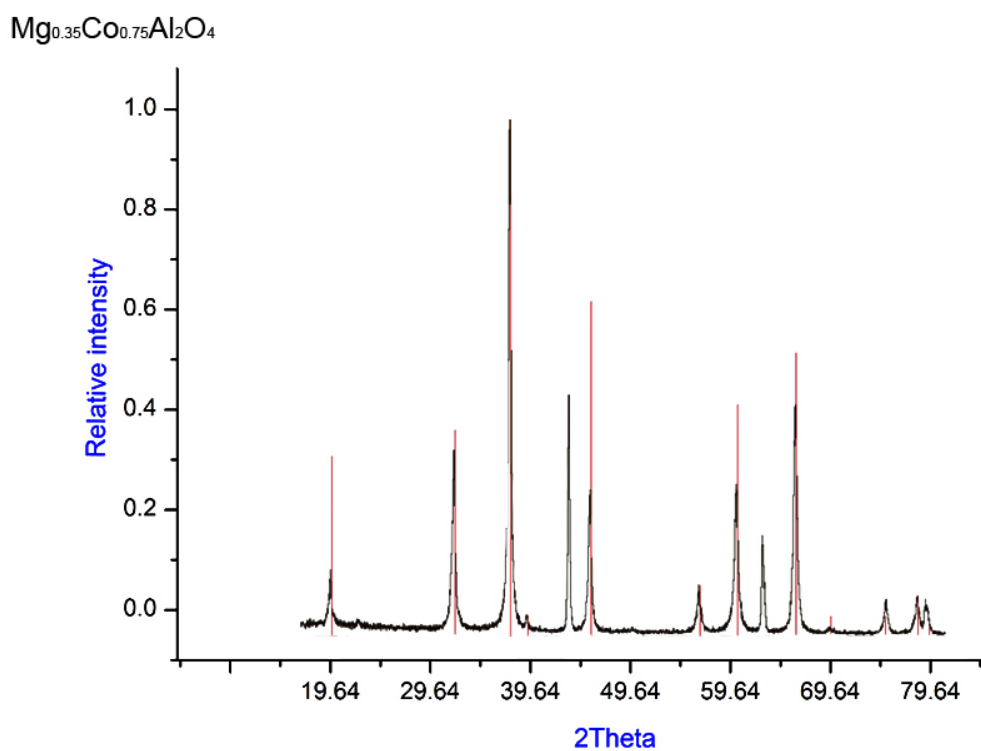
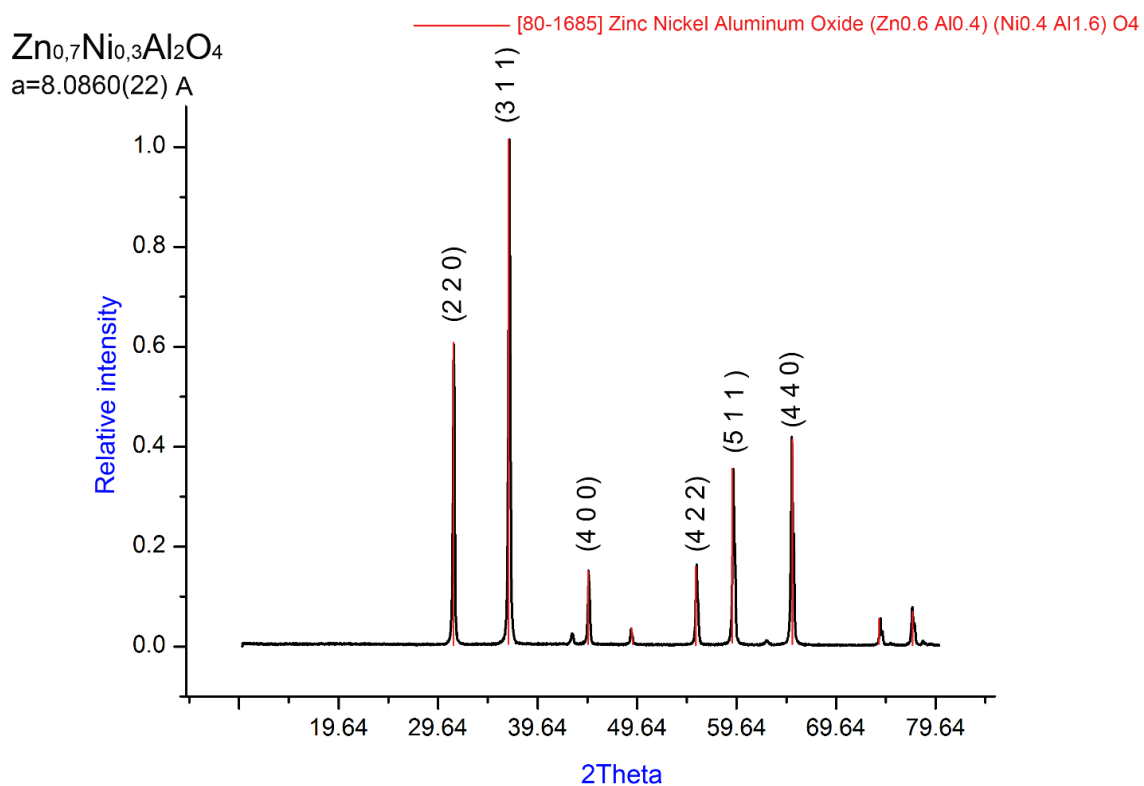
Смеси перетирались ещё раз и, после этого, происходил отжиг в муфельной печи при температуре 1200°C.

Моли прекурсоров		NiC ₂ O ₄	MgC ₂ O ₄
Mr		147	112
	11	0,003314917	0,01878453
	12	0,007407407	0,011111111
Σ		0,010722325	0,029895641
Массы солей		(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ *H ₂ O	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ *H ₂ O
Mr		142	142
→		1,522570084	4,245181093
		NiSO ₄ *7H ₂ O	MgCl ₂ *6H ₂ O
Mr		281	203
→		3,012973194	6,068815224

Выход		Теоретический	Практический	%
	3	1	0,78	78
	4	1	0,8	80
	5	1	0,7	70
	8	1	0,75	75
	9	1	0,83	83
	10	1	0,83	83
	11	1	0,65	65
	12	1	0,7	70

РФА

Не будем лукавить РФА всех наших шпинелей мы не обработали, но кое-что есть, вот самая лучшая часть, и мы с радостью представляем ее вашему вниманию.



Закон Вегарда

Это аппроксимированное эмпирическое правило, которое гласит, что существует линейная зависимость при постоянной температуре между свойствами кристаллической решетки сплава и концентрацией отдельных его элементов.

Параметр решетки описывается линейной функцией от мольной доли одного из компонентов, например для твёрдых растворов $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ и $\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$:

$$a_{\text{SiGe}} = xa_{\text{Si}} + (1 - x)a_{\text{Ge}}$$
$$a_{\text{InPAs}} = xa_{\text{InP}} + (1 - x)a_{\text{InAs}}$$

Следует отметить, что данное эмпирическое правило выполняется не всегда. Подтверждение тому будет приведено ниже.

Рассмотрим пример для одной из наших шпинелей, а именно для шипели $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$.

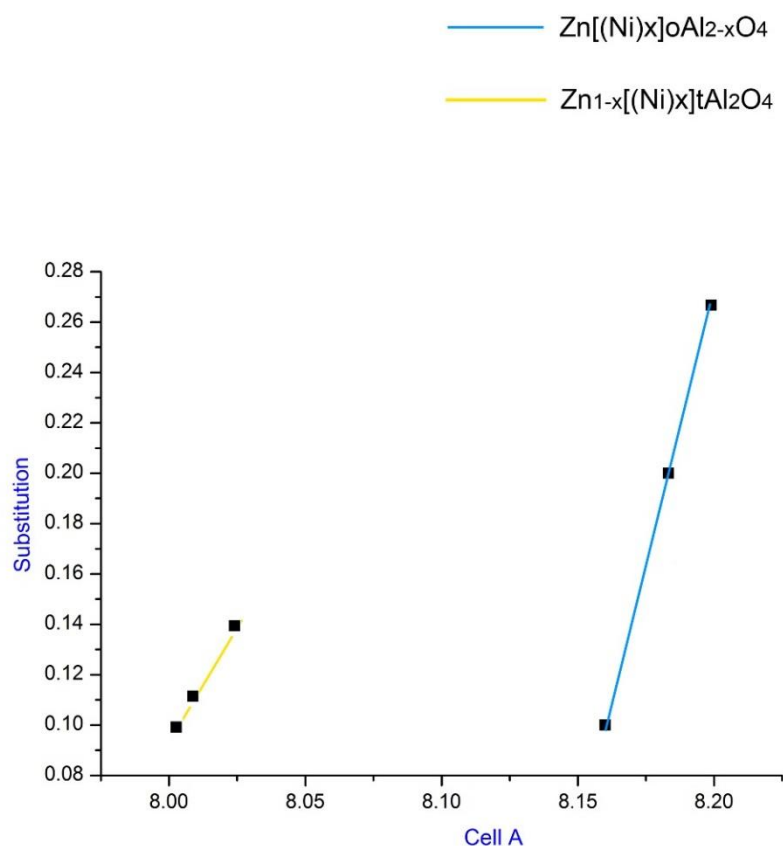
1. По закону Вегарда находим мольную долю замещающего вещества:

$$a(\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4) = (1-x)a(\text{ZnAl}_2\text{O}_4) + x a(\text{NiAl}_2\text{O}_4)$$
$$a(\text{Zn}(\text{Al}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_4) = (1-x)a(\text{ZnAl}_2\text{O}_4) + x a(\text{ZnNi}_2\text{O}_4)$$

2. Записываем зависимость параметра кристаллической решетки от мольной доли замещающего вещества (заполняем таблицу):

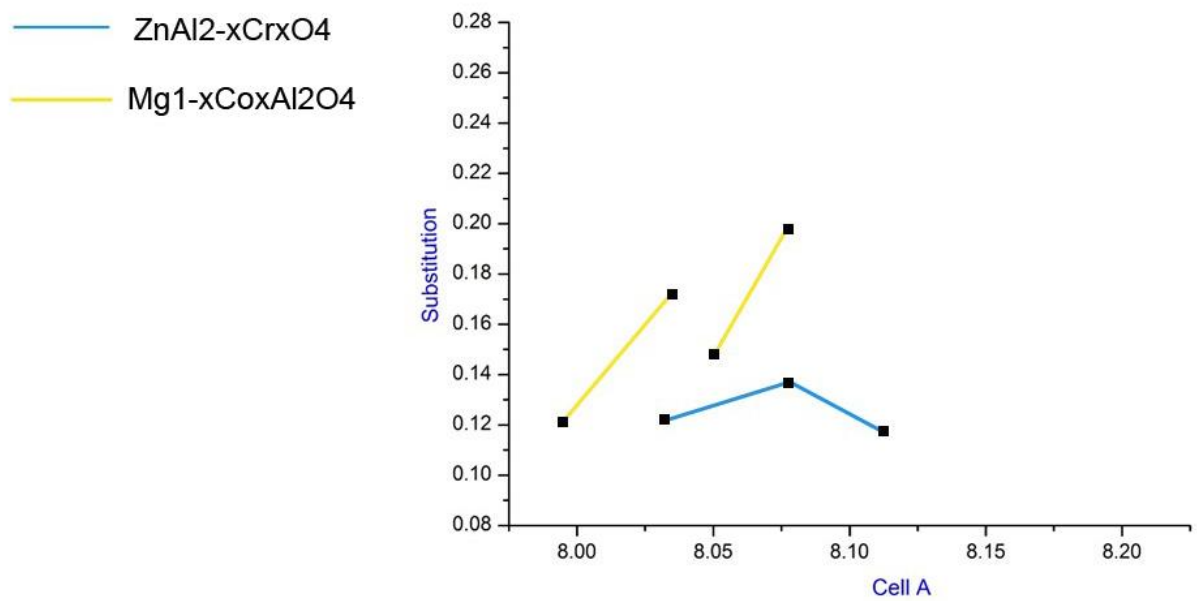
Вещество	Cell A
$\text{Zn}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_2\text{O}_4$	8.001
$\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$	8.0017
$\text{Zn}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{Al}_2\text{O}_4$	8.0023
$\text{ZnAl}_{1.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_4$	8.1577
$\text{ZnAl}_{0.6}\text{Ni}_{1.4}\text{O}_4$	8.1186
$\text{ZnAl}_{0.2}\text{Ni}_{1.8}\text{O}_4$	8.2020

3. Строим графически зависимость параметра кристаллической решетки от концентрации замещающего вещества:



Из графика четко видно, что наблюдается линейная зависимость. А почему же получилось две линии? Это очень интересная ситуация: дело в том, что в данной шпинели атом никеля может идти в тетраэдрическое окружение (в этом случае никель замещает цинк и цвет вещества желтый), а может и в октаэдр (идет замещение алюминия и цвет - сине-голубой). Соответственно, для каждого замещения графическая интерпретация закона Вегарда своя - поэтому и две линии.

Разберем пример показывающий, что закон Вегарда не всегда наблюдается.



Итак мы получили, что у наших шпинелей ($\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ и $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$) закон Вегарда не наблюдается.

Результаты

- Сульфатным разложением мы получили образцы D1-D6 и образцы B1-B6, для которых выполняется и хорошо прослеживается закон Вегарда. С их помощью мы доказали, что цвет шпинелей зависит от типа окружения атомов.
- Карбонатным осаждением мы получили оксидные системы 3-5 и 8-10, показавшие, что их окраски не зависят от цвета исходных реагентов.
- Также, карбонатным осаждением мы получили рубины R1-R3, благодаря которым мы можем с уверенностью сказать, что интенсивность окраски твёрдых растворов может зависеть от концентрации растворённых соединений.
- Оксалатным осаждением мы получили оксидные системы 11-12, окончательно подтвердившие установленные факты.

Выводы

- Было выявлено, что преимущественно выполняется закон Вегарда (параметр кристаллической решетки линейно зависит от мольной доли замещающего элемента)
- Экспериментальным путем было доказано, что цвет шпинели зависит от того, в какое окружение (октаэдрическое, тетраэдрическое) идет замещающий атом элемента. Для систем $(\text{Zn}, \text{Ni})\text{Al}_2\text{O}_4$ - $(\text{Zn}, \text{Cr})\text{Al}_2\text{O}_4$ в случае тетраэдрического-бледно- желтый, октаэдрического-бледно-голубой.
- Установили, что параметр решётки возрастает с увеличением содержания замещающего катиона с большим радиусом.

Послание будущим поколениям

Желаем Вам глубоких познаний и быстрого овладения навыками работы.
И, конечно же, удачи, высоких выходов и прямых рук.
Работоспособности, активности и предприимчивости.
Очень надеемся, что Вы будете радоваться каждому полученному образцу.
Ведь высшая награда для химика – красивый и точный синтез.

Также, рекомендуем использовать программу Microsoft Excel для расчетов.
И программы для точного расчета молярной массы.
Разумеется, не затягивайте с обработкой данных РФА.
А главное – следуйте указаниям ваших наставников.
Несомненно! У Вас всё получится!

Список литературы

- А.Вест. (1988). Химия твёрдого тела. Москва
- Р.В.Шпанченко и М.Г.Розова рентгенофазовый анализ
- Методическая разработка для спецпрактикума к курсу лекций “Практические аспекты рентгеновской дифрактометрии”
- Н.Н.Гринвуд, А. Химия элементов
- Справочник химика (1966)
- Deer, Howie and Zussman (1966) An Introduction to the Rock-Forming Minerals, Longman, pp. 424–433, ISBN 0-582-44210-9
- Shumann, Walter (2006) Gemstones of the World 3rd edition, Sterling, pp. 116–117.
- Свободная энциклопедия «Википедия»

Благодарности

Выражаем благодарность

Нашим преподавателям:

Жирову Александру Ивановичу,
Брылёву Олегу Александровичу,
Григорьевой Анастасии Вадимовне,
Гаршеву Алексею Викторовичу.

А также:

Дорофееву Сергею Геннадьевичу,
Береговой Галине Давыдовне,
Смирнову Евгению Васильевичу,
Татьяне Викторовне Филиппковой,
Николаю Вербицкому,
Илье Петухову.