

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. М.В. ЛОМОНОСОВА

Факультет наук о материалах

Синтез и исследование шпинелей состава $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ и бинарной системы $Zn_{1-x}Ni_xO$

(Отчет по десятинедельному практикуму)

Работу выполнили студентки 1 курса ФНМ: Курбатова С.А. Комарова А.А.

Научные руководители: Жиров А.И. Брылев О.А. Гаршев А.В. Григорьева А.В.

Москва, 2012

Оглавление

Введение	2
Цели и задачи.....	3
Литературный обзор.....	4
Экспериментальная часть.....	7
Методы исследования	13
Обсуждение результатов.....	14
РФА некоторых образцов	15
Закон Вегарда.....	18
Выводы	19
Благодарности.....	20
Слово первокурсникам	20
Список использованной литературы.....	21

Введение

В рамках десятидневного практикума нам было предложено синтезировать шпинели и бинарные системы оксидов.

Шпинель – красивейший полудрагоценный камень, радующий глаз. Она известна еще с далекой древности. Тогда шпинель относили к карбункулам – красным камням. На территории СНГ на Памире есть гора Лал. Здесь в середине 9 века добывали «бадахшанский лал» (древнее название шпинели). Об этих старинных «рубиновых копиях» упоминал в 13 веке Марко Поло, который писал, что этот прекрасный камень «балаш» добывали в районе Бадахшана. По преданию, именно лал первоначально украшал шапку Мономаха. Две знаменитые шпинели вставлены в британскую корону: «Рубин черного принца» - отполированный камень длиной 5 см - и «Рубин Тимура» - массой 361 карат, с вырезанными на камне именами его владельцев, одним из первых этим камнем владел завоеватель Тамерлан (Тимур), отсюда и его название. Крупнейший образец розовой шпинели массой в 5,1 кг был найден в 1985 году на Памире таджикскими геологами.

Основной источник ювелирной шпинели – россыпи. В СНГ месторождение шпинели, известное еще с 13 века, имеется на юго-западе Памира – Кухилал, крупные месторождения шпинели находятся в Бирме, Шри-Ланке, Кампучии, Тайланде, меньшие по масштабам – в Афганистане, Индии, Австралии, Мадагаскаре. Обработывают шпинель с применением бриллиантовой или ступенчатой огранки. При обработке следует проявлять большую осторожность в связи с большой хрупкостью шпинели.

Больше всего в шпинели ценится цвет камня, самой дорогой является красная шпинель, далее следуют розовая, фиолетовая и черная шпинели.

Цели и задачи

Цель:

- ♣ Синтезировать и исследовать шпинели состава $Zn_xNi_{1-x}AlO_4$ и твердые оксиды состава $Zn_xNi_{1-x}O$

Задачи:

- ♣ Теоретически изучить историю шпинелей, их свойства
- ♣ Сравнить различные методы получения шпинелей и твердых оксидов
- ♣ Исследовать зависимость изменения окраски от концентрации иона-заместителя в структуре исходной шпинели
- ♣ Научиться расшифровывать результаты рентгенофазового анализа и извлекать из полученных данных нужную информацию, а также интерпретировать ее для слушателей
- ♣ Получить основные навыки работы в химической лаборатории
- ♣ Научиться работать в команде

За основу мы взяли шпинель $ZnAl_2O_4$. В качестве замещающего иона брали Ni^{2+}

Литературный обзор

Шпинели – большой класс соединений, являющиеся сложными оксидами.

Кристаллические структуры родственны собственно минералу шпинели $MgAl_2O_4$. Общая формула AB_2O_4 или $A(A,B)O_4$. Два фактора определяют, какие комбинации атомов могут привести к образованию структуры типа шпинели :

- а) общий формальный катионный заряд
- б) относительные размеры катионов по сравнению друг с другом и с анионом

Для оксидов с формулой AB_2O_4 баланс заряда достигается при трех комбинациях степеней окисления катионов: $A^{2+}B^{3+}_2O_4$, $A^{4+}B^{2+}_2O_4$, $A^{6+}B^{1+}_2O_4$. Первая комбинация встречается наиболее часто; известны примеры для



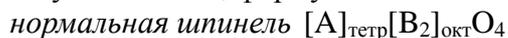
Шпинель представляет собой систему твердых растворов с изоморфизмом катионов А и В.

Изоморфизм – способность атомов, ионов или молекул замещать друг друга в узлах кристаллической решетки.

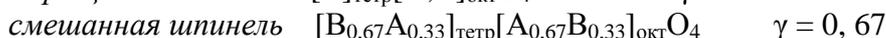
В зависимости от преобладания какого-либо катиона В различают

1. Алюмошпинели (шпинель $MgAl_2O_4$, герцинит $FeAl_2O_4$, галаксит $(Mn, Fe)Al_2O_4$, ганнит $ZnAl_2O_4$),
2. Феррошпинели (магнетит $FeFe_2O_4$, якобсит $MnFe_2O_4$, франклинит $(Zn, Mn)Fe_2O_4$, треворит $NiFe_2O_4$, магнезиоферрит $MgFe_2O_4$)
3. Хромошпинели (хромит $FeCr_2O_4$, магаохромит $(Mg, Fe)Cr_2O_4$, хромпикотит $(Mg, Fe)(Cr, Al)_2O_4$)
4. Титаношпинели (ульвешпинель Fe_2TiO_4)
5. Ванадиошпинели (кульсонит FeV_2O_4)

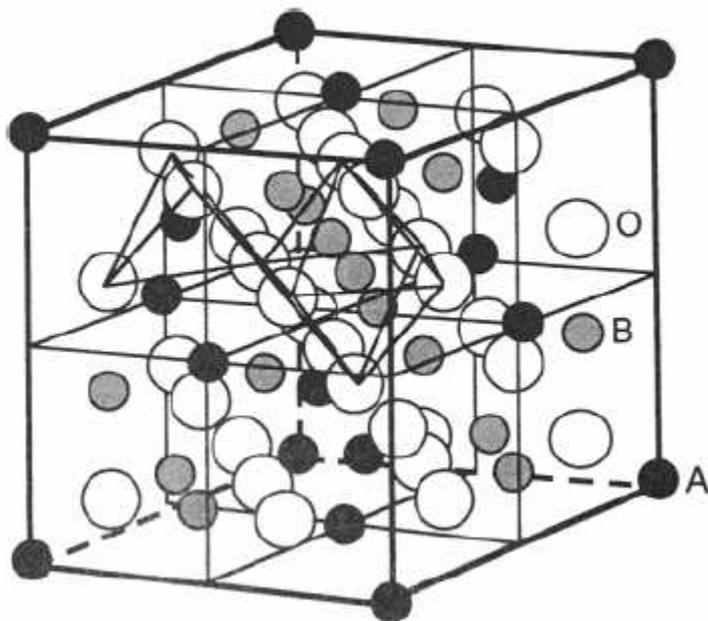
Элементарная ячейка шпинели содержит 32 аниона кислорода в почти правильной кубической плотнейшей упаковке, т.е. формулу можно представить в виде $A_8B_{16}O_{32}$. В структуре нормальной шпинели 8 катионов металла A^{2+} занимают тетраэдрические позиции, а 16 катионов металла B^{3+} – октаэдрические позиции. Но у некоторых шпинелей ионы A^{2+} и B^{3+} расположены по-другому. В таких структурах 8 тетраэдров занимает B^{3+} и 16 октаэдров занимают $8A^{2+}$ и $8B^{3+}$. Это обращенные шпинели. Чтобы различить нормальную и обращенную шпинель, формулы этих веществ записывают следующим образом:



Кроме крайних случаев (нормальная и обращенная шпинели) возможно промежуточное распределение катионов по позициям. Иногда распределение катионов меняется с температурой. Катионное распределение можно легко рассчитать с помощью параметра γ (степень обращенности), который соответствует доли катионов А, находящихся в октаэдрических позициях:



На величину γ влияет ряд факторов. Так, степень предпочтения ионов к тому или иному типу позиций определяется размером ионов, степенью ковалентности связи, степенью окисления и другими параметрами. В каждой конкретной структуре величина γ определяется совместным действием всех факторов.



Структура шпинели

A – тетраэдрические позиции,

B – октаэдрические позиции,

O – анионы кислорода.

Единственным «обращенным» алюминатом является шпинель двухвалентного никеля. В действительности структура NiAl_2O_4 очень близка к неупорядоченной, для которой $\lambda=0,33$.

То есть структура NiAl_2O_4 может быть представлена, как $[\text{Al}_{0,66}\text{Ni}_{0,34}]_{\text{тетр}} [\text{Ni}_{0,66}\text{Al}_{1,34}]_{\text{окт}} \text{O}_4$.

Для всех минералов 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 шпинели характерны высокотемпературные условия образования; к выветриванию устойчивы, сохраняются в россыпях. В природе шпинели часто встречаются в виде аксессуарных минералов (входят в состав горных пород в количествах менее 1% по массе). Крупные промышленные скопления образуют только феррошпинели и хромошпинели – важные руды для получения Cr, выплавки Fe и попутного извлечения V; многие минералы применяют в качестве катализаторов химико-технологических процессов (например в синтезе этиленоксида), в производстве керамики, огнеупоров, термостойких красок.

Сильная зависимость электрических и магнитных свойств соединений типа шпинели от состава, температуры и особенностей расположения катионов стала мощным стимулом для широкого изучения этих соединений с целью создания магнитных материалов и диэлектриков, используемых для изготовления элементов запоминающих устройств ЭВМ.

Твердые растворы

Для кристаллических материалов весьма характерно образование твердых растворов, которые представляют собой фазы переменного состава. Часто для получения материалов с определенными свойствами (имеются в виду такие свойства, как электропроводность, ферромагнетизм и т. д.) эти материалы модифицируют, изменяя состав, что приводит к образованию твердых растворов.

Различают ряды твердых растворов двух типов:

1. твердые растворы замещения, в которых растворенные атомы или ионы замещают атомы или ионы того же заряда в принадлежащих им позициях исходной структуры;
2. твердые растворы внедрения, при образовании которых растворенные частицы занимают позиции, вакантные в исходной структуре, не вытесняя при этом атомов или ионов исходной структуры

Исходя из этих двух основных типов, можно получить ряд других, более сложных механизмов образования твердых растворов, в которых внедрение и замещение осуществляются совместно и (или) вводятся атомы с зарядами, отличающимися от заряда соответствующих ионов исходной решетки.

Твердые растворы замещения

Для образования твердых растворов замещения компоненты должны удовлетворять нескольким требованиям. Ионы, замещающие друг друга, должны обладать одинаковым зарядом (в противном случае будут образовываться также вакансии или, наоборот, межузельные ионы) и достаточно близкими размерами.

Для образования непрерывного ряда твердых растворов, необходимо, чтобы крайние члены этого ряда были изоструктурны. Обратное утверждение, однако, не всегда справедливо: из того, что две фазы изоструктурны, еще совсем не следует, что они образуют твердые растворы. Например, LiF и CaO имеют структуру каменной соли, однако в кристаллическом состоянии друг с другом не смешиваются (т. е. не образуют твердого раствора).

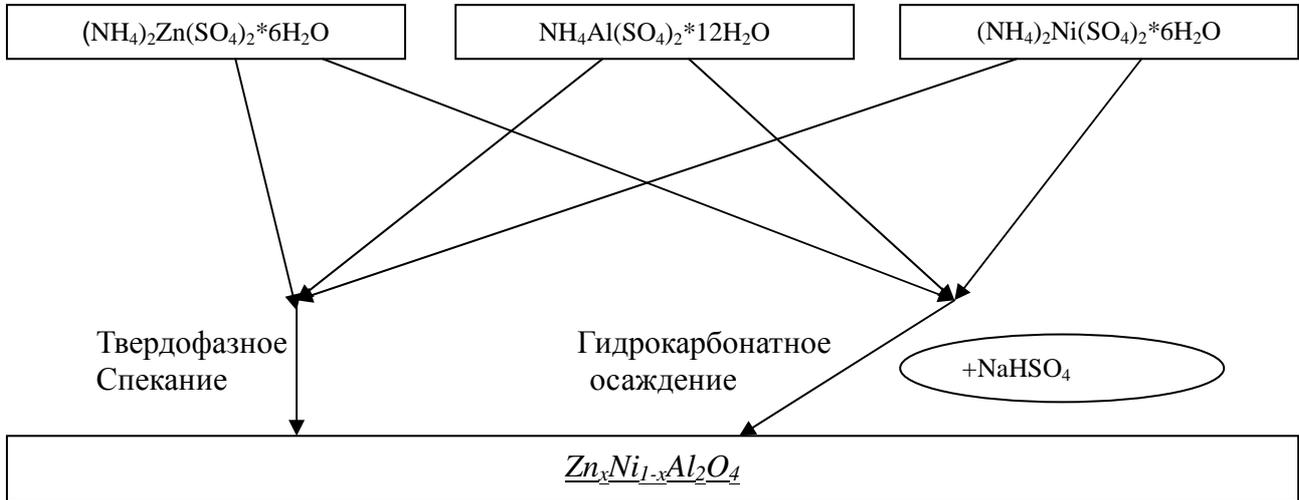
Твердые растворы внедрения

На основе многих металлов образуются твердые растворы внедрения, в которых атомы малого размера, такие, как атомы водорода, углерода, бора, азота и т. д., занимают свободные междоузлия металлической решетки. В частности, металлический палладий, хорошо известный своей способностью поглощать большие объемы газообразного водорода, образует гидрид состава PdH_x , представляющий собой твердый раствор внедрения на основе палладия.

Экспериментальная часть

Синтез шпинелей $Zn_xNi_{1-x}Al_2O_4$

Схема синтеза:



1. *Метод твердофазного спекания(механической гомогенизации)*

Для синтеза шпинелей данным методом нам понадобились:

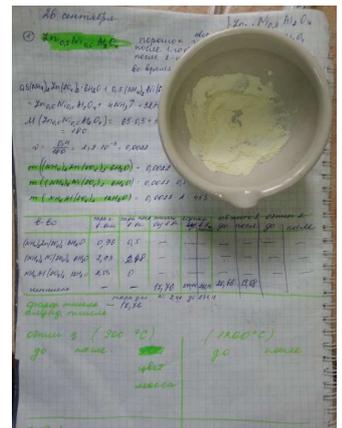
- ▲ Цинкаммонийный шенит
- ▲ Никельаммонийный шенит
- ▲ Алюмоаммонийные квасцы
- ▲ Ступка
- ▲ Пестик
- ▲ Шпатель
- ▲ Фарфоровые тигли
- ▲ Алундовые тигли
- ▲ Газовая горелка
- ▲ Воздуходувная горелка
- ▲ Высокотемпературная печь

Получение:



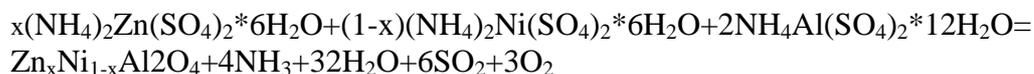
Исходные вещества (цинкаммонийный шенит $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, никельаммонийный шенит $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, алюмоаммонийные квасцы $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), взятые в рассчитанном количестве, мы тщательно перетерли в ступке. Затем в фарфоровом тигле прокалили нашу смесь на газовой горелке под тягой до прекращения выделения газов. При этом смесь плавилась из-за большого количества кристаллизационной воды, затем затвердевала, на поверхности расплава образовывалась

~ 7 ~



пористая структура — «зефирина». Также происходило изменение цвета. После этого затвердевшую смесь опять тщательно растирали и прокаливали на воздуходувной горелке уже в алундовом тигле также до прекращения выделения газов и изменения цвета. Затем образцы для лучшей гомогенизации перетирали в ступке. Потом ставили в высокотемпературную печь для обжига при 900°C и/или 1200°C.

Уравнение реакции синтеза:



Расчеты:

велись на 0,4 грамма конечного вещества. Данным способом было получено 8 образцов шпинели. В приведенных ниже таблицах указаны массы прекурсоров:

№	Шпинель	$m[(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, г	$m[(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, г	$m[\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$, г
1	$\text{Zn}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,1	0,82	2,08
2	$\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,27	0,62	2,03
3	$\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,44	0,43	2
4	$\text{Zn}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,62	0,26	2
5	$\text{Zn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,8	0,1	2

Выход реакции(%) рассчитывали по формуле:

$$\text{ВЫХОД} = m_{\text{практ}} / m_{\text{теор}} * 100\%$$

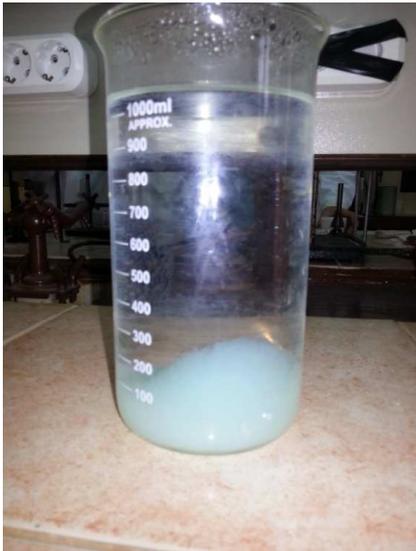
Он составил примерно 85-92%.

2. Метод гидрокарбонатного осаждения

Для синтеза шпинелей данным методом нам понадобились:

- ⤴ Цинкаммонийный шенит
- ⤴ Никельаммонийный шенит
- ⤴ Алюмоаммонийные квасцы
- ⤴ Гидрокарбонат натрия
- ⤴ Хлорид бария
- ⤴ Большие химические стаканы
- ⤴ Дистиллированная вода
- ⤴ Магнитная мешалка
- ⤴ Якорь
- ⤴ Ступка
- ⤴ Пестик
- ⤴ Шпатель
- ⤴ Фарфоровые тигли
- ⤴ Алундовые тигли
- ⤴ Газовая горелка
- ⤴ Воздуходувная горелка
- ⤴ Высокотемпературная печь

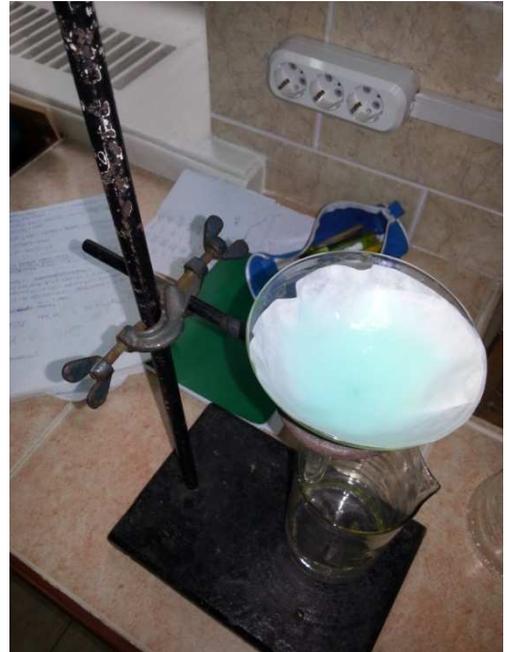
Получение:



Исходные вещества – цинк- и никельаммонийные шениты $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, алюмоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в рассчитанных количествах были перетерты в ступке до образования однородной смеси одного цвета. Затем в эту смесь был добавлен гидрокарбонат натрия NaHCO_3 с 100% избытком. Полученная смесь засыпалась маленькими порциями в большой стакан с горячей водой ($T = 80 -$

100°C ; $V = 800 - 1000$ мл) на магнитной мешалке.

Растворение сопровождалось бурным выделением газов и паров и одновременным помутнением раствора – выпадением нерастворимых соединений металлов. Раствор оставляли охлаждаться и отстаиваться. После полного отстаивания верхняя часть маточного раствора сливалась. Для удаления растворимых сульфат - и карбонат – ионов полученный осадок промывали большими объемами горячей дистиллированной воды ($V = - 1000$ мл). В результате этого раствор перемешивался и вновь отстаивался. После каждого промывания бралась проба на растворимые сульфат - и карбонат – ионы. Для определения наличия анионов использовался раствор BaCl_2 . Часть раствора сливалась в пробирку и к нему добавляли раствор BaCl_2 .



Выпадение осадка указывало на присутствие сульфат – и карбонат – ионов. Промывание длилось до тех пор, пока не перестал выпадать осадок при добавлении к маточному раствору BaCl_2 .

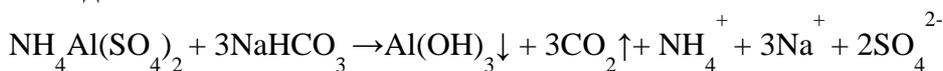
Промытый осадок отфильтровали на бумажном фильтре и поставили в сушильный шкаф примерно на три часа при температуре 110°C .

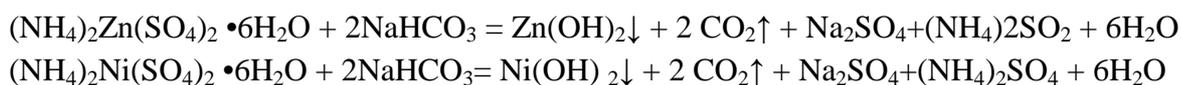
После просушки вещество прокаливали на газовой горелке, а затем ставили в

высокотемпературную печь для обжига при 900 и/или 1200°C .

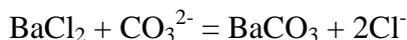
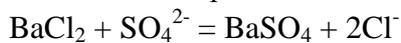
Уравнения реакций синтеза:

Осаждение:

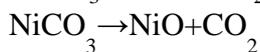
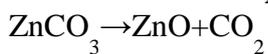
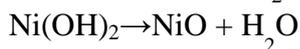
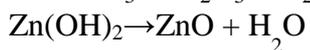
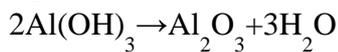




Качественные реакции:



Прокаливание:



Расчеты:

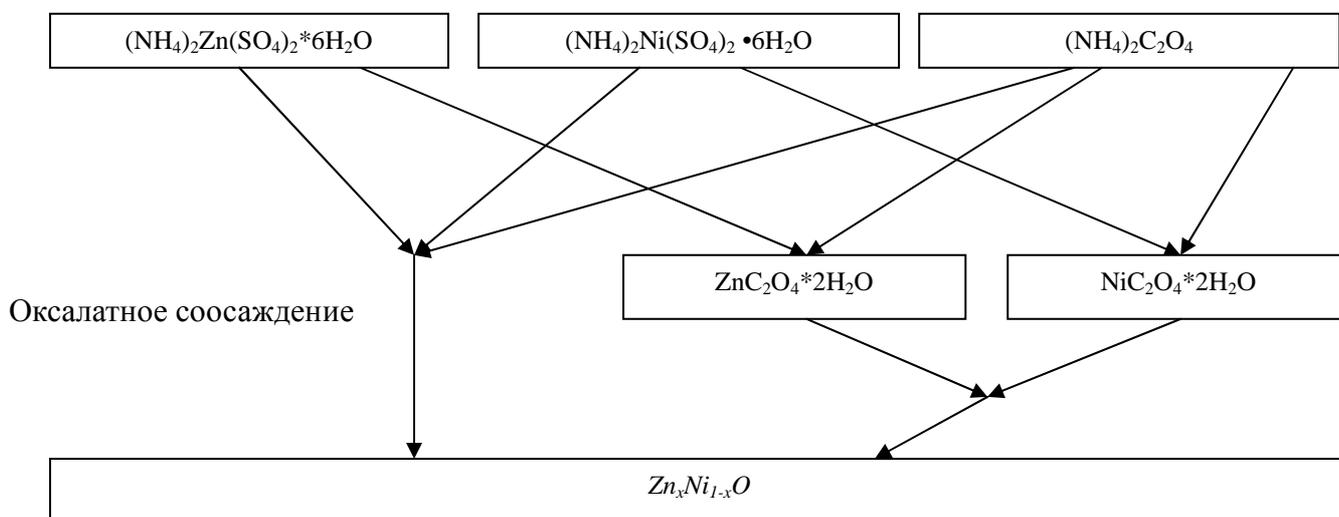
велись на 0,4 грамма конечного вещества. Данным способом было получено 5 образцов шпинели. В приведенных ниже таблицах указаны массы прекурсоров:

№	Шпинель	$(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	$NaHCO_3$
1	$ZnNi_{1,5}Al_{0,5}O_4 - \Delta$	0,7	1,03	0,4	1,128
2	$Zn_{0,1}Ni_{0,9}Al_2O_4$	0,1	0,82	2,08	3,09
3	$Zn_{0,3}Ni_{0,7}Al_2O_4$	0,27	0,62	2,03	3,01
4	$Zn_{0,5}Ni_{0,5}Al_2O_4$	0,44	0,43	2	2,96
5	$Zn_{0,7}Ni_{0,3}Al_2O_4$	0,62	0,26	2	2,97

Выход составил примерно 90-95%

Синтез твердых оксидов состава $Zn_xNi_{1-x}O$

Схема синтеза:



1. Метод оксалатного соосаждения

Для синтеза твердых оксидов данным методом нам понадобились:

- ▲ оксалат аммония
- ▲ цинкаммонийный шенит
- ▲ никельаммонийный шенит
- ▲ фильтр Шота
- ▲ водоструйный насос
- ▲ газовая горелка
- ▲ высокотемпературная печь
- ▲ фарфоровый тигель
- ▲ алундовый тигель
- ▲ ступка
- ▲ пестик
- ▲ шпатель
- ▲ спирт
- ▲ дистиллированная вода

Получение:



Мы приготовили два насыщенных раствора: один — из цинкаммонийных шенитов $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и никельаммонийных шенитов $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, второй — из оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, причем оксалат брался в 10% избытке. Затем мы слили оба горячих раствора. Сразу выпадал осадок оксалатов цинка и никеля $(\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$. После мы фильтровали полученный раствор на фильтре Шота и водоструйном насосе, два раза промывали осадок водой

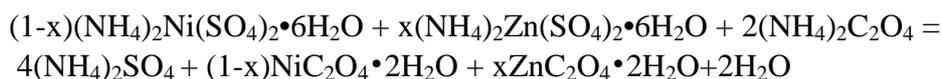
и два раза спиртом. Спирта на каждый оксид нам понадобилось примерно 10 мл. Затем мы перенесли порошок в фарфоровый тигель



и прокалили на газовой горелке для плавления оксалатов до соответствующих оксидов до прекращения выделения газов и изменения цвета. Потом смесь перетирали в ступке, переносили в алундовый тигель и отправляли на обжиг при 900 и/или 1200°C.



Уравнения реакций синтеза:



Расчеты:

велись на 0,01 моль конечного вещества. Данным способом было получено 5 образцов сложных оксидов. В приведенных ниже таблицах указаны массы прекурсоров:

№	Сложный оксид	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
---	---------------	---------------------------------------	---	---

1	Zn _{0,1} Ni _{0,9} O	1,562	0,21	1,88
2	Zn _{0,2} Ni _{0,8} O	1,562	0,802	3,16
3	Zn _{0,9} Ni _{0,1} O	1,562	3,609	0,395
4	Zn _{0,8} Ni _{0,2} O	1,562	3,2	0,79

Выход составил примерно 78-84%

2. *Метод, основанный на отдельном получении оксалатов и последующем их спекании в нужных соотношениях*

Синтез можно разделить на две стадии:

- Получение прекурсоров: оксалатов цинка и никеля

Для синтеза оксалатов нам понадобились;

- ▲ оксалат аммония
- ▲ сульфат цинка
- ▲ сульфат никеля
- ▲ чашки
- ▲ фильтр Шота
- ▲ водоструйный насос
- ▲ дистиллированная вода
- ▲ этиловый спирт



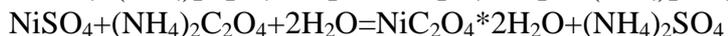
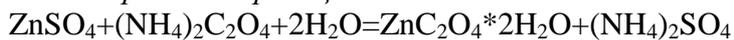
Мы приготовили насыщенные растворы сульфатов цинка и никеля (ZnSO₄, NiSO₄), а также два насыщенных раствора оксалата аммония (NH₄)₂C₂O₄, причем оксалата брали в 10% избытке. Парно слили эти растворы, охладили до комнатной температуры, при этом в случае цинка



выпадал белый осадок, в случае никеля зеленовато-голубой. Полученные осадки отфильтровали на фильтре Шота и водоструйном насосе, промыли два раза водой и два раза небольшим количеством спирта. Полученные смеси сушили при комнатной температуре до прекращения уменьшения массы (около недели).



Уравнения реакций синтеза:



Расчеты:

велись на 10 грамм конечного вещества. В приведенных ниже таблицах указаны массы прекурсоров:

№	Оксалат	ZnSO ₄	NiSO ₄	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄
1	ZnC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	8,53	-	8,28
2	NiC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	-	8,525	8,591

Выход составил примерно 95%

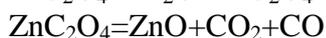
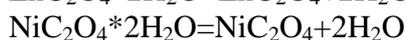
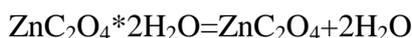
- Синтез твердых оксидов

Для синтеза нам понадобились:

- ▲ полученный оксалат цинка
- ▲ полученный оксалат никеля
- ▲ фарфоровый тигель
- ▲ алундовый тигель
- ▲ ступка
- ▲ пестик
- ▲ шпатель
- ▲ газовая горелка
- ▲ высокотемпературная печь

Оксалаты цинка и никеля мы смешали в стехиометрических количествах, затем прокалили в на газовой горелке, после чего ставили на обжиг при 900 и /или 1200°C в высокотемпературную печь.

Уравнения реакции синтеза:



Расчеты:

велись на 0,4 грамма конечного вещества, всего данным методом было получено 12 образцов сложных оксидов. В приведенных ниже таблицах указаны массы прекурсоров:

№	Сложный оксид	ZnC ₂ O ₄ *2H ₂ O	NiC ₂ O ₄ *2H ₂ O
1	Zn _{0,1} Ni _{0,9} O	0,1	0,87
2	Zn _{0,2} Ni _{0,8} O	0,2	0,77
3	Zn _{0,9} Ni _{0,1} O	0,85	0,09
4	Zn _{0,8} Ni _{0,2} O	0,76	0,18
5	Zn _{0,3} Ni _{0,7} O	0,27	0,62
6	Zn _{0,7} Ni _{0,3} O	0,67	0,28
7	Zn _{0,5} Ni _{0,5} O	0,48	0,47

Выход составил примерно 75-79%

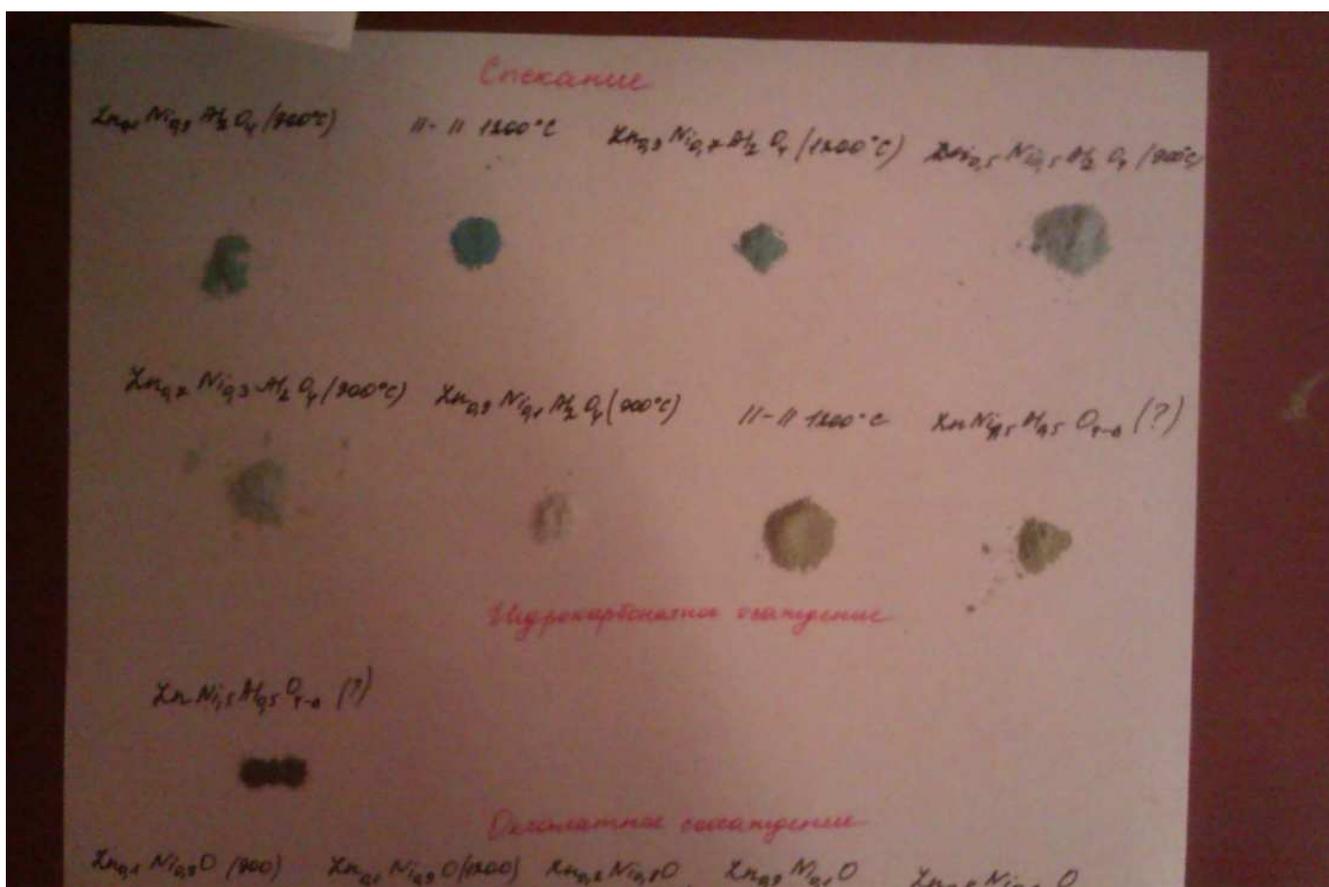
Методы исследования

Почти для всех полученных образцов был сделан рентгенофазовый анализ на дифрактометре с вращающимся анодом Rigaku D-MAX 2500 (излучение CuK α с длиной волны $\lambda=1.540562\text{\AA}$). Рентгенограммы нам понадобились для того, чтобы узнать, произошло ли замещение в структуре исходной шпинели.

Обсуждение результатов

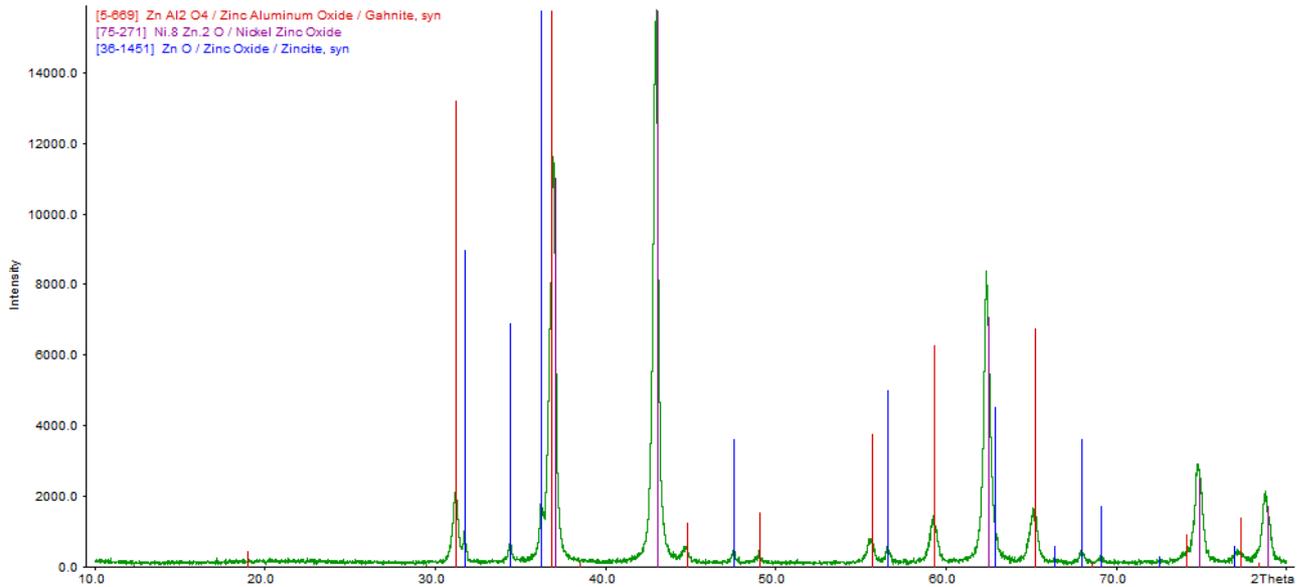
Мы проследили зависимость окраски от степени замещения цинка никелем.

Для шпинелей $Zn_xNi_{1-x}Al_2O_4$ мы установили, что, чем больше концентрация никеля в шпинели, тем более голубым становится порошок: цвет изменяется от белого до ярко голубого. Также мы заметили, что образцы, полученные при обжиге на $1200^\circ C$, имеют более интенсивный цвет.



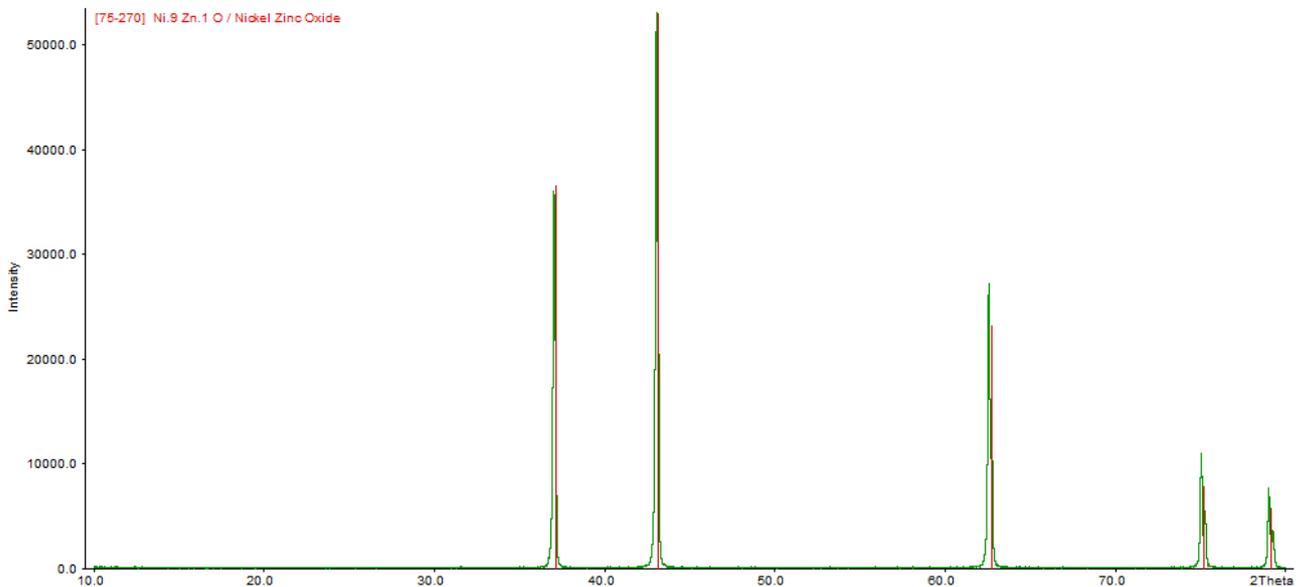
Для бинарной системы $Zn_xNi_{1-x}O$ мы наблюдали изменение цвета от серо-зеленого и болотно-зеленого до ярко-зеленого. С увеличением доли никеля в оксиде цвет его становится более ярким и красивым.

- Рентгенограмма $ZnNi_{1,5}Al_{0,5}O_{4-\Delta}$ (обжиг при $900^{\circ}C$) – гидрокарбонатное осаждение



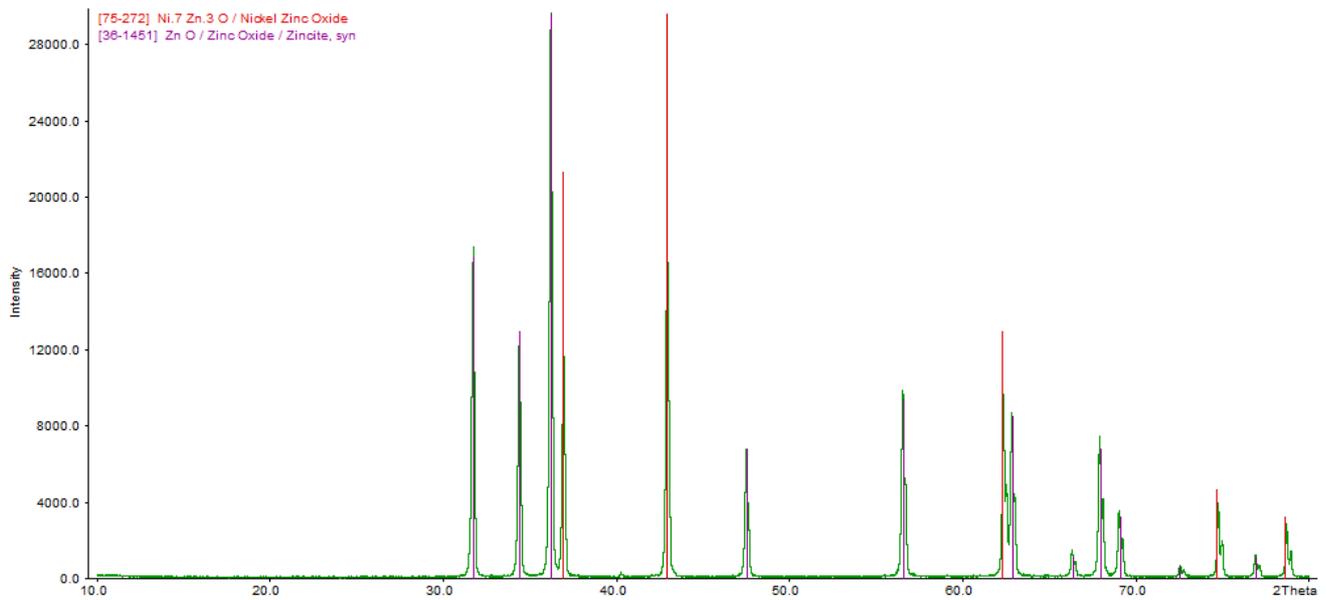
Здесь мы видим практически ту же самую картину, в этой шпинели мы пытались заместить никелем алюминий, возможно, это не совсем получилось из-за низкой температуры обжига.

- Рентгенограмма $Zn_{0,1}Ni_{0,9}O$ (обжиг при $1200^{\circ}C$) – оксалатное соосаждение



На этой рентгенограмме можно увидеть, что у нас получилось как раз то, что нам нужно: сложный оксид состава $Zn_{0,1}Ni_{0,9}O$

- Рентгенограмма $Zn_{0,7}Ni_{0,3}O$ (обжиг при $900^{\circ}C$) – синтез из оксалатов

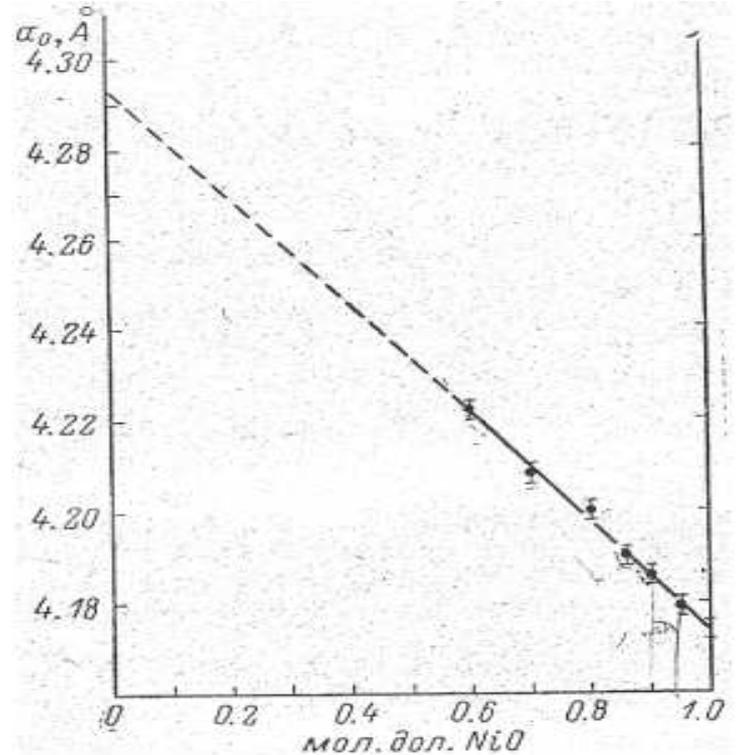


Здесь видно, что никель заместил цинк лишь частично, скорее всего оставшись в оксиде.

Закон Вегарда

Для шпинелей должен выполняться **закон Вегарда**— аппроксимированное эмпирическое правило, которое гласит, что существует линейная зависимость при постоянной температуре между свойствами кристаллической решётки сплава и концентрацией отдельных его элементов.

Нам стало интересно проверить, выполняется ли он для наших образцов. Несколько точек действительно попали на аппроксимированную прямую. Значит, можно считать, что закон Вегарда выполняется.



Выводы

Мы:

- синтезировали и исследовали шпинели состава $Zn_xNi_{1-x}AlO_4$ и твердые оксиды состава $Zn_xNi_{1-x}O$
- научились расшифровывать результаты РФА
- приобрели полезные навыки работы в химической лаборатории
- разбили один алундовый тигель
- оставили по 5 грамм оксалатов цинка и никеля на благо практикума
- поняли, что
 - ✓ образцы, полученные методами твердофазного спекания и гидрокарбонатного осаждения принципиально не отличаются друг от друга, однако выход продукта больше во втором случае, но он требует больше времени и более сложный
 - ✓ параметр ячейки линейно зависит от концентрации NiO в шпинели
 - ✓ окраска порошков также зависит от концентрации компонентов
- а также поняли, что все нужно делать вовремя, а не только в последний момент

Благодарности

Огромное спасибо хотелось бы сказать:

- Жирову Александру Ивановичу
- Брылеву Олегу Александровичу
- Гаршеву Алексею Викторовичу
- Григорьевой Анастасии Вадимовне
- Дорофееву Сергею Геннадьевичу
- Филиповой Татьяне Викторовне
- а также сотрудникам практикума за неоценимую помощь при работе в лаборатории.

Слово первокурсникам

Что бы хотелось посоветовать первокурсникам? Во-первых, начинайте работу в практикуме с самого первого дня. Во-вторых, начинайте писать отчет и делать презентацию заранее. В-третьих, не бойтесь задавать вопросы преподавателям, сотрудникам практикума, старшекурсникам. В-четвертых, занимайте места на воздуходувную горелку и обжиг в печи заранее, а еще лучше составляйте список. В-пятых, серьезно отнеситесь к оформлению рабочего журнала, чтобы потом не пришлось ломать голову: где у меня что-то записано...

Список использованной литературы

1. Н.Гринвуд, А.Эрншо. Химия элементов. Том 1. Москва «БИНОМ. Лаборатория знаний» 2010
2. А. Вест. Химия твердого тела (под редакцией Ю.Д. Третьякова). Москва «Мир» 1988.
3. Справочник химика (т.3) М: Химия, 1965
4. Интернет
5. Отчеты старшекурсников