

Отчет по десятинедельному практикуму

**Синтез и исследование шпинелей состава  
 $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ ,  $Zn(Ni_xAl_{1-x})_2O_{4-x}$  и сложных оксидов  
состава  $Zn_{1-x}Ni_xO$ ,  $Mg_{1-x}Ni_xO$**

*Выполнили студенты 1 курса:*

Брусинский Н.А.

Ильясов Л.О.

*Руководители:*

Жиров А.И.

Брылев О.А.

Трусов Л.А.

Григорьева А.В.

Москва, 2013

## Содержание:

1. Введение.....	3
1.1. Цели работы.....	3
1.2. История и структура исследуемых соединений.....	3
2. Экспериментальная часть.....	6
2.1. Синтез прекурсоров.....	6
2.2. Синтез шпинелей методом спекания.....	7
2.3. Синтез сложных оксидов.....	8
2.4. Синтез шпинелей методом гидрокарбонатного соосаждения.....	8
3. Исследование полученных образцов, анализ данных.....	10
4. Выводы.....	19
5. Благодарности.....	20
6. Список использованной литературы.....	21

# 1. Введение

## 1.1 Цели работы:

- Синтез соединений следующих составов:

Шпинели:  $Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_2O_4$ ,  $Zn_{0,35}Ni_{0,65}Al_2O_4$ ,  $Zn_{0,5}Ni_{0,5}Al_2O_4$ ,  
 $Zn_{0,75}Ni_{0,25}Al_2O_4$ ,  $Zn_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$ ,  $Zn(Ni_{0,25}Al_{0,75})_2O_{3,75}$ ,  $Zn(Ni_{0,5}Al_{0,5})_2O_{3,5}$ ,  
 $Zn(Ni_{0,75}Al_{0,25})_2O_{3,25}$ .

Сложные оксиды:  $Zn_{0,25}Ni_{0,75}O$ ,  $Zn_{0,5}Ni_{0,5}O$ ,  $Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$ ,  $Mg_{0,25}Ni_{0,75}O$ ,  
 $Mg_{0,5}Ni_{0,5}O$ ,  $Mg_{0,75}Ni_{0,25}O$ .

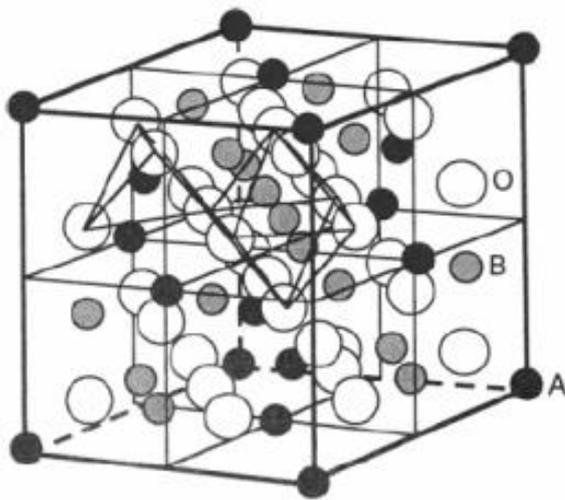
- Исследование их свойств: оценить границы соотношений, при которых они могут образоваться, определить изменение окраски при изменении соотношений и степени замещения, исследовать изменение параметров решетки при замещении

## 1.2 История и структура исследуемых соединений

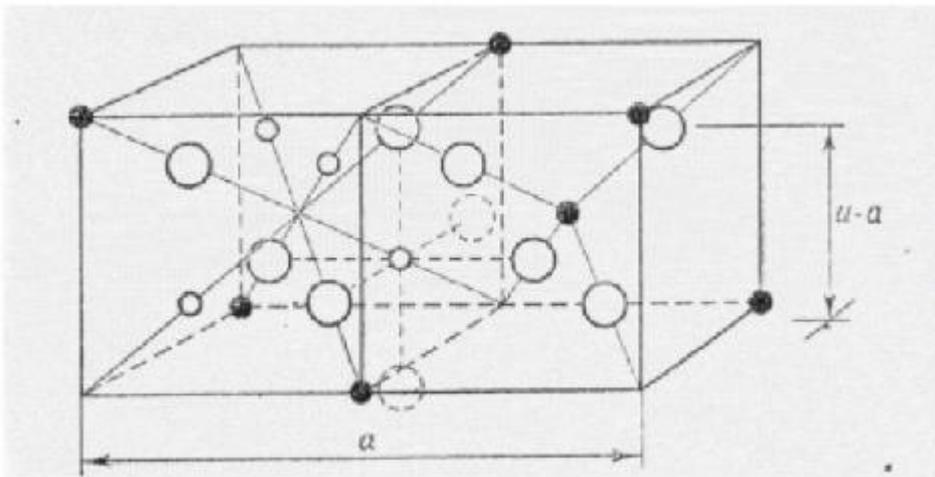
### Структура шпинели.

Шпинели - минералы класса сложных окислов. Название происходит от минерала  $MgAl_2O_4$  – «*благородной шпинели*», форма которых напоминает шип, что на латинском звучит как *spina*. Общая формула -  $AM_2O_4$  или  $A(A,M)O_4$ , где элемент А может быть представлен Mg, Zn, Mn, Fe, Ni, Co, а М - Al, Mn, Fe, V, Cr, Ti. Известно также большое число искусственных шпинелей, которые, кроме катионов, характерных для природных шпинелей, могут содержать ионы Li, In, Ca, Cd, Cu, W, Ga, Ag, Sb, Nb, Ge.

Впервые ее структура была исследована Брэггом и Нишикава. 32 иона кислорода в ней образуют плотнейшую кубическую упаковку, в ней существует два вида пустот: 32 октаэдрические и 64 тетраэдрические. Занято из них только 16 октаэдрических и 8 тетраэдрических. Выделяют два вида шпинелей – *нормальные*, в которых 8 тетраэдрических пустот занято катионами А, а 16 октаэдрических – М, *обращенные*, в которых 8 тетраэдров занято М, 16 октаэдров распределено между 8 А и 8М, а также *промежуточные*. Каждой ячейке такой кристаллической решетки соответствует 8 формульных единиц шпинели.



**Рис. 1**  
**Структура шпинели** - большими белыми кругами отмечены анионы кислорода, черными – катионы в тетраэдрических позициях, серыми – в октаэдрических.



**Рис. 2.**  
**Структура шпинели** - большими белыми кругами отмечены анионы кислорода, черными – катионы в тетраэдрических позициях, малыми белыми – в октаэдрических.

Для шпинелей характерны следующие свойства:

- Все минералы обладают довольно высокой твердостью.
- Высокая стойкость – как химическая, так и термическая. Растворимы, главным образом, в концентрированных кислотах и в растворах  $\text{KHSO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .
- Электрические свойства зависят от состава и характера распределения катионов по пустотам. Например, нормальные шпинели имеют низкую электропроводность, а обращенные - высокую.

Для шпинелей характерны высокотемпературные условия образования: синтетические шпинели получают сплавлением или спеканием соответствующих оксидов при 1400-1920 °С, а также нагреванием Al-содержащих минералов. В нашей работе был использован метод спекания в

печи и гидрокарбонатного соосаждения аммониевых сульфатов соответствующих металлов.

Применение шпинели находят в технологических процессах (как катализаторы), в производстве керамики и термостойких красок. Также некоторые разновидности драгоценны, например, вышеупомянутая благородная шпинель, и могут использоваться как ювелирное сырье.

### Сложные оксиды

Сложные оксиды можно рассматривать как продукт соединения двух или более простых оксидов друг с другом. Или, если быть более точным, в случае близкой кристаллохимической роли обоих катионов, в частности, при совпадении координационных чисел, сложным оксидом можно считать кислородное соединение, содержащее несколько сортов катионов. Также кислотно-основные свойства соединяющихся оксидов должны быть близкими.

Структура рассматриваемых нами систем схожа с структурой шпинели – в ней также катионы имеют либо тетраэдрическое, либо октаэдрическое окружение.

Основной метод получения сложных оксидов – непосредственное спекание простых оксидов. В нашем случае использовался метод совместного спекания оксалатов соответствующих металлов.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1 Синтез прекурсоров

Для синтеза шпинелей требовались следующие прекурсоры:

1. Цинк-аммонийный шенит  $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2. Никель-аммонийный шенит  $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3. Алюмоаммонийные квасцы  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Были предварительно синтезированы первые два вещества, а алюмоаммонийные квасцы имелись в наличии.

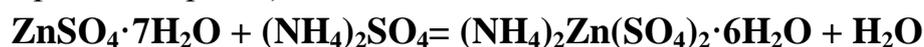
#### Получение прекурсора $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

- 1) Готовим насыщенный раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ : берем дистиллированную воду, нагреваем её до  $t_{\text{кипения}}$ , добавляем соль небольшими дозами по мере растворения, постоянно перемешивая.

Аналогично готовим раствор  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

- 2) Затем сливаем растворы в литровый стакан: выпадают хлопья белого цвета. Потом полученный раствор помещаем в кристаллизатор с холодной водой. Мешаем палочкой; выпадает осадок белого цвета. Полученный осадок фильтруем на стеклянном фильтре с помощью водоструйного насоса, затем промываем и сушим.

*Уравнение реакции:*



Получение прекурсора  $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - аналогично получению  $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

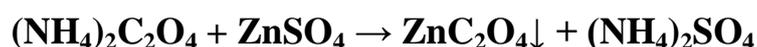
Прекурсор  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  был взят из запасов лаборатории.

Средние потери по отношению к теоретическому выходу составили около 20%.

Также для получения сложных оксидов нам понадобились оксалаты  $\text{ZnC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgC}_2\text{O}_4$ .

#### Получение прекурсора $\text{ZnC}_2\text{O}_4$

*Уравнение реакции:*



Для получения оксалата цинка  $ZnC_2O_4$  были приготовлены горячие насыщенные растворы сульфата цинка и оксалата аммония. Навески были взяты с учетом растворимости веществ в воде при  $20^\circ C$  и  $100^\circ C$ . При вливании раствора сульфата цинка в раствор оксалата аммония с последующим охлаждением до  $20^\circ C$  выпадал осадок белого цвета. Полученный осадок отфильтровали на водоструйном насосе с добавлением небольшого количества спирта и затем оставили сушиться.

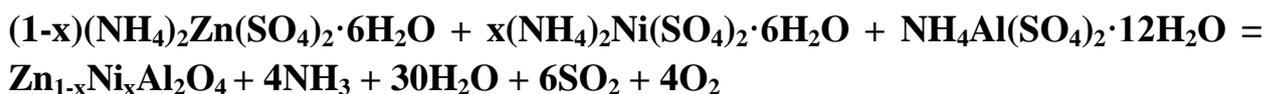
Получение оксалата никеля  $NiC_2O_4$  и оксалата магния  $MgC_2O_4$  производилось аналогично.

Средние потери по отношению к теоретическому выходу составили 11%.

## 2.2 Синтез шпинелей методом спекания

Получение шпинелей состава  $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$  методом спекания в печи двойных солей

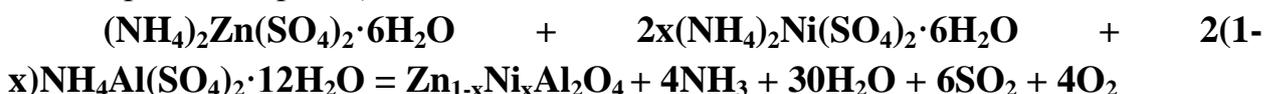
*Уравнение реакции:*



- 1) Взвешиваем заранее рассчитанное количество прекурсоров. Тщательно перетираем полученную смесь в ступке до образования однородного мелкого порошка.
- 2) Ставим смесь в фарфоровом тигле прокаливаться на газовой горелке в вытяжном шкафу. Отметим, что порошок начинает плавиться с краев с увеличением объема, так как выделяются пары воды. Когда изменение цвета прекращается, нагрев прекращается.
- 3) После охлаждения перетираем полученное вещество в ступке до мелкого порошка. Затем его нагреваем в алундовом тигле на воздуходувной горелке в вытяжном шкафу. После нагрева и охлаждения перетираем полученное вещество в ступке до мелкого порошка. Затем помещаем в печь на  $900^\circ$ , а после обжига – на  $1200^\circ$ .

Шпинели состава  $Zn(Ni_xAl_{1-x})_2O_{4-x}$  были получены аналогично.

*Уравнение реакции:*



Средние потери по отношению к теоретическому выходу составили около 11,33%

### 2.3 Синтез сложных оксидов

Получение сложных оксидов состава  $Mg_xNi_{1-x}O$  и  $Zn_xNi_{1-x}O$

*Уравнения реакций:*



Для данного метода было взято заранее рассчитанное количество оксалатов цинка (либо магния) и никеля, которые были сначала перетерты в ступке, а потом помещены в тигель и прокалены на воздуходувной горелке до прекращения выделения газов.

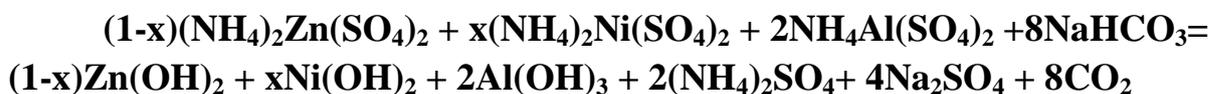
Затем полученная смесь снова перетиралась и отжигалась в печи при 900°C, а после этого и при 1200°C.

Средние потери по отношению к теоретическому выходу составили приблизительно 9%

### 2.4 Синтез шпинелей методом гидрокарбонатного соосаждения

Получение шпинели состава  $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$  методом гидрокарбонатного соосаждения гидроксидов

*Уравнение реакции:*

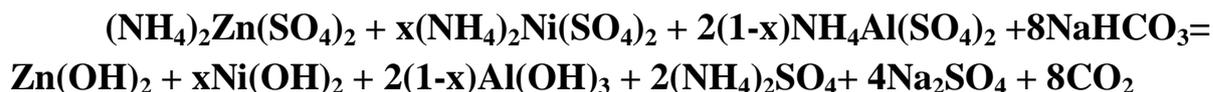


Необходимые количества алюмоаммонийных квасцов, шенитов цинка и никеля, а также  $NaHCO_3$  были взвешены и растерты в фарфоровой ступке. В литровый стакан с дистиллированной водой на магнитной мешалке, доведенной до кипения, добавляем смесь маленькими порциями. Затем измеряем pH-среды. Индикаторная бумажка показывает слабощелочную среду. С течением времени происходит осаждение на дно сосуда. После осаждения вещества проводим декантацию: сливаем верхний слой, берем пробу на сульфаты и карбонаты (с помощью солей  $Ba^{2+}$ ), нагреваем

дистиллированную воду, наливаем её в данный стакан. Повторяем до тех пор, пока не будет карбонатов и сульфатов (в среднем 6-7 раз). Потом фильтруем раствор на бумажном фильтре, а затем сушим осадок. Ставим прокаливаться на газовой горелке в фарфоровом тигле. После ставим на высокотемпературный обжиг в алундовом тигле в печь при 900°C, затем при 1200°C. Потери при данном методе по отношению к теоретическому выходу составили около 22%.

Шпинели состава  $Zn(Ni_xAl_{1-x})_2O_{4-x}$  были получены аналогично.

*Уравнение реакции:*



### 3. Исследование полученных образцов, анализ данных

В процессе исследования сначала сравнивалась окраска образцов с разной степенью замещения. Далее представлены таблицы, в которых приведены цвета полученных соединений:

*Таблица 1. Окраска образцов состава  $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ , полученных методом спекания в печи*

$Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ , метод спекания в печи		
Формула	900 °С	1200 °С
$Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_2O_4$	Светло-голубой	Светло-голубой
$Zn_{0,35}Ni_{0,65}Al_2O_4$	Бирюзовый	Светло-синий
$Zn_{0,5}Ni_{0,5}Al_2O_4$	Зеленый	Зеленый
$Zn_{0,75}Ni_{0,25}Al_2O_4$	Светло-голубой	Голубой
$Zn_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$	Бледно-голубой	Светло-голубой

*Таблица 2. Окраска образцов состава  $Zn(Ni_xAl_{1-x})_2O_{4-x}$ , полученных методом спекания в печи*

$Zn(Ni_xAl_{1-x})_2O_{4-x}$ , метод спекания в печи		
Формула	900 °С	1200 °С
$Zn(Ni_{0,25}Al_{0,75})_2O_{3,75}$	Светло-зеленый	Светло-зеленый
$Zn(Ni_{0,5}Al_{0,5})_2O_{3,5}$	Светло-голубой	Светло-голубой
$Zn(Ni_{0,75}Al_{0,25})_2O_{3,25}$	Зеленый	Зеленый

*Таблица 3. Окраска образцов состава  $Zn_{1-x}Ni_xO$*

$Zn_{1-x}Ni_xO$	
$Zn_{0,25}Ni_{0,75}O$	Темно-зеленый
$Zn_{0,5}Ni_{0,5}O$	Зеленый
$Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$	Темно-зеленый

*Таблица 4. Окраска образцов состава  $Mg_{1-x}Ni_xO$*

$Mg_{1-x}Ni_xO$	
$Mg_{0,25}Ni_{0,75}O$	Зеленый
$Mg_{0,5}Ni_{0,5}O$	Темно-серый
$Mg_{0,75}Ni_{0,25}O$	Темно-серый

*Таблица 5. Окраска образцов шпинелей, полученных методом гидрокарбонатного соосаждения*

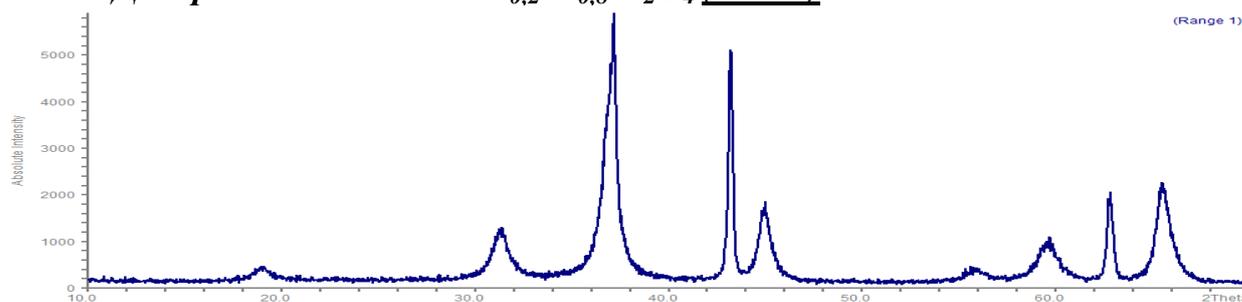
Шпинели, метод гидрокарбонатного соосаждения		
Формула	900 °С	1200 °С
$Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_2O_4$	Синий	Синий
$Zn_{0,5}Ni_{0,5}Al_2O_4$	Темно-бирюзовый	Синий
$Zn_{0,75}Ni_{0,25}Al_2O_4$	Голубой	Светло-синий
$Zn(Ni_{0,75}Al_{0,25})_2O_{3,25}$ *	Темный серо-зеленый	Темный серо-зеленый

\* - был синтезирован один образец такого состава, для сравнения степени замещения по сравнению с методом спекания.

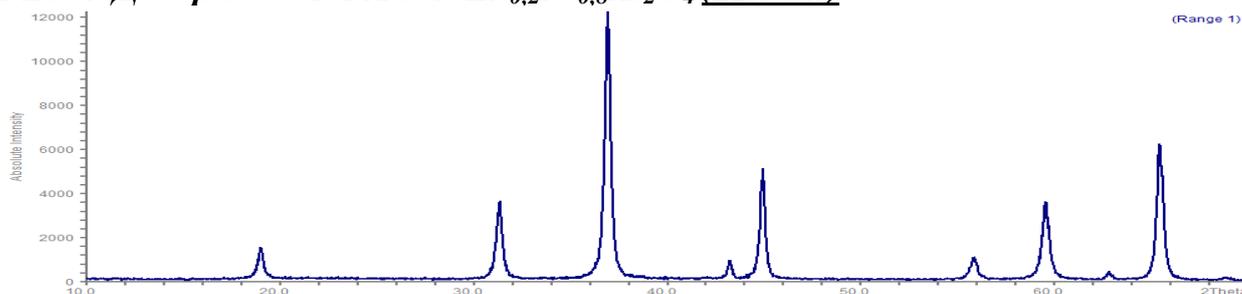
Для дальнейшего исследования был использован метод РФА (рентгенофазового анализа), с его помощью определялась степень замещения в полученных соединениях, а также параметры ячеек кристаллических решеток. При анализе полученных диаграмм с помощью программы WinXPow были получены следующие промежуточные выводы:

- Для образцов состава  $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$  во всех указанных полученных соединениях присутствует фаза замещенной шпинели, но в следующих также были обнаружены примесные фазы, скорее всего, вследствие неполного замещения:  $Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_2O_4$  – обнаружена фаза NiO и при 900 °C, и при 1200 °C;  $Zn_{0,35}Ni_{0,65}Al_2O_4$  - обнаружена фаза NiO и при 900 °C, и при 1200 °C;  $Zn_{0,5}Ni_{0,5}Al_2O_4$  - обнаружена фаза NiO и ZnO при 900 °C, только NiO - при 1200 °C;  $Zn_{0,75}Ni_{0,25}Al_2O_4$  - обнаружена фаза NiO при 900 °C. Из этого можно утверждать, что наилучшее замещение можно наблюдать при малых соотношениях Zn и Ni. Далее приведены использованные рентгенограммы (для метода гидрокарбонатного соосаждения существенных изменений в диаграммах не наблюдалось, хотя чистота образцов была несколько выше, чем при методе спекания):

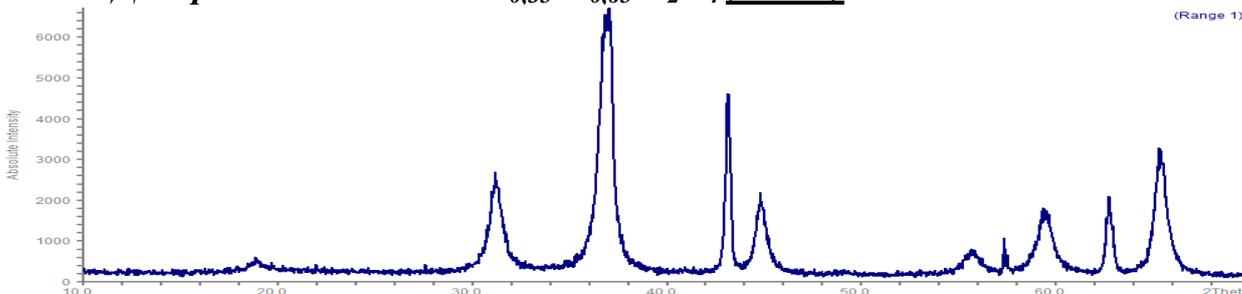
**Рис. 3. Диаграмма РФА для  $Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_2O_4$  (900° C)**



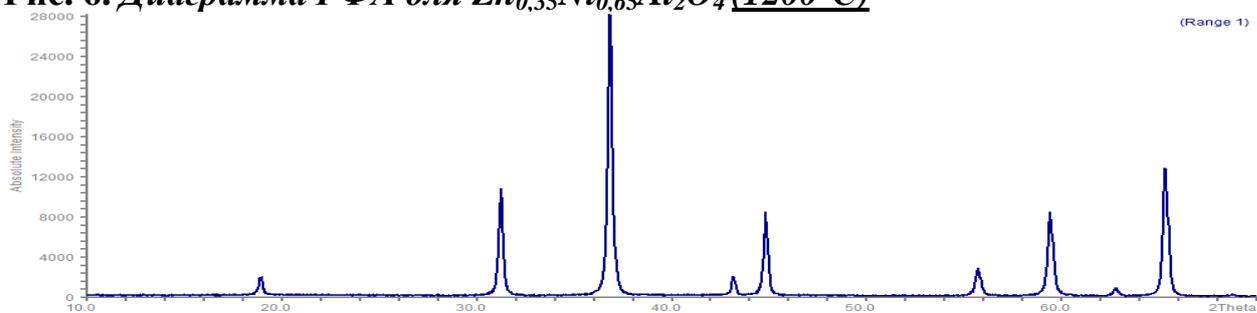
**Рис. 4. Диаграмма РФА для  $Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_2O_4$  (1200° C)**



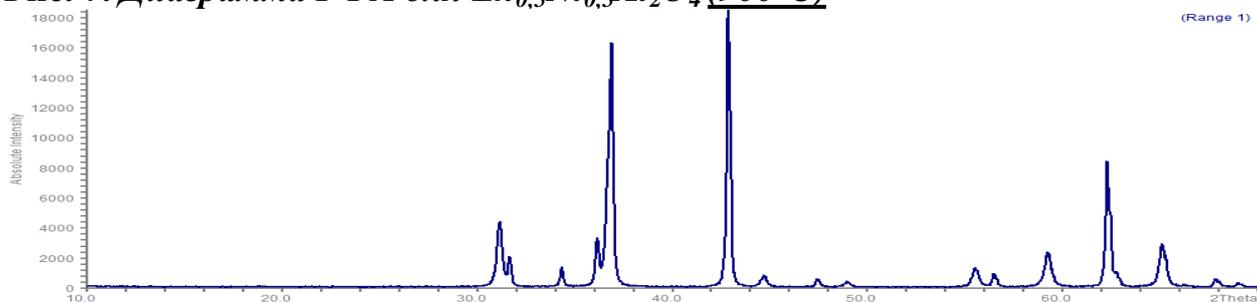
**Рис. 5. Диаграмма РФА для  $Zn_{0,35}Ni_{0,65}Al_2O_4$  (900° C)**



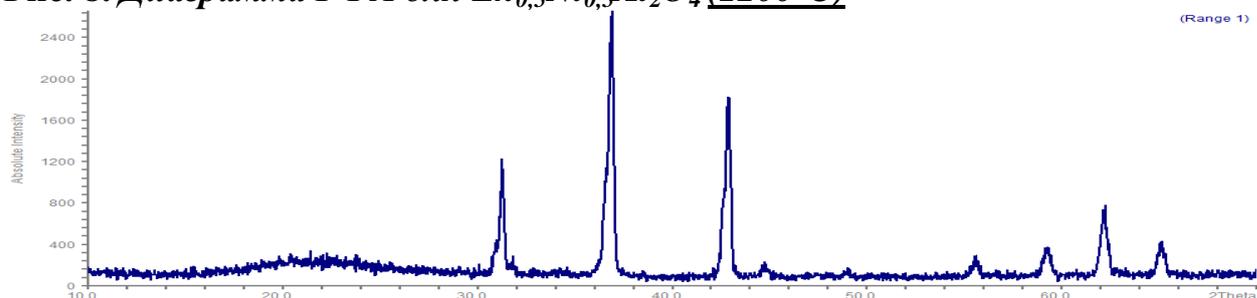
**Рис. 6. Диаграмма РФА для  $Zn_{0,35}Ni_{0,65}Al_2O_4$  ( $1200^\circ C$ )**



**Рис. 7. Диаграмма РФА для  $Zn_{0,5}Ni_{0,5}Al_2O_4$  ( $900^\circ C$ )**



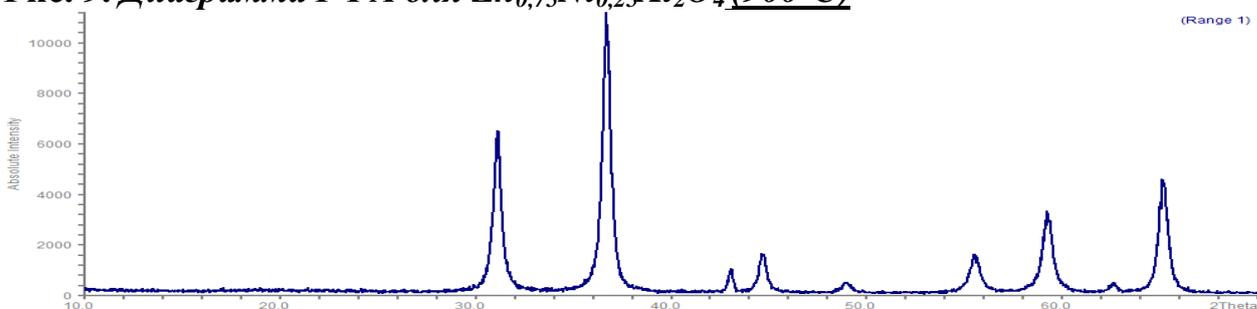
**Рис. 8. Диаграмма РФА для  $Zn_{0,5}Ni_{0,5}Al_2O_4$  ( $1200^\circ C$ ) \*\***



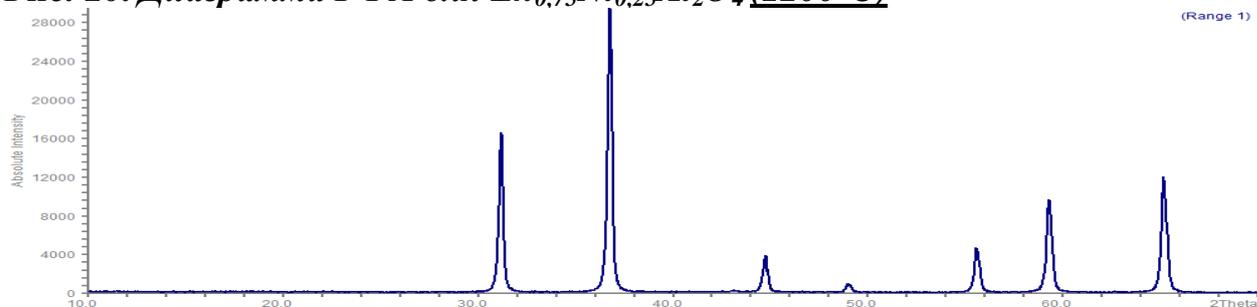
\*\*

- в рентгенограмме данного образца видно аморфное гало, возможно, такой результат получен в результате того, что на анализ было отдано недостаточное количество вещества, хотя стоит отметить, что в прошлых отчетах по практикуму по нашей теме результат для данного образца был аналогичным.

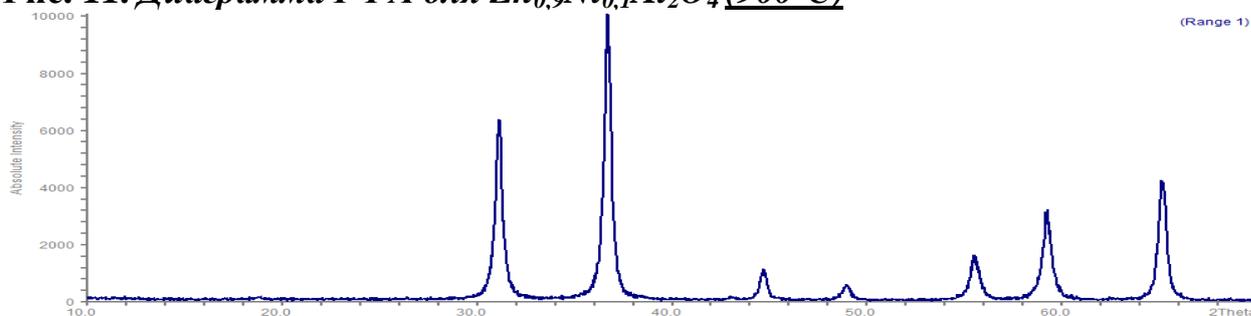
**Рис. 9. Диаграмма РФА для  $Zn_{0,75}Ni_{0,25}Al_2O_4$  ( $900^\circ C$ )**



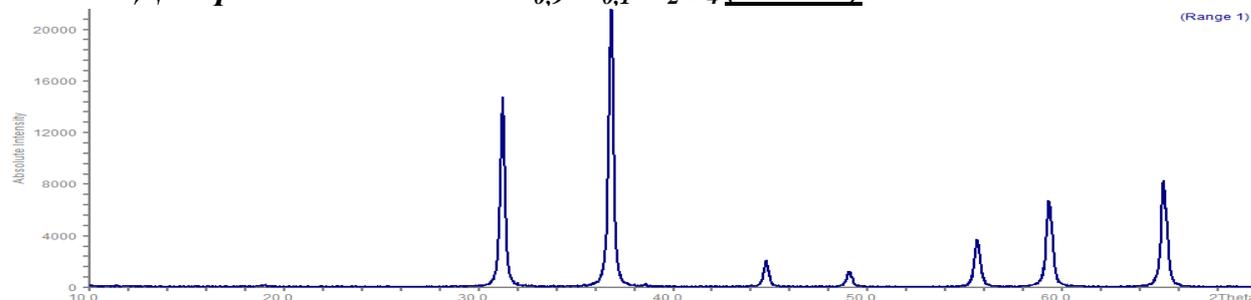
**Рис. 10. Диаграмма РФА для  $Zn_{0,75}Ni_{0,25}Al_2O_4$  ( $1200^\circ C$ )**



**Рис. 11. Диаграмма РФА для  $Zn_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$  ( $900^\circ C$ )**

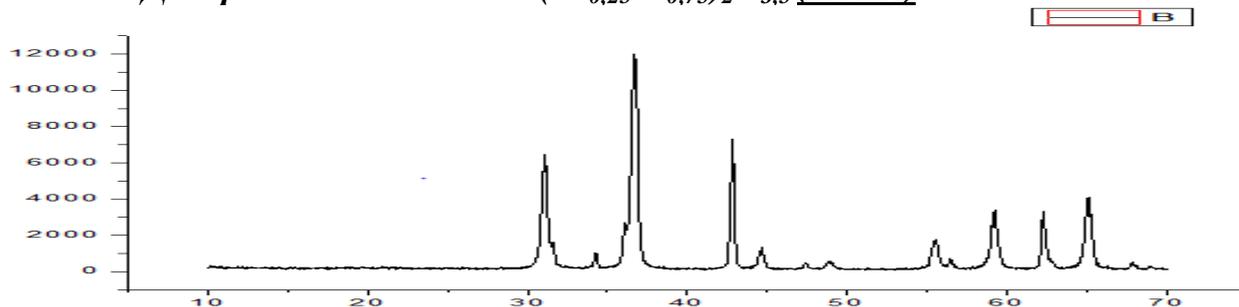


**Рис. 12. Диаграмма РФА для  $Zn_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$  ( $1200^\circ C$ )**

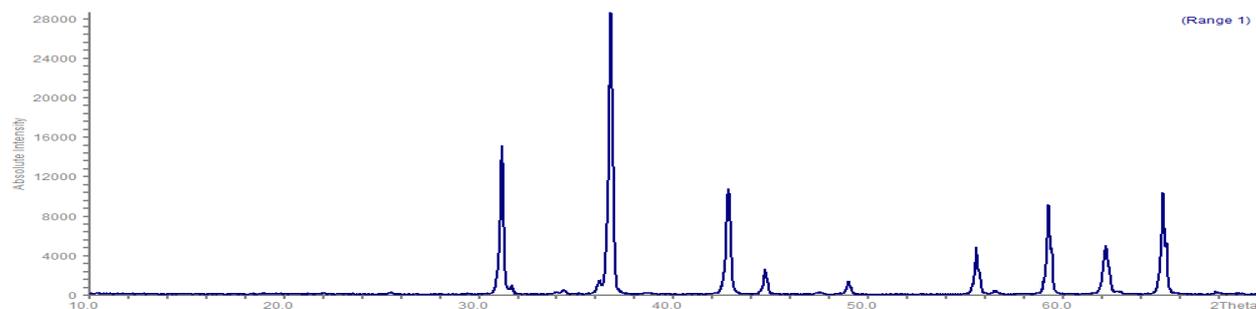


- Для образцов состава  $Zn(Ni_xAl_{1-x})_2O_{4-x}$  во всех указанных полученных соединениях присутствует фаза замещенной шпинели (хотя в соединении  $Zn(Ni_{0,75}Al_{0,25})_2O_{3,25}$  она очень слабо выражена), а также в следующих обнаружены примесные фазы, скорее всего, вследствие неполного замещения -  $Zn(Ni_{0,25}Al_{0,75})_2O_{3,75}$ : обнаружена фаза ZnO и сложного оксида Zn и Ni и при  $900^\circ C$ , и при  $1200^\circ C$ ;  $Zn(Ni_{0,5}Al_{0,5})_2O_{3,5}$ : обнаружена фаза NiO при  $900^\circ C$ ;  $Zn(Ni_{0,75}Al_{0,25})_2O_{3,25}$ : обнаружена сильно выраженная фаза сложного оксида Zn и Ni и при  $900^\circ C$ , и при  $1200^\circ C$ , а также фаза ZnO при  $900^\circ C$ . Можно утверждать, что наиболее полное замещение наблюдалось при соотношении Ni и Al 1:1. Далее представлены использованные рентгенограммы (для метода гидрокарбонатного соосаждения существенных изменений в диаграммах не наблюдалось):

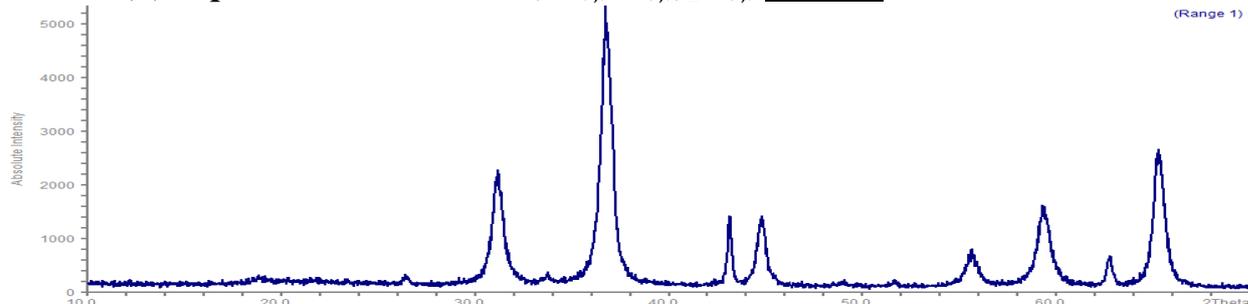
**Рис. 13. Диаграмма РФА для  $Zn(Ni_{0,25}Al_{0,75})_2O_{3,5}$  ( $900^\circ C$ )**



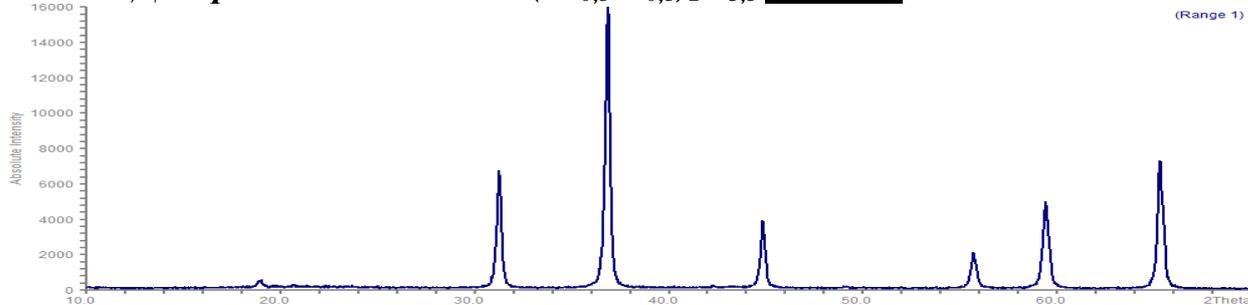
**Рис. 14. Диаграмма РФА для  $Zn(Ni_{0,25}Al_{0,75})_2O_{3,5}$  ( $1200^\circ C$ )**



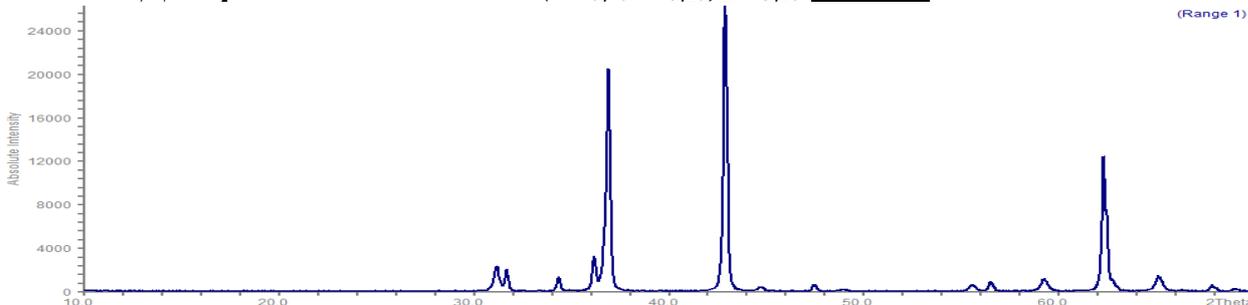
**Рис. 15. Диаграмма РФА для  $Zn(Ni_{0,5}Al_{0,5})_2O_{3,5}$  ( $900^\circ C$ )**



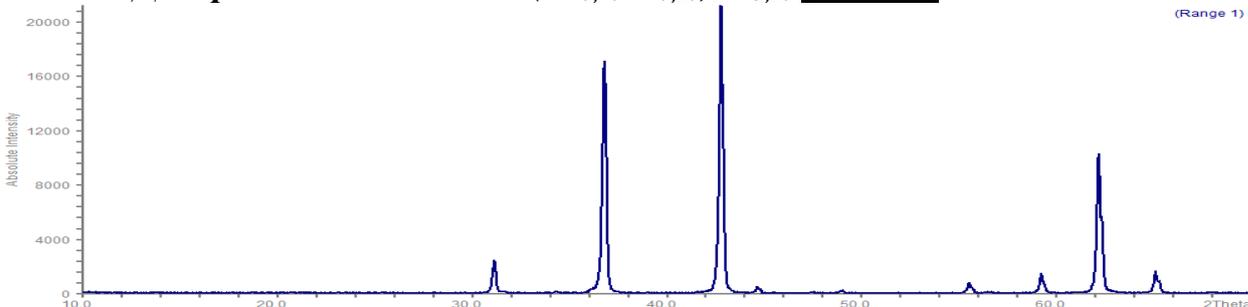
**Рис. 16. Диаграмма РФА для  $Zn(Ni_{0,5}Al_{0,5})_2O_{3,5}$  ( $1200^\circ C$ )**



**Рис. 17. Диаграмма РФА для  $Zn(Ni_{0,75}Al_{0,25})_2O_{3,25}$  ( $900^\circ C$ )**



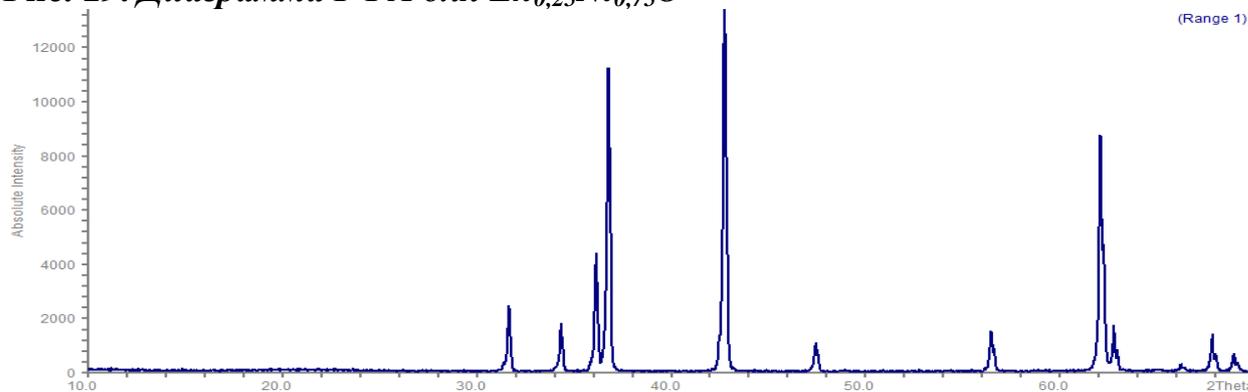
**Рис. 18. Диаграмма РФА для  $Zn(Ni_{0,75}Al_{0,25})_2O_{3,25}$  ( $1200^\circ C$ )**



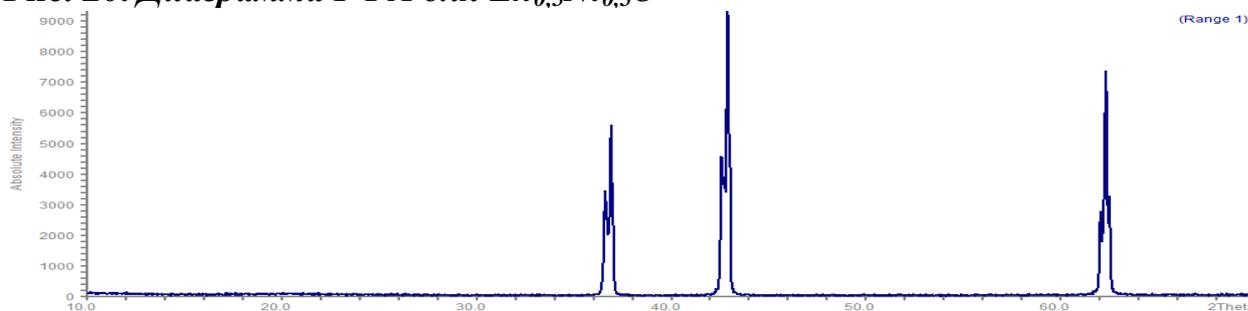
- Для образцов состава  $Zn_{1-x}Ni_xO$  во всех указанных полученных соединениях обнаружена фаза сложного оксида (в соединении

$Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$  выражена слабо), но в следующих также обнаружены примесные фазы, скорее всего, вследствие неполного замещения:  $Zn_{0,25}Ni_{0,75}O$  – обнаружена слабо выраженная фаза  $ZnO$ ,  $Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$  – обнаружена сильно выраженная фаза  $ZnO$ . Можно утверждать, что наиболее полное замещение можно наблюдать при соотношении  $ZnO$  и  $NiO$  1:1. Далее приведены использованные рентгенограммы:

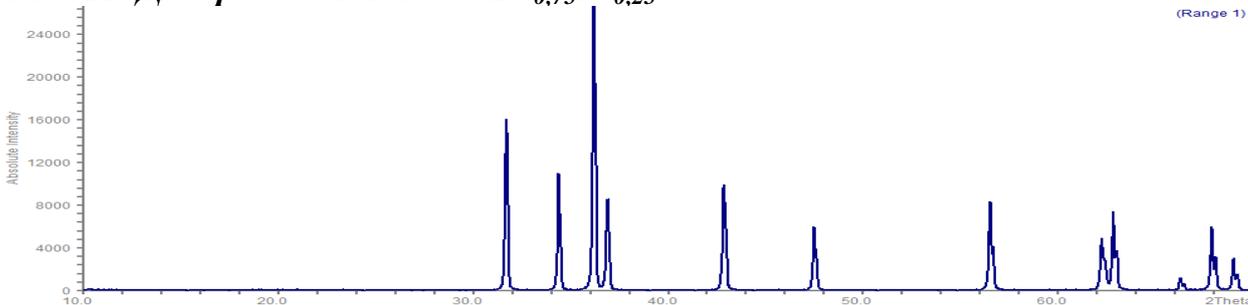
**Рис. 19.** Диаграмма РФА для  $Zn_{0,25}Ni_{0,75}O$



**Рис. 20.** Диаграмма РФА для  $Zn_{0,5}Ni_{0,5}O$

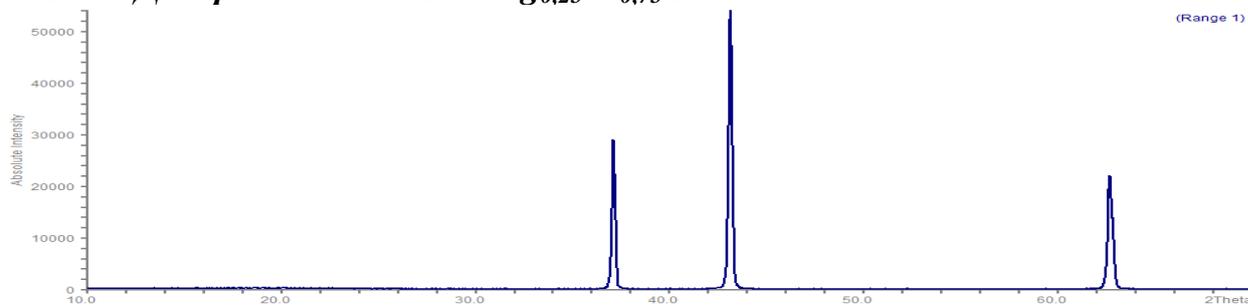


**Рис. 21.** Диаграмма РФА для  $Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$

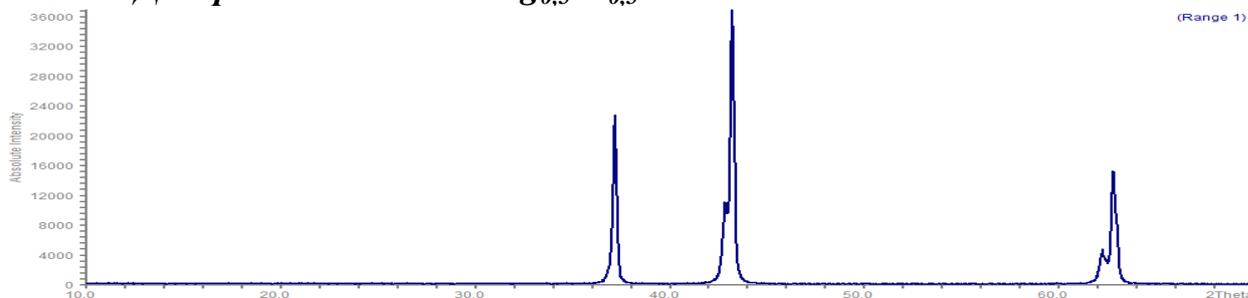


- Для образцов состава  $Mg_{1-x}Ni_xO$  фаза сложного оксида присутствует только в соединении  $Mg_{0,25}Ni_{0,75}O$ , в  $Mg_{0,5}Ni_{0,5}O$  и  $Mg_{0,75}Ni_{0,25}O$  присутствуют фазы двух оксидов –  $MgO$  и  $NiO$ . Можно утверждать, что замещение в данной системе происходит только при соотношениях, где доля  $MgO$  составляет меньше, чем 50%. Далее приведены использованные рентгенограммы:

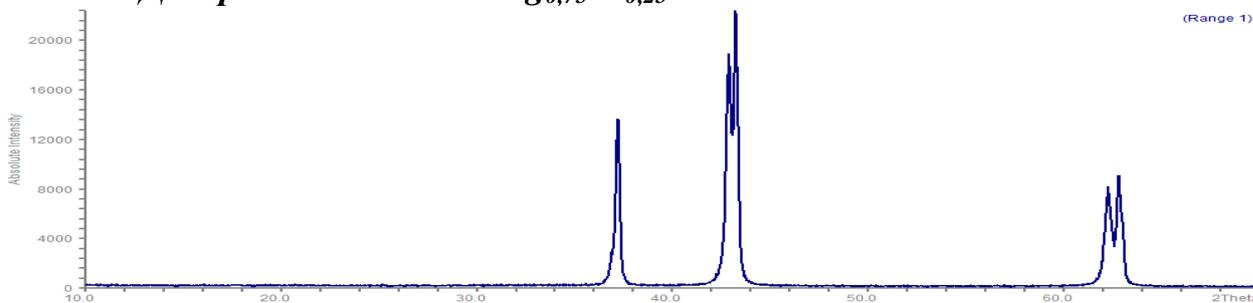
**Рис. 22. Диаграмма РФА для  $Mg_{0.25}Ni_{0.75}O$**



**Рис. 23. Диаграмма РФА для  $Mg_{0.5}Ni_{0.5}O$**



**Рис. 24. Диаграмма РФА для  $Mg_{0.75}Ni_{0.25}O$**



Стоит отметить, что иногда замещение можно определить и по окраске полученных веществ (например, когда образуется сильно выраженная фаза  $NiO$ , образец получается очень темным, так как окраска оксида никеля - черная).

В завершение исследования были измерены параметры ячеек кристаллических решеток с помощью программы WinXPOW, и для полученных значений было проведено сравнение с законом Вегарда, который позволяет построить аппроксимированную линейную зависимость параметров от соотношения. Далее приведена таблица значений параметров для соединений всех составов, кроме  $Zn(Ni_xAl_{1-x})_2O_{4-x}$ , так как не удалось найти сведения о параметрах ячеек для таких соединений, в то время как для определения искомым параметров были необходимы эти сведения.

*Таблица 6. Значения параметров ячеек кристаллических решеток для полученных образцов*

Состав соединений	Формула	Параметры	
		900 °C	1200 °C
$Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$	$Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_2O_4$	8.0631	8.064
	$Zn_{0,35}Ni_{0,65}Al_2O_4$	8.072	8.0771
	$Zn_{0,5}Ni_{0,5}Al_2O_4$	8.0998	8.097
	$Zn_{0,75}Ni_{0,25}Al_2O_4$	8.105	8.0942
	$Zn_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$	8.1049	8.088
$Zn_{1-x}Ni_xO$	$Zn_{0,25}Ni_{0,75}O$	-	4,2
	$Zn_{0,5}Ni_{0,5}O$	-	4.2157
	$Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$	-	4,2269
$Mg_{1-x}Ni_xO$	$Mg_{0,25}Ni_{0,75}O$	-	4,1908
	$Mg_{0,5}Ni_{0,5}O^*$	-	-
	$Mg_{0,75}Ni_{0,25}O^*$	-	-

\* - значения для данных соединений нельзя считать верными, так как замещение при их синтезе не произошло.

Затем было проверено выполнение закона Вегарда, для этого были построены графики, на которых накладывались линии аппроксимированных прямых и линии полученных значений параметров. Для построения была использована программа Origin версии 8.0. Далее приведены эти графики:

**Рис. 25. Проверка выполнения закона Вегарда для  $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$**

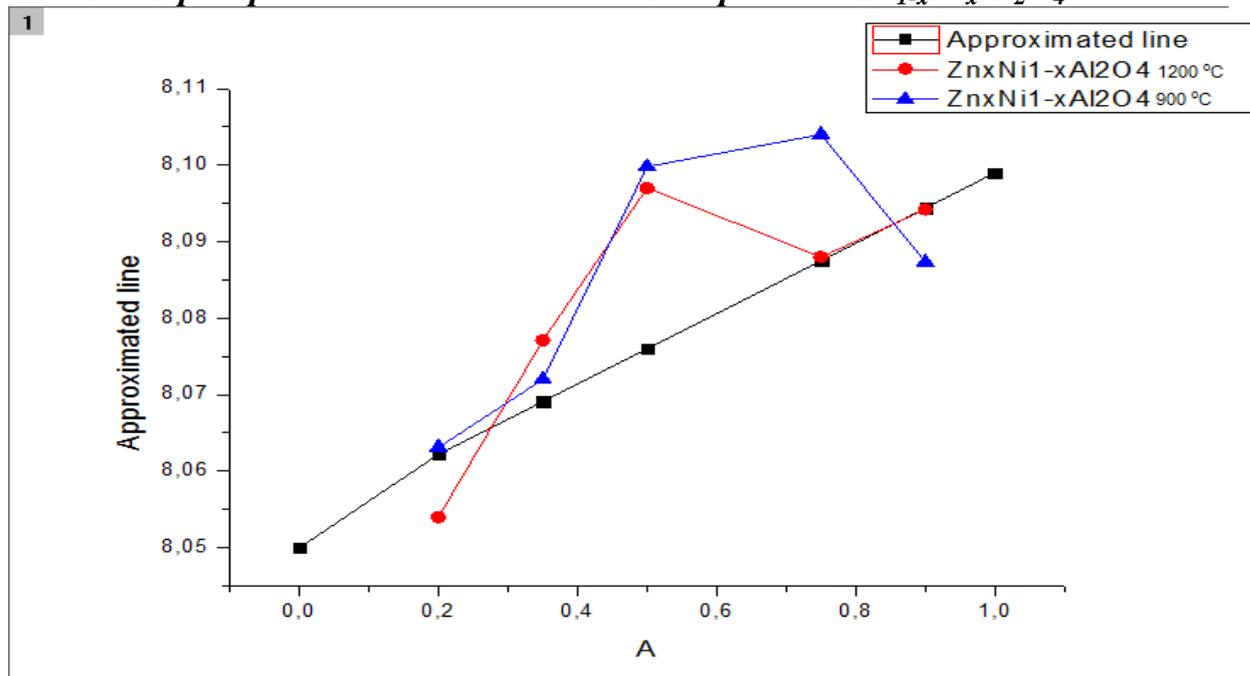


Рис. 26. Проверка выполнения закона Вегарда для  $Zn_{1-x}Ni_xO$

1

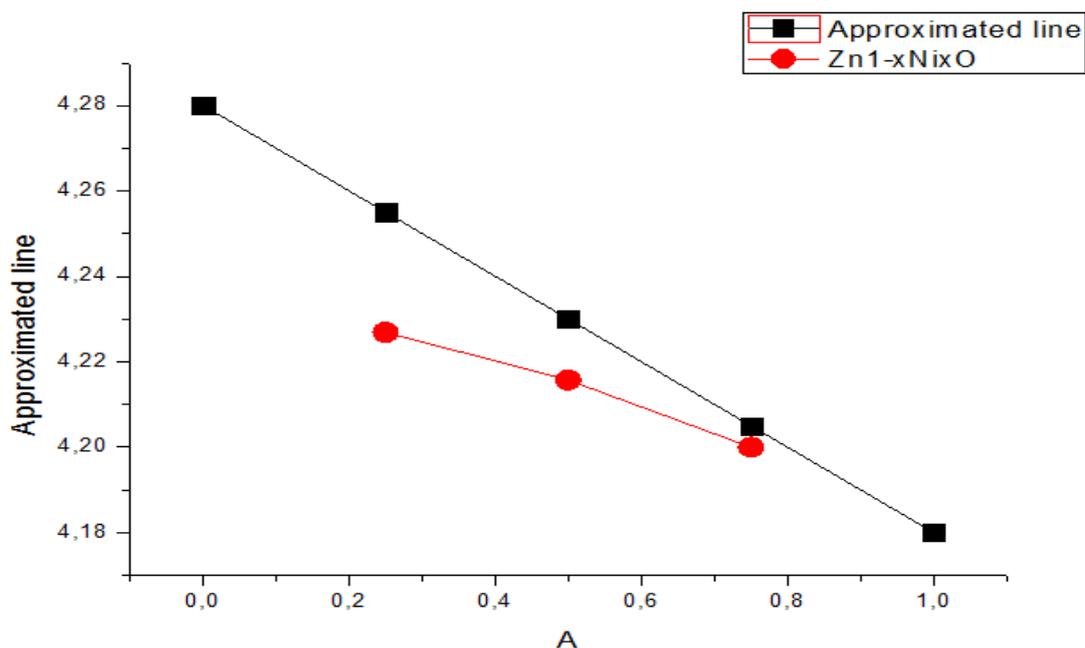
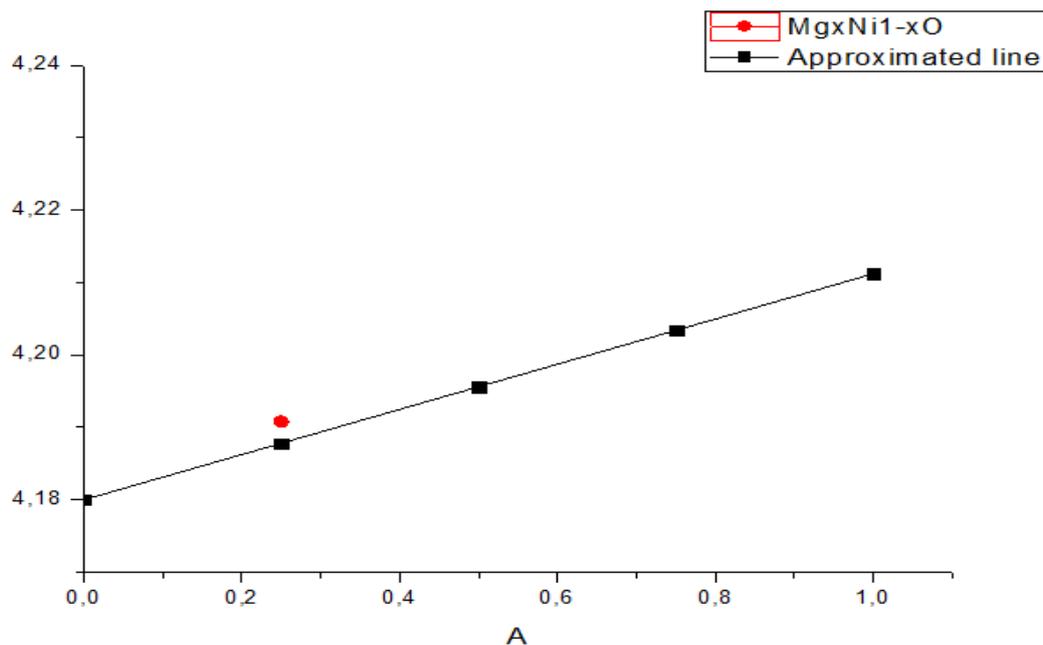


Рис. 27. Проверка выполнения закона Вегарда для  $Mg_{1-x}Ni_xO$

1



Как видно, многие значения приблизительно попадают на аппроксимированные прямые, значит, можно сказать, что закон Вегарда выполнен с учетом некоторого приближения. Также стоит отметить, что многие несовпадения вызваны, скорее всего, неполным замещением, поэтому точно говорить о них нельзя.

#### 4. Выводы

- ✓ Синтезированы и изучены 18 образцов (30, с учетом разного температурного обжига) замещенных шпинелей на основе  $ZnAl_2O_4$  и сложных оксидов ( $ZnO$  и  $NiO$ ,  $MgO$  и  $NiO$ ).
- ✓ Гораздо меньшие потери дает метод спекания, чем метод гидрокарбонатного соосаждения, это вызвано большим количеством операций, которые производятся для отделения образцов от раствора, при которых может происходить потеря массы (фильтрование на бумажном фильтре, сливание раствора с осадка, промывание), хотя при анализе было обнаружено, что образцы, полученные двумя разными методами, принципиально не отличаются, за исключением того, что соединения, полученные методом гидрокарбонатного соосаждения, содержат меньшее количество примесей.
- ✓ Оценены приблизительные границы соотношений, при которых происходит полное замещение в указанных образцах, выявлено, что при обжиге при температуре  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  происходит более полное замещение, чем при  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а также обнаружено, что при неполном замещении вероятнее всего образуется механическая смесь оксидов металлов.
- ✓ Проверено выполнение закона Вегарда для синтезированных соединений и установлено, что степень замещения иногда можно определять и по окраске образцов.

## **5. Благодарности.**

За ценные практические советы и поддержку на протяжении практикума хотим поблагодарить наших руководителей – Жирова А.И, Брылева О.А., Трусова Л.А. и Григорьеву А.В, за помощь при работе сотрудников лаборатории, а также аспирантов ФНМ за техническую поддержку при работе с диаграммами РФА.

## **6. Список использованной литературы**

- 1) Справочник химика, т.3. М.: Издательство «Химия», 1965 год.
- 2) В.А. Алешин, К.М. Дунаева, А.И. Жиров и др.; Под редакцией Ю.Д. Третьякова. Практикум по неорганической химии: Учебное пособие для студентов высших учебных заведений. М.: Издательский центр «Академия», 2004 год.
- 3) Отчеты студентов ФНМ по десятинедельному практикуму прошлых лет.