

МГУ им. М.В. Ломоносова
Факультет наук о материалах

Отчет по десятинедельному практикуму

**Получение и исследование шпинелей состава
 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}(\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_{4-x}$, а также сложных
оксидов состава $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$**

Выполнили студенты 1 курса:

Игнатьев И. А.

Ярчук А. Р.

Руководители:

Жиров А.И.

Брылев О.А.

Трусов Л.А.

Григорьева А.В.

Москва, 2014

Оглавление

Введение	3
Цели работы.....	3
Литературный обзор	3
Шпинели.....	3
Сложные оксиды.....	5
Экспериментальная часть	6
Исследование полученных образцов	9
Анализ данных.....	9
Рентгенофазовый анализ	10
Закон Вегарда	15
Выводы.....	16
Благодарности	17
Список использованной литературы	18

Введение

Цели работы

1. Синтез соединений следующих составов:
 - а. Шпинели: $\text{Zn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}(\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_{0,9})_2\text{O}_4$, $\text{Zn}(\text{Ni}_{0,3}\text{Al}_{0,7})_2\text{O}_4$, $\text{Zn}(\text{Ni}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_2\text{O}_4$, $\text{Zn}(\text{Ni}_{0,7}\text{Al}_{0,3})_2\text{O}_4$, $\text{Zn}(\text{Ni}_{0,9}\text{Al}_{0,1})_2\text{O}_4$.
 - б. Сложные оксиды: $\text{Zn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}$, $\text{Zn}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}$, $\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}$, $\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}$, $\text{Zn}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{O}$.
2. 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
3. Проверка закона Вегарда

Литературный обзор

Шпинели

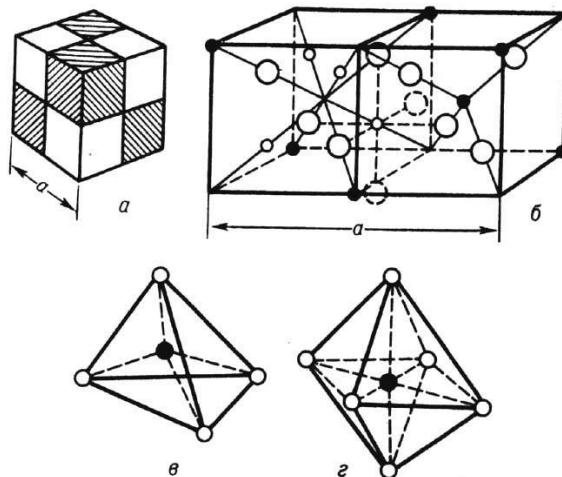
Шпинели это группа минералов класса сложных окислов с общей формулой AB_2O_4 или $\text{A}(\text{A},\text{B})\text{O}_4$, где А — Mg, Zn, Mn, Fe^{2+} , Co, Ni; В — Al, Fe^{3+} , Cr, Mn, Ti^{4+} , V^{3+} . Шпинели представляют собой системы твёрдых растворов с широко развитым изоморфизмом катионов А и В.

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 $\sigma\pi\acute{\iota}\nu(\nu)\omicron\varsigma$ ‘зяблик’ — из-за сходства цвета.

Различают следующие группы шпинелей:

- алюмошпинели (шпинель MgAl_2O_4 , герцинит FeAl_2O_4 , галаксит $(\text{Mn},\text{Fe})\text{Al}_2\text{O}_4$, ганит ZnFe_2O_4)
- ферришпинели (магнезиоферрит MgAl_2O_4 , магнетит, яковсит MnFe_2O_4 , франклинит ZnFe_2O_4 , треворит)
- хромшпинели
- титаношпинели (ульвешпинель, магнезиальный аналог ульвешпинели MgTiO_4 и др.)
- ванадишпинели (кульсонит FeV_2O_4).

В пределах каждого изоморфного ряда смесимость минералов полная, а между членами различных рядов — ограниченная. Шпинели кристаллизуются в кубической системе, образуя в основном октаэдрические кристаллы. В элементарной ячейке 32 аниона кислорода образуют плотнейшую кубическую упаковку с 64 тетраэдрическими пустотами (катионами занято 8) и 32 октаэдрическими (катионами занято 16). По характеру распределения катионов в занятых тетраэдрических и октаэдрических позициях выделяют следующие типы шпинелей:

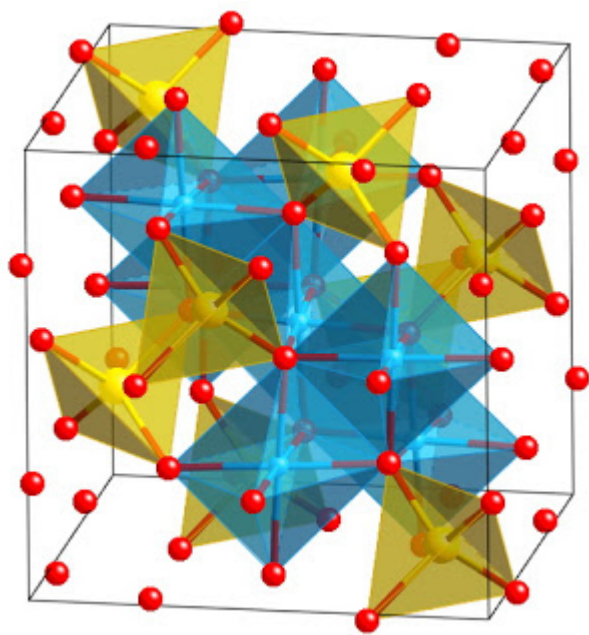


- нормальные (8 тетраэдров занято катионами A^{2+} , 16 октаэдров — катионами B^{3+})
- обращенные (8 тетраэдров занято B^{3+} , 16 октаэдров — 8 B^{3+} и 8 A^{2+} , причём катионы B^{3+} и A^{2+} в октаэдрических пустотах могут распределяться как статистически, так и упорядоченно)
- промежуточные

Нормальная структура свойственна $MgAl_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, $FeAl_2O_4$, $(Mn,Fe)Al_2O_4$ и др. Обращенная структура характерна для $FeFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$, Fe_2TiO_4 и др. Известно большое число минералов с промежуточным типом структуры. К структурному типу шпинели относятся структуры некоторых сульфидов состава RX_2S_4 , где R^{2+} — Co, Ni, Fe, Cu, а X^{3+} — Co, Ni, Cr. Искажённую структуру шпинели имеет маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2O_3$).

Для всех минералов характерны высокая твердость (5—8 по минералогической шкале), химическая и термическая устойчивость. Шпинели — основные носители магнитных свойств горных пород. Плотность, отражательная способность, твёрдость, параметр элементарной ячейки, магнитные и электрические свойства существенно зависят от состава и характера распределения катионов и заметно колеблются в пределах каждой группы. Для шпинелей характерны высокотемпературные условия образования; к выветриванию устойчивы, сохраняются в россыпях. Многие шпинели — важные руды хрома, железа, марганца, титана, цинка; применяются при производстве керамики, огнеупоров, термоустойчивых красок.

Известно 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. Будучи разновидностью ферритов (шпинелевые ферриты), искусств. Также шпинели лежат в основе многих магнитных материалов и широко используются в приборостроении, радиотехнической и керамической промышленности.



*Наглядное положение атомов в
тетраэдрическом и октаэдрическом
окружениях*

Предсказать возможное окружение иона можно с помощью величины, называемой ЭСКП.

Энергией стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) называется выигрыш энергии за счет заполнения низких по энергии d – уровней относительно нерасщепленных d – орбиталей.

Точные значения ЭСКП получают из спектроскопических данных; такие данные для ряда оксидов переходных металлов приведены в таблице.

Ион	ЭСКП в октаэдрах, кДж/моль	ЭСКП в тетраэдрах, кДж/моль
$Ti^{3+} d^1$	87,4	58,5
$V^{3+} d^2$	160,1	106,6
$Cr^{3+} d^3$	224,5	66,9
$Mn^{3+} d^4$	135,4	40,1
$Fe^{3+} d^5$	0	0
$Mn^{2+} d^5$	0	0
$Fe^{2+} d^6$	49,7	33,0
$Co^{2+} d^7$	92,8	61,9
$Ni^{2+} d^8$	122,1	35,9
$Cu^{2+} d^9$	90,3	26,8

Очевидно предпочтение некоторых ионов, например Ni^{2+} , к октаэдрическому окружению. Этим можно объяснить то, что мы не смогли получить шпинель, где никель бы занимал только тетраэдрические позиции

Сложные оксиды

Сложные оксиды можно рассматривать как продукт соединения двух или более простых оксидов друг с другом, при этом кислотно-основные свойства соединяющихся оксидов должны быть близкими. В противном случае, чем выше различия кислотно-основных свойств соединяющихся простых оксидов, тем в большей степени образовавшееся соединение будет близко к типичным кислородным солям (оксосолям). Таким образом, сложные оксиды и оксосоли связаны постепенным переходом, поэтому резкую границу между сложными оксидами и оксосолями провести невозможно.

В случае близкой кристаллохимической роли обоих катионов, в частности, при совпадении координационных чисел, кислородное соединение, содержащее несколько сортов катионов, можно считать сложным оксидом. Например, в структурах минералов группы вольфрамит - ферберита $FeWO_4$ и гюбнерита $MnWO_4$, координационные числа железа и марганца равны шести, как и координационное число вольфрама. Минералы этой группы относятся к сложным оксидам. В структуре шеелита $Ca[WO_4]$ координационное число кальция равно восьми, а вольфрама - четырем. В этом случае вольфрам формирует комплексные анионы, поэтому шеелит является вольфраматом кальция - типичной оксосолью. И действительно, минералы группы вольфрамит можно считать продуктом соединения оксида железа со слабыми основными свойствами, или амфотерного оксида марганца, со слабым ангидридом - оксидом вольфрама, а шеелит является продуктом соединения этого же ангидрида с известью, обладающей ярко выраженными основными свойствами.

Экспериментальная часть

Для синтеза образцов использовались следующие методы:

- Метод твердофазного спекания
- Метод гидрокарбонатного осаждения
- Метод оксалатного осаждения

В результате методом твердофазного спекания были получены серии образцов $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ и $\text{Zn}(\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$. Для сравнения аналогичная серия образцов $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ была также получена путем гидрокарбонатного осаждения. Сложные оксиды состава $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ были синтезированы методом оксалатного осаждения.

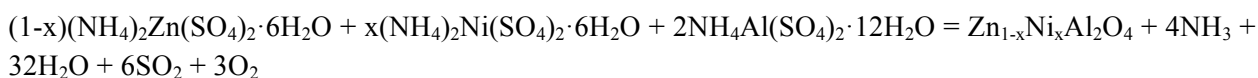
Рассмотрим каждый из методов подробнее:

1. Метод твердофазного спекания

Суть данного метода состоит в спекании оксидов, образующихся из шенитов, разлагающихся при нагревании.

1.1. Синтез шпинелей состава $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$

- Для синтеза необходимы:
 - ✓ Цинк – аммонийный шенит $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 - ✓ Никель – аммонийный шенит $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 - ✓ Аллюмоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$



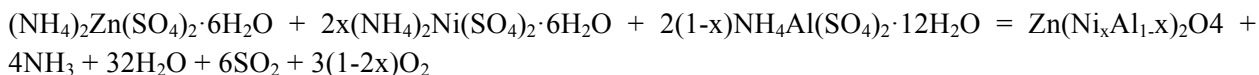
Расчеты велись на 1 грамм конечного вещества:

	$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}),$ 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
$\text{Zn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$	1,98	0,215	4,97
$\text{Zn}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{Al}_2\text{O}_4$	1,55	0,65	5,00
$\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$	1,115	1,095	5,045
$\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,68	1,55	5,09
$\text{Zn}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,225	2,005	5,125

- Смесь исходных веществ, взятых в нужном соотношении, для увеличения гомогенизации перетираем в ступке.
- Полученный порошок прокаливаем в фарфоровом тигле на газовой горелке в вытяжном шкафу до образования “зефирины”. При этом происходит выделение газов и наблюдается изменение цвета с ярко-зеленого на светло-желтый.
- Далее охлажденное вещество снова перетираем в ступке до мелкого порошка и прокаливаем в алундовом тигле на воздушдувной горелке в вытяжном шкафу до полного удаления SO_3 , NH_3 и H_2O .
- Полученную смесь еще раз перетираем и, после этого, помещаем в печь на 900° , а затем на 1200° .

Выход реакции, в среднем, составил около 87%.

1.2. Синтез шпинелей состава $Zn(Ni_xAl_{1-x})_2O_4$ аналогичен



Расчеты велись на 1 грамм конечного вещества:

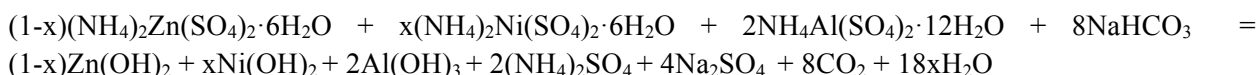
	$m((NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O),$ г	$m((NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O),$ г	$m(NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O),$ г
$Zn(Ni_{0,1}Al_{0,9})_2O_4$	2,14	0,42	4,35
$Zn(Ni_{0,3}Al_{0,7})_2O_4$	2,04	1,20	3,22
$Zn(Ni_{0,5}Al_{0,5})_2O_4$	1,95	1,91	2,20
$Zn(Ni_{0,7}Al_{0,3})_2O_4$	1,86	2,56	1,26
$Zn(Ni_{0,9}Al_{0,1})_2O_4$	1,79	3,16	0,401

Выход реакции, в среднем, составил около 88%.

2. Метод гидрокарбонатного осаждения

2.1. Синтез шпинелей состава $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$

- Для синтеза необходимы:
 - ✓ Цинк – аммонийный шенит $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
 - ✓ Никель – аммонийный шенит $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
 - ✓ Алюмоаммонийные квасцы $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
 - ✓ Гидрокарбонат натрия $NaHCO_3$



Расчеты велись на 1 грамм конечного вещества, с 10% избытком гидрокарбоната натрия:

	$m((NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O),$ г	$m((NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O),$ г	$m(NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O),$ г	$m(NaHCO_3),$ г
$Zn_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$	1,98	0,215	4,97	4,09
$Zn_{0,7}Ni_{0,3}Al_2O_4$	1,55	0,65	5,00	4,12
$Zn_{0,5}Ni_{0,5}Al_2O_4$	1,115	1,095	5,045	4,16
$Zn_{0,3}Ni_{0,7}Al_2O_4$	0,68	1,55	5,09	4,21
$Zn_{0,1}Ni_{0,9}Al_2O_4$	0,225	2,005	5,125	4,23

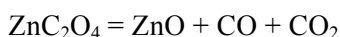
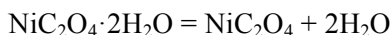
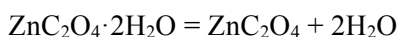
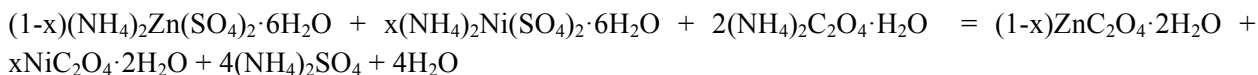
- Смесь исходных веществ, взятых в нужном соотношении, для увеличения гомогенизации перетираем в ступке.
- В литровый стакан с кипящей дистиллированной водой на магнитной мешалке, добавляем смесь маленькими порциями. Затем измеряем pH-среды. Индикаторная бумажка показывает слабощелочную среду.
- Оставляем раствор отстаиваться, после осаждения вещества проводим декантацию (сливаем верхний слой маточного раствора), берем пробу на сульфаты и карбонаты (с помощью хлорида бария).
- Доводим до кипения дистиллированную воду и приливаем ее к оставшейся части раствора, далее снова оставляем отстаиваться. Повторяем до тех пор, пока в растворе не останется примесей карбонатов и сульфатов.
- Фильтруем осадок на бумажном фильтре и просушиваем его.
- Полученное вещество прокаливаем на газовой горелке в фарфоровом тигле.
- После этого ставим на высокотемпературный обжиг при 900°C, затем при 1200°C.

Выход реакции, в среднем, составил около 80%

3. Метод оксалатного осаждения

3.1. Синтез сложных оксидов состава $Zn_{1-x}Ni_xO$

- Для синтеза необходимы:
 - ✓ Цинк – аммонийный шенит $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
 - ✓ Никель – аммонийный шенит $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
 - ✓ Гидрат оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4$



Расчеты велись на 1 грамм конечного вещества, с 10% избытком гидрата оксалата аммония:

	$m((NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O), г$	$m((NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O), г$	$m((NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O), г$
$Zn_{0,9}Ni_{0,1}O$	4,49	0,49	3,92
$Zn_{0,7}Ni_{0,3}O$	3,55	1,49	3,97
$Zn_{0,5}Ni_{0,5}O$	2,59	2,54	4,07
$Zn_{0,3}Ni_{0,7}O$	1,58	3,62	4,14
$Zn_{0,1}Ni_{0,9}O$	0,54	4,75	4,23

- Готовим два насыщенных раствора: один — из цинк - аммонийных $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и никель - аммонийных шенитов $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, второй — из оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4$, причем оксалат берем в 10% избытке.
- Затем мы сливаем оба горячих раствора и ставим в кристаллизатор с холодной водой. Выпадает осадок оксалатов цинка и никеля ($ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$, $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$).
- Фильтруем полученный раствор на фильтре Шота и водоструйном насосе, два раза промываем осадок водой и один раз спиртом (10 мл.), просушиваем его.
- Полученное вещество прокаливаем на газовой горелке в фарфоровом тигле.
- После этого ставим на высокотемпературный обжиг в печь при $900^\circ C$, затем при $1200^\circ C$.

Выход реакции, в среднем, составил около 90%.

Исследование полученных образцов

Анализ данных

Шпинели состава $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ и $Zn(Ni_xAl_{1-x})_2O_4$ – окрашенные соединения. Цвет окраски определяется положением катионов Ni^{2+} , а интенсивность – степенью замещенности.

Соединения, в которых катионы Ni^{2+} находятся в октаэдрических позициях, имеют голубую окраску, а в тетраэдрических – желтую.

На практике мы получили соединения следующих цветов:

1. $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$, метод твердофазного спекания при $1200^{\circ}C$

$Zn_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$	Бледно-бледно-голубой (почти белый)
$Zn_{0,7}Ni_{0,3}Al_2O_4$	Бледно-голубой
$Zn_{0,5}Ni_{0,5}Al_2O_4$	Светло-голубой
$Zn_{0,3}Ni_{0,7}Al_2O_4$	Голубой
$Zn_{0,1}Ni_{0,9}Al_2O_4$	Ярко-голубой

- Окраска образцов постепенно меняется от практически белого (минимальное содержание Ni^{2+}) до насыщенного голубого (максимальное содержание Ni^{2+}).
- Можно сделать вывод, что, встраиваясь в структуру цинк-алюминиевой шпинели, катионы Ni^{2+} занимают октаэдрические позиции.

2. $Zn(Ni_xAl_{1-x})_2O_4$, метод твердофазного спекания при $1200^{\circ}C$

$Zn(Ni_{0,1}Al_{0,9})_2O_4$	Бледно-бледно зеленый
$Zn(Ni_{0,3}Al_{0,7})_2O_4$	Бледно-зеленый
$Zn(Ni_{0,5}Al_{0,5})_2O_4$	Светло-зеленый
$Zn(Ni_{0,7}Al_{0,3})_2O_4$	Светло-зеленый
$Zn(Ni_{0,9}Al_{0,1})_2O_4$	Зеленый

- Интенсивность окраски увеличивается с увеличением содержания катионов Ni^{2+} .
- Зеленое окрашивание образцов говорит о том, что катионы Ni^{2+} занимают как октаэдрические, так и тетраэдрические позиции.

3. $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$, метод гидрокарбонатного осаждения

$Zn_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$	Бледно-голубой
$Zn_{0,7}Ni_{0,3}Al_2O_4$	Голубой
$Zn_{0,5}Ni_{0,5}Al_2O_4$	Светло-синий
$Zn_{0,3}Ni_{0,7}Al_2O_4$	Ярко-синий
$Zn_{0,1}Ni_{0,9}Al_2O_4$	Ярко-синий

- Интенсивность окраски увеличивается с увеличением содержания катионов Ni^{2+} .
- Более интенсивная окраска, по сравнению с методом твердофазного спекания, говорит о меньшем количестве примесей и более полном замещении

4. $Zn_{1-x}Ni_xO$, метод оксалатного осаждения

$Zn_{0,9}Ni_{0,1}O$	Грязно-желтый
$Zn_{0,7}Ni_{0,3}O$	Грязно-желтый
$Zn_{0,5}Ni_{0,5}O$	Коричневый
$Zn_{0,3}Ni_{0,7}O$	Зелено-коричневый
$Zn_{0,1}Ni_{0,9}O$	Темно-коричневый

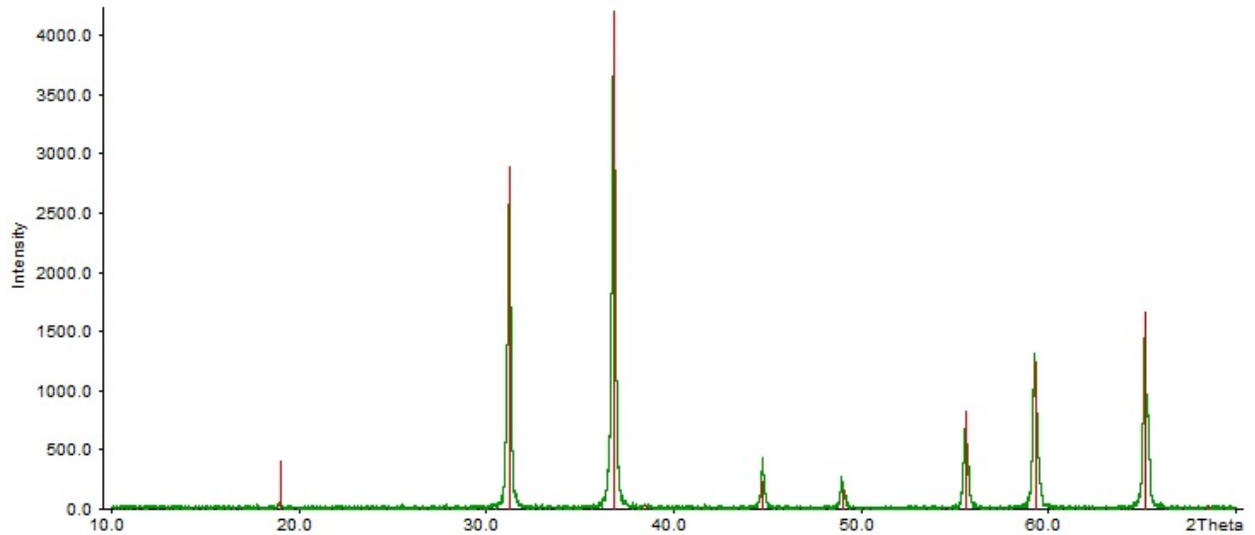
- а. Потемнение образцов объясняется тем, что оксид никеля имеет черный цвет.

Рентгенофазовый анализ

Для дальнейшего исследования был использован метод РФА, с помощью которого мы получили следующие результаты:

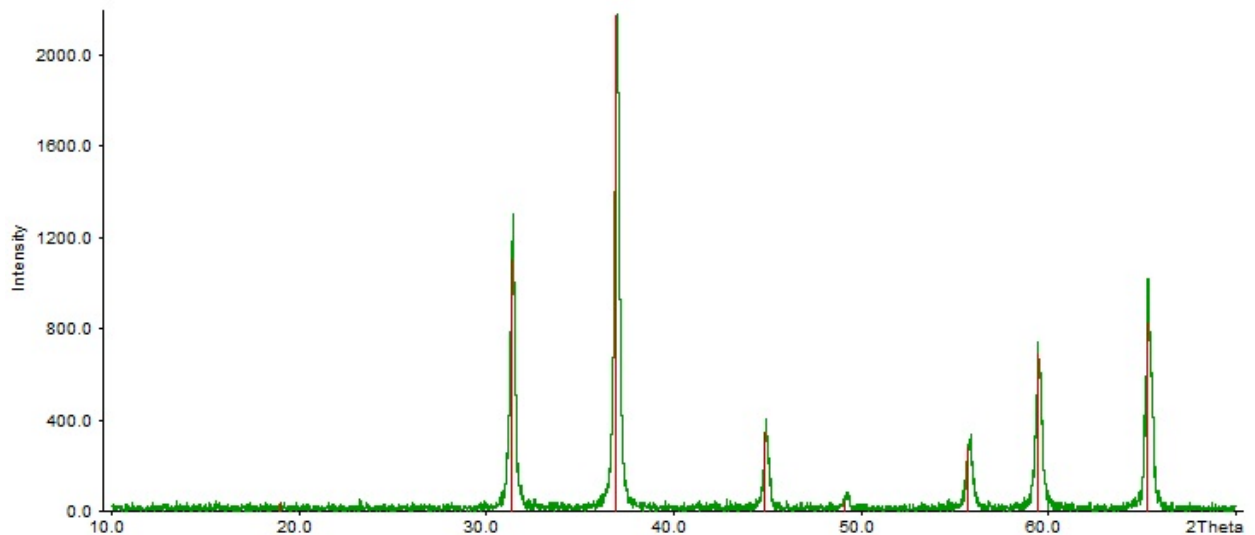
1. $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, метод твердофазного спекания при 1200°C

1.1. $\text{Zn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$



- Красные пики соответствуют ZnAl_2O_4
- В соединение присутствует одна фаза
- Пики сдвинуты в сторону меньших углов, так как $R_{\text{Ni}^{2+}} < R_{\text{Zn}^{2+}}$

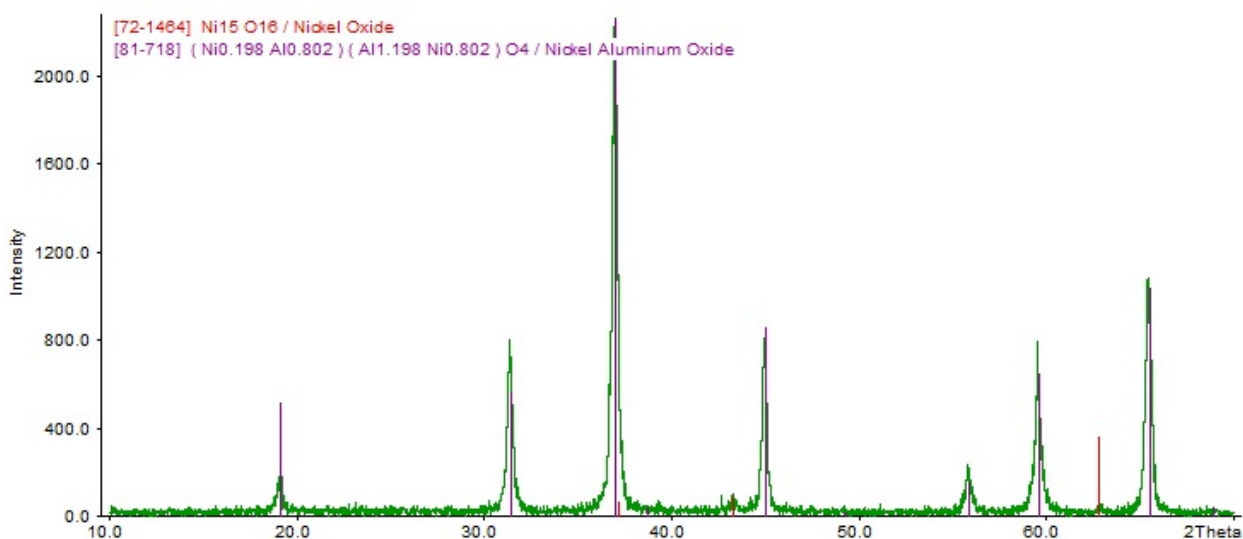
1.2. $\text{Zn}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{Al}_2\text{O}_4$



- Красные пики соответствуют замещенной шпинели $(\text{Zn}_{0,6}\text{Al}_{0,4})(\text{Ni}_{1,4}\text{Al}_{0,6})\text{O}_4$
- В соединение присутствует одна фаза

1.3. Рентгенограмма $\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$ аналогична $\text{Zn}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{Al}_2\text{O}_4$

1.4. $\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$



- Фиолетовые пики соответствуют $(\text{Ni}_{0,198}\text{Al}_{0,802})(\text{Al}_{1,198}\text{Ni}_{0,802})\text{O}_4$
- При углах $2\text{Theta} \approx 44,0$ и $63,0$ наблюдаются пики примесной фазы оксида никеля ($\text{Ni}_{15}\text{O}_{16}$); красные пики

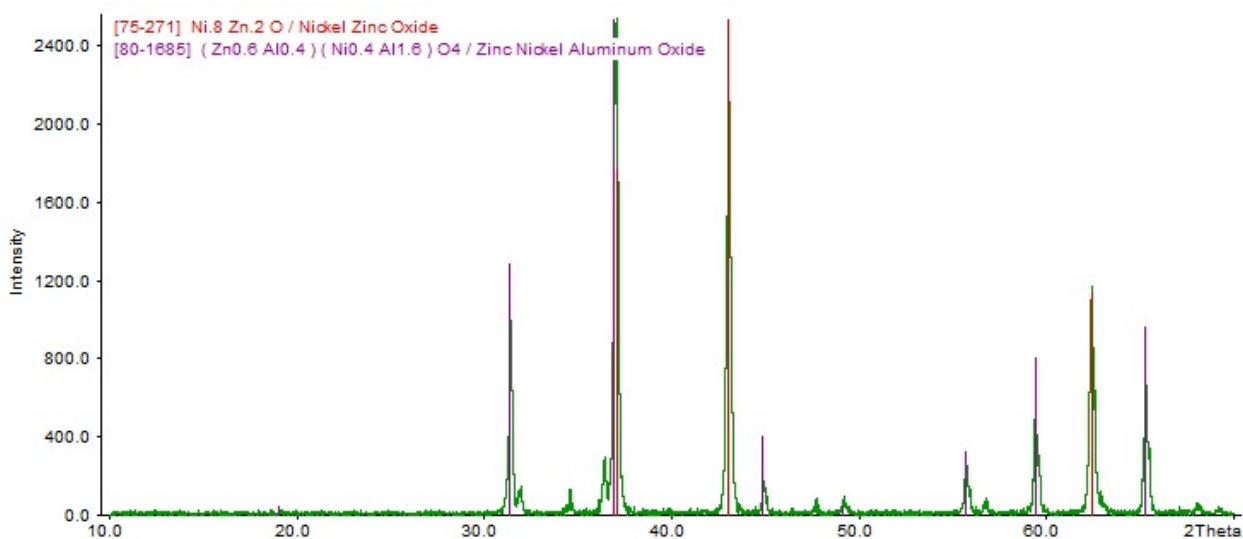
1.5. Рентгенограмма $\text{Zn}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$ аналогична $\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$

На основании этих данных можно сделать вывод о том, что все полученные нами образцы имеют структуру замещенной шпинели, однако наилучшее замещение наблюдается при небольших x .

2. $\text{Zn}(\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$, метод твердофазного спекания при 1200°C

Рентгенограммы, полученные для этой серии образцов, практически не отличаются друг от друга. В каждой из них присутствуют по две фазы – фаза замещенной шпинели и фаза сложного оксида никеля и цинка. Это объясняет зеленый цвет образцов – в данных соединениях катионы Ni^{2+} занимают как тетраэдрические, так и октаэдрические позиции.

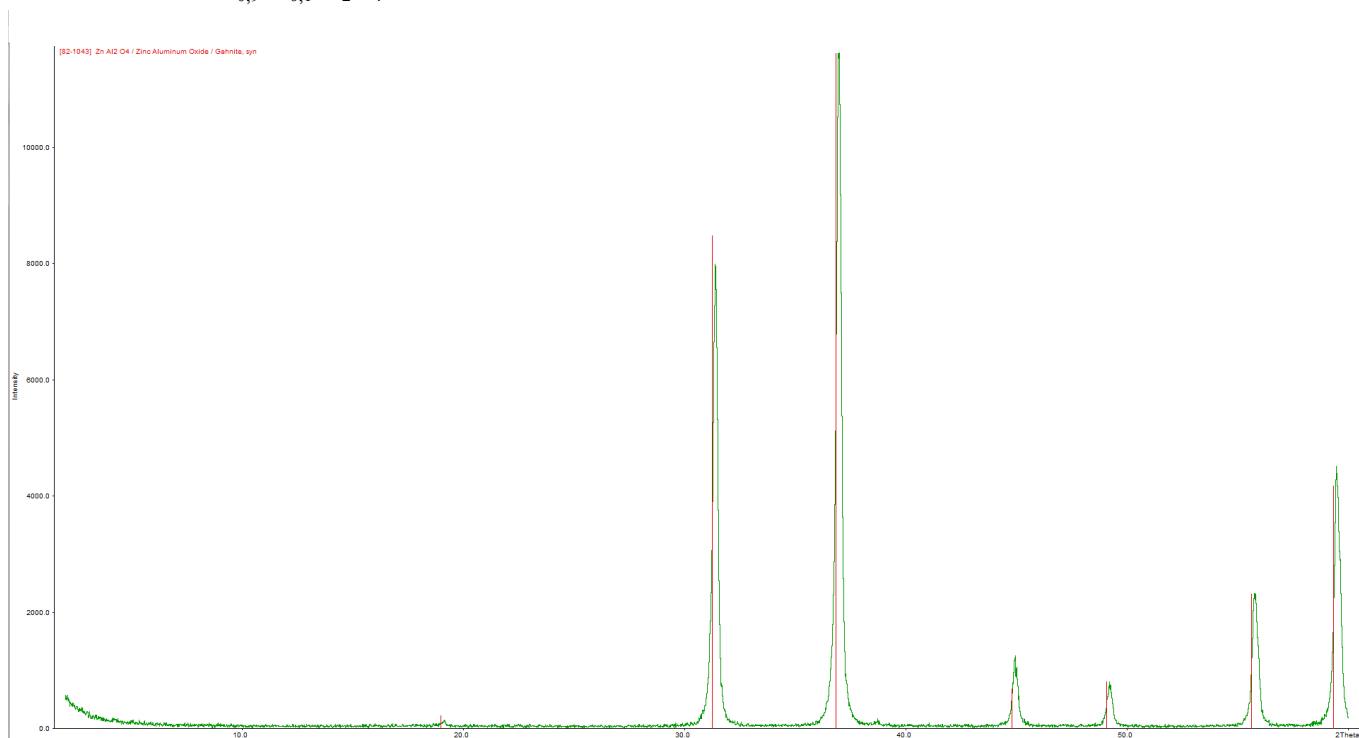
2.1 $\text{Zn}(\text{Ni}_{0,5}\text{Al}_{0,5})\text{O}_4$



- Фиолетовые пики соответствуют замещенной шпинели $(\text{Zn}_{0,6}\text{Al}_{0,4})(\text{Ni}_{0,4}\text{Al}_{1,6})\text{O}_4$
- Красные пики – пики сложного оксида $\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$

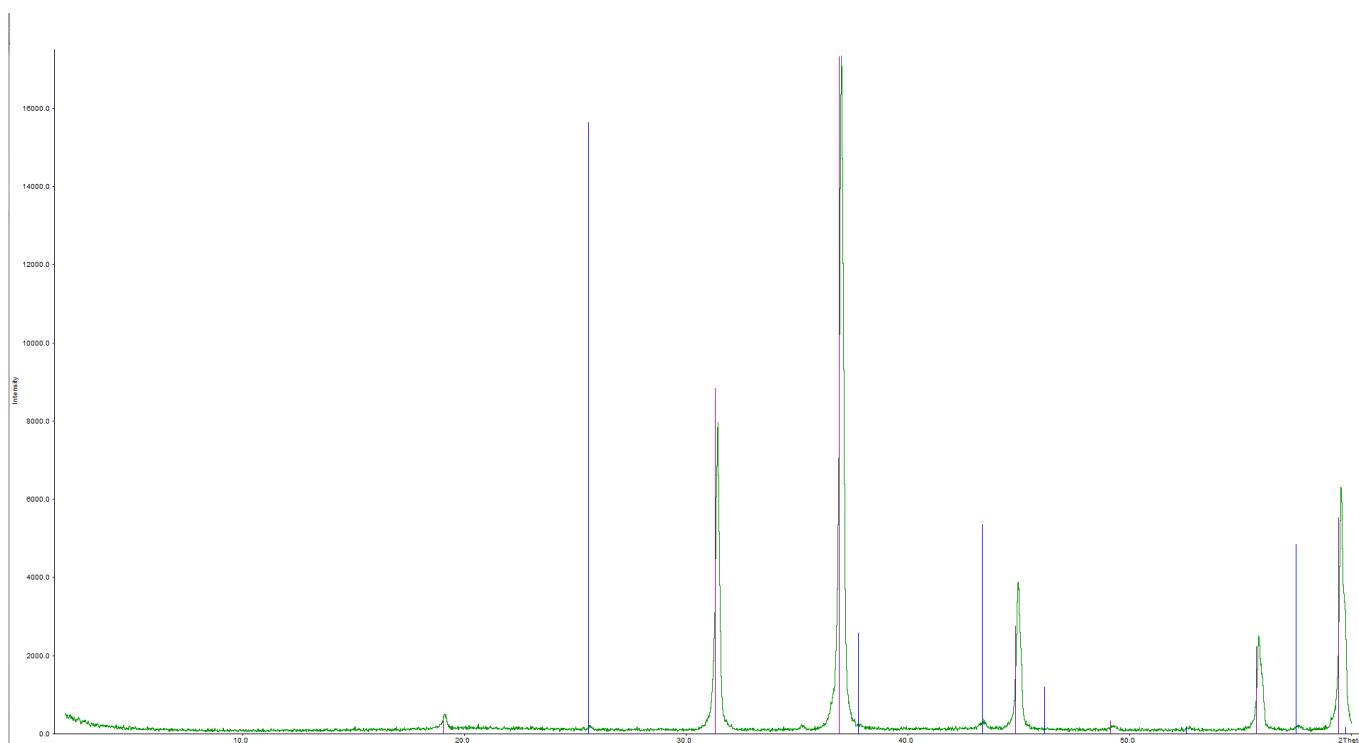
3. $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, метод гидрокарбонатного осаждения

3.1. $\text{Zn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$



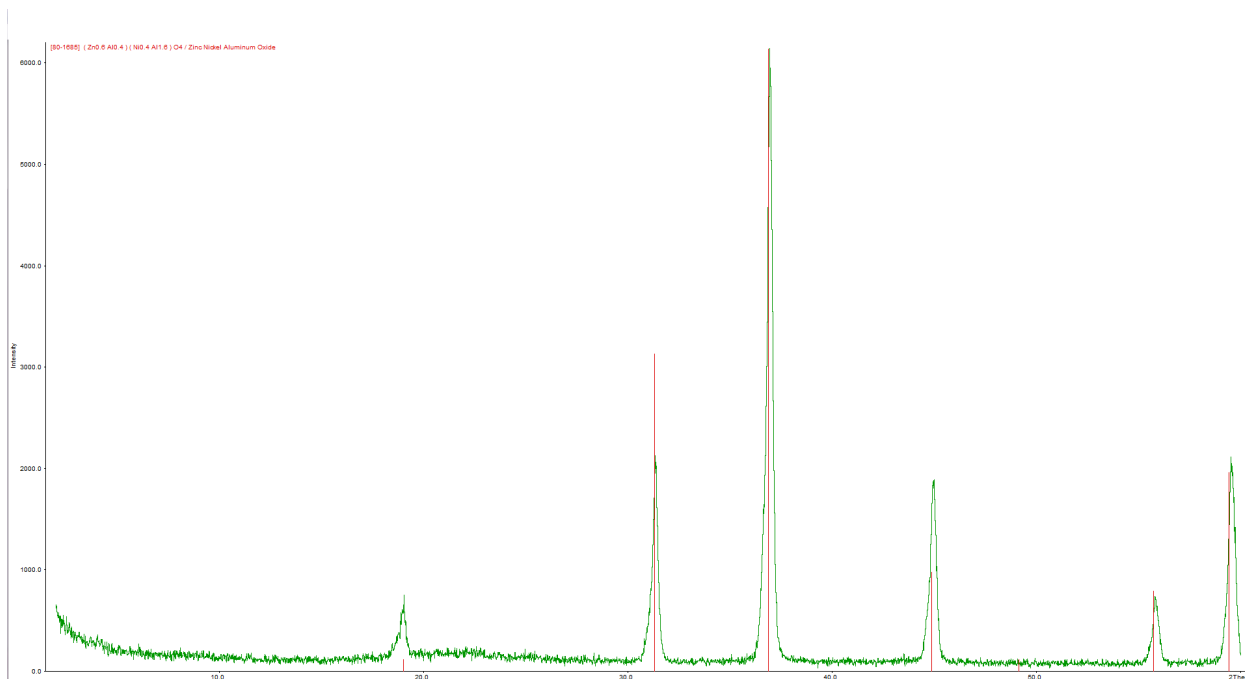
3.2. Рентгенограмма $\text{Zn}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{Al}_2\text{O}_4$ аналогична $\text{Zn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$

3.3. $\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$



- В соединении присутствует небольшое количество примесной фазы оксида алюминия (синие пики).

3.4. $\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$

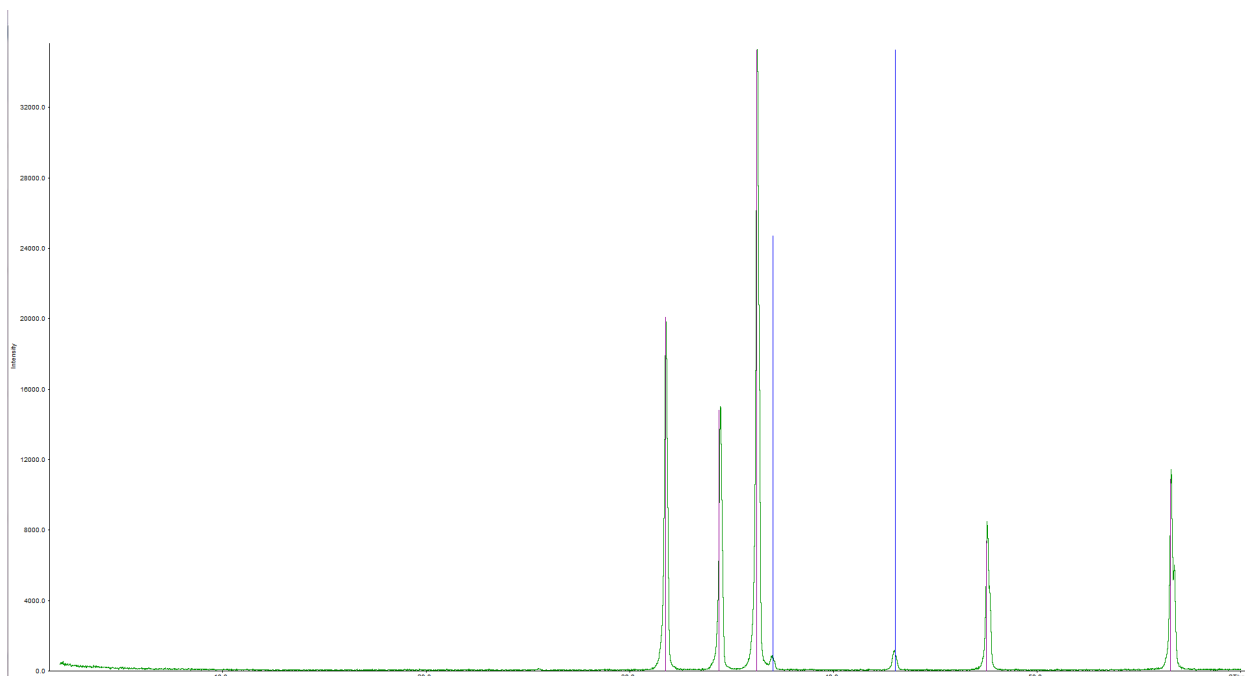


- Красные пики соответствуют пикам замещенной шпинели $\text{Zn}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{Al}_2\text{O}_4$

3.5. Рентгенограмма $\text{Zn}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$ аналогична $\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$

4. $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$, метод оксалатного осаждения

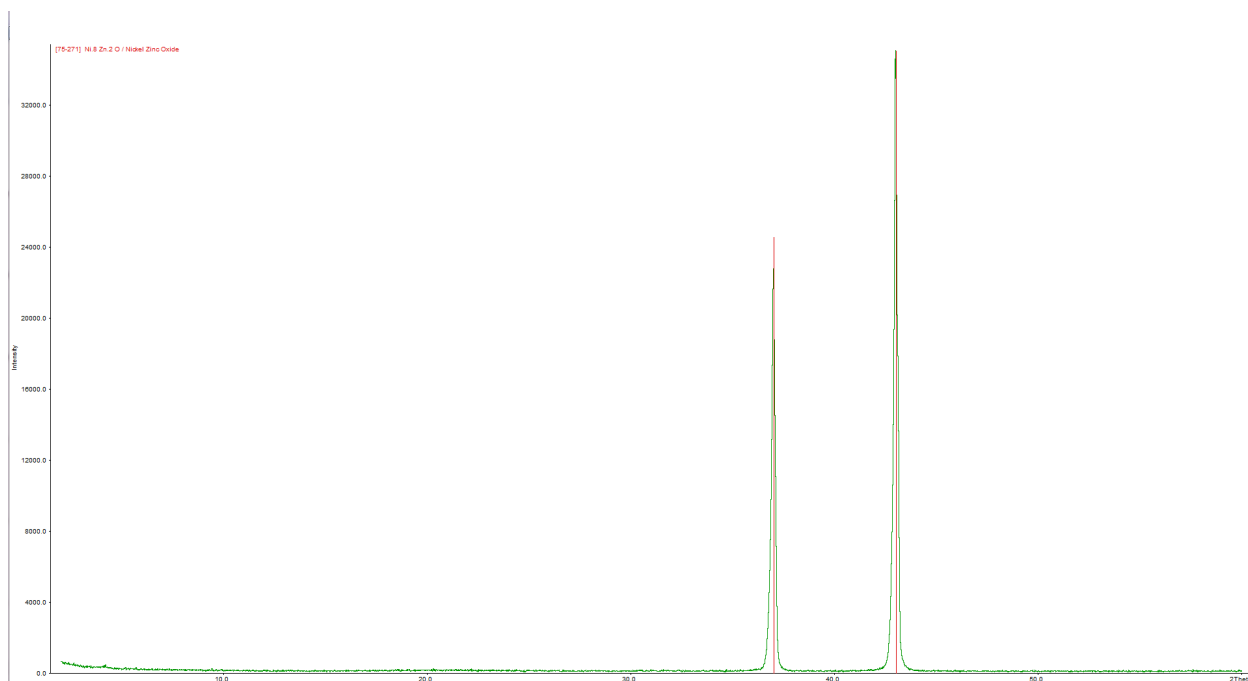
4.1. $\text{Zn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}$



- Фиолетовые пики соответствуют оксиду цинка, а синие – соединению $\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$.

4.2. Все соединения до $\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}$ имеют аналогичную рентгенограмму, за исключением интенсивности пиков, что говорит о различном процентном содержании фаз в образцах.

4.3. $\text{Zn}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{O}$



- В соединении присутствует одна фаза, которая соответствует $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$

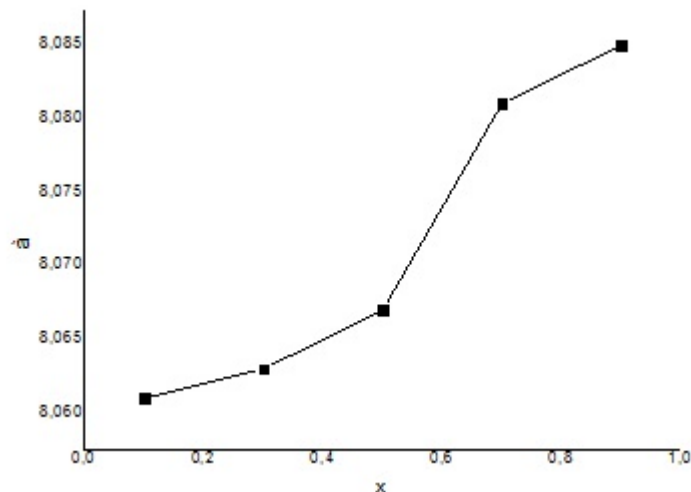
Можно сделать вывод: смешанные оксиды состава $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ существуют только при больших x .

Закон Вегарда

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

Для экспериментального подтверждения данного закона мы вычислили параметры ячейки кристаллической решетки каждого из образцов и построили их зависимость от содержания никеля.

1. $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, метод твердофазного спекания при 1200°C



Таким образом, закон Вегарда выполняется с учетом некоторой погрешности, связанной, скорее всего, с неполным замещением.

2. Для шпинелей, полученных методом гидрокарбонатного осаждения, закон Вегарда также выполняется, а график не отличается от приведенного, так как этот метод характеризуется лишь меньшим количеством примесей.
3. Для шпинелей $\text{Zn}(\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x})\text{O}_4$ и сложных оксидов состава $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ невозможно говорить о выполнении закона Вегарда, так как не удалось получить однофазные образцы.

Выводы

- ✓ Синтезированы и изучены 20 образцов замещенных шпинелей на основе ZnAl_2O_4 и сложных оксидов ZnO и NiO .
- ✓ Метод спекания дает гораздо меньшие потери, чем метод гидрокарбонатного осаждения, это вызвано большим количеством операций, при которых может происходить потеря массы (фильтрация на бумажном фильтре, сливание раствора с осадка, промывание). При анализе было обнаружено, что образцы, полученные двумя разными методами, принципиально не отличаются, за исключением того, что соединения, полученные методом гидрокарбонатного осаждения, содержат меньшее количество примесей.
- ✓ Оценены приблизительные границы соотношений, при которых происходит полное замещение в указанных образцах, а также обнаружено, что при неполном замещении вероятнее всего образуется механическая смесь оксидов металлов.
- ✓ Проверено выполнение закона Вегарда для синтезированных соединений.
- ✓ Установлено, что степень замещения иногда можно наглядно определять и по окраске образцов.

Благодарности

Мы от всей души благодарим сотрудников практикума Смирнова Евгения Васильевича, Береговую Галину Давыдовну за предоставленное помещение практикума и реактивы; Дорофеева Сергея Геннадьевича за проведение отжига образцов; Брылева Олега Александровича, Григорьеву Анастасию Вадимовну и, особенно, Жирова Александра Ивановича за ценные вопросы и советы по проведению экспериментов. Также мы благодарим Елисеева Артема Анатольевича за помощь с результатами РФА.

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.
- 4) Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона: В 86 томах (82 т. и 4 доп.). — СПб., 1890—1907.