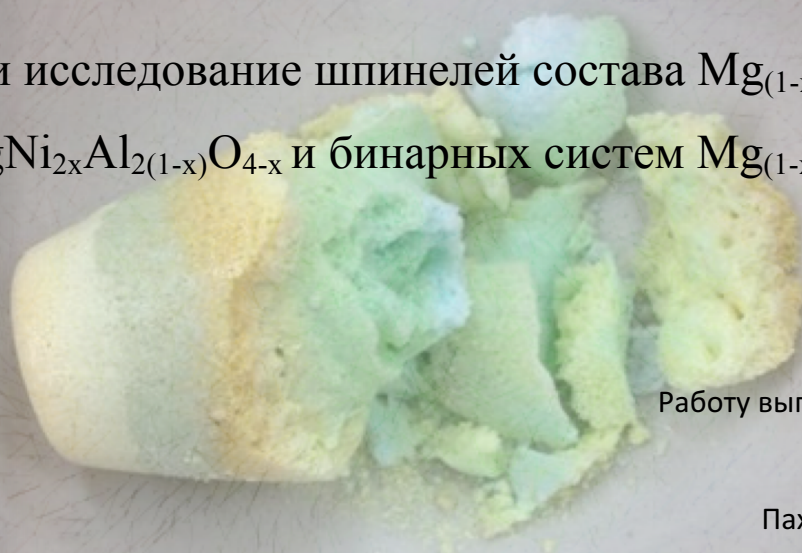


**Московский Государственный Университет им. М. В.
Ломоносова**

Факультет наук о материалах

Синтез и исследование шпинелей состава $\text{Mg}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$,
 $\text{MgNi}_{2x}\text{Al}_{2(1-x)}\text{O}_{4-x}$ и бинарных систем $\text{Mg}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}$



Работу выполнили студенты

первого курса:

Пахотина Маргарита

Садиков Илья.

Научные руководители:

Жиров А. И.,

Брылёв О. А.,

Григорьева А. В

Трусов Л. А.

Москва 2014 г

Оглавление

Введение	3
Литературный обзор	4
Экспериментальная часть	6
Синтез шпинелей.....	6
Метод механической гомогенизации	6
Метод химической гомогенизации.....	12
Метод гидрокарбонатного соосаждения	12
Метод гомогенизации оксалатов	16
Рентгенофазовый анализ. Обработка полученных результатов.....	17
Выводы.....	21
Благодарности.....	22
Список использованной литературы	22
Потери	22

Введение

Целью нашей работы в ходе десятидневного практикума было получение шпинелей состава $\text{Mg}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ и $\text{MgNi}_{2x}\text{Al}_{2(1-x)}\text{O}_{4-x}$, а также бинарной системы

$\text{Mg}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}$ и последующее изучение полученных образцов.

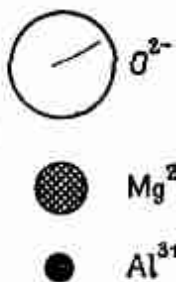
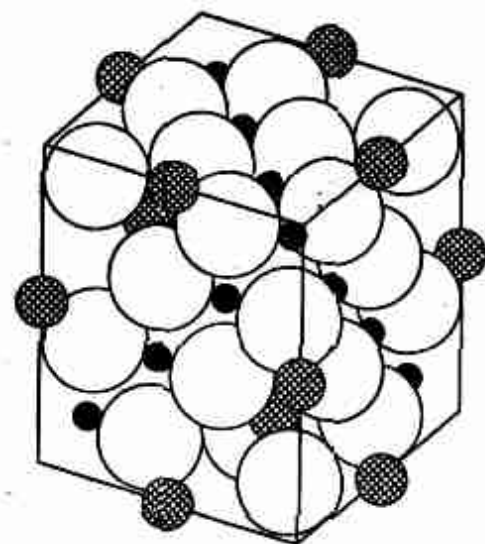
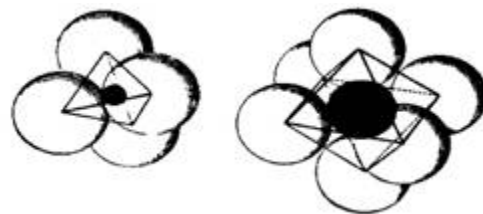
Мы сравнили методы механической и химической гомогенизации; изучили зависимость изменения цвета образцов от концентрации замещающего иона, проанализировали образцы с помощью рентгенофазового анализа и обработали полученные результаты.

Литературный обзор

Шпинели (нем. Spinell), шпинелиды - группа минералов класса сложных оксидов с общей формулой AB_2O_4 или $B(AB)O_4$, где $A - Mg^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$; $B - Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Ti^{4+}, V^{3+}$. Шпинели представляют собой системы твердых растворов с широко развитым изоморфизмом катионов A и B . В зависимости от преобладания катиона B различают: алюмошпинели [шпинель $MgAl_2O_4$, герцинит $FeAl_2O_4$, галаксит $(Mn,Fe)Al_2O_4$, ганит $ZnFe_2O_4$], ферришпинели (магнезиоферрит $MgAl_2O_4$, магнетит, якобит $MnFe_2O_4$, франклинит $ZnFe_2O_4$, треворит), хромшпинелиды, титаношпинели (ульвешпинель, магнезиальный аналог ульвешпинели $MgTiO_4$ и др.) и ванадиошпинели (кульсонит FeV_2O_4).

Изоморфизм - способность атомов, ионов или молекул замещать друг друга в кристаллических структурах.

Кристаллографическая элементарная ячейка в структуре шпинели содержит 32 атома кислорода с почти неискаженной кубической плотнейшей упаковкой (КПУ). На каждые 32 атома кислорода с плотнейшей упаковкой приходится 32 октаэдрические и 64 тетраэдрические пустоты, но в



пространственной группе шпинели существуют эквивалентные позиций только для 8 атомов с тетраэдрической и 16 атомов с октаэдрической координацией. Поэтому было бы естественно в тетраэдрические позиции поместить атомы A , а в октаэдрические — атомы B . Шпинели AB_2O_4 имеют именно такую структуру, но у некоторых шпинелей атомы A и B расположены по-

другому. В таких структурах восемь-тетраэдрических позиций заняты не атомами A , а половиной атомов B ; оставшая половина атомов B вместе с атомами A статистически размещена по 16 октаэдрическим позициям. Такие «обращенные» шпинели обычно обозначают формулой $B(AB)O_4$. чтобы отличить их от шпинелей первого типа AB_2O_4 . Данная структура часто наблюдается тогда, когда ионы A

обладают более сильным стремлением к октаэдрической координации, чем ионы В. Примеры обращенных шпинелей — $\text{Fe}(\text{MgFe})\text{O}_4$ и $\text{Zn}(\text{SnZn})\text{O}_4$. К нормальным шпинелям относятся Fe_2GeO_4 , Co_2GeO_4 , Ni_2GeO_4 и Mg_2GeO_4 .

Известно много шпинелеподобных структур, содержащих атомы металлов более чем одного сорта. Большинство из них представляет собой различные твердые растворы на основе бесцветных оксидов, представляющих собой так называемую матрицу, в которые вводятся добавки окрашенных ионов, называемых хромофорами (источниками окраски). В качестве хромофоров используют ионы переходных металлов.

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, 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. Многие Шпинели - важные руды хрома, железа, марганца, титана, цинка; применяются при производстве керамики, огнеупоров, термоустойчивых красок. Некоторые разновидности считаются драгоценными камнями, носящими в продаже очень разнообразные названия, смотря по цвету и прозрачности.



Экспериментальная часть

Нами были синтезированы шпинели состава $Mg_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$, $MgNi_{2x}Al_{2(1-x)}O_{4-x}$ и бинарные системы $Mg_{(1-x)}Ni_xO$. Шпинели синтезировали методами механической и химической гомогенизации, а бинарные системы только методом химической гомогенизации.

Синтез шпинелей

Метод механической гомогенизации

Методом механической гомогенизации мы получили образцы $Mg_{0,8}Ni_{0,2}Al_2O_4$ (900 °C, 1200 °C), $Mg_{0,6}Ni_{0,4}Al_2O_4$ (900 °C, 1200 °C), $Mg_{0,4}Ni_{0,6}Al_2O_4$ (900 °C, 1200 °C), $Mg_{0,2}Ni_{0,8}Al_2O_4$ (900 °C, 1200°C), а также благородную шпинель $MgAl_2O_4$.

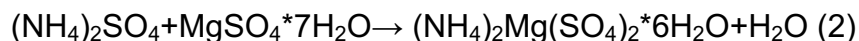
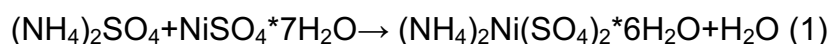
Стадии синтеза:

- 1 Синтез прекурсоров
- 2 Взвешивание и растирание рассчитанных количеств никель- и магний-аммонийных шенитов и алюмоаммонийных квасцов
- 3 Прокаливание на газовой горелке
- 4 Прокаливание на воздуходувной горелке
- 5 Отжиг в печи при 900 °C и 1200°C

Синтез прекурсоров:

Для получения шпинели $Mg_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$ необходимы алюмоаммонийные квасцы $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, никель-аммонийный шенит $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и магний-аммонийный шенит $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Последние два вещества мы синтезировали самостоятельно.

Получение данных веществ проходило по реакциям:



Шениты были получены следующим путем:

- 1 Исходя из данных растворимости (Справочник химика III том) при 100°C, растворяли исходные вещества в необходимом количестве нагретой воды. Учитывалось, что при нагревании часть воды испаряется. Получали горячий раствор.

$$M((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 360 \text{ г/моль}$$

$$M((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2) = 252 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 246 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{MgSO}_4) = 132 \text{ г/моль}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 20 \text{ г, следовательно}$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{m((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})}{M((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})} = \frac{20 \text{ г}}{360 \text{ г/моль}} \approx 0,0556 \text{ моль}$$

Однако, останется x моль растворенного $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$, то есть

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2) = M((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2) \cdot n((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2) = 252 \text{ г/моль} \cdot x \text{ моль} = 252x \text{ г}$$

Согласно Справочнику химика (III том) растворимость

$$s((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2)_{100^\circ\text{C}} = 65,72 \text{ г в } 100 \text{ г воды, а } s((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2)_{0^\circ\text{C}} = 11,83 \text{ г в } 100 \text{ г воды.}$$

Учитывая то, что в кристаллогидрате $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ содержится 6 г воды, так как $m(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{O}) = 6 \cdot n((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{O}) =$

$6 \cdot 0,0556 \text{ моль} \cdot 18 \text{ г/моль}$, и 14 г соли, составим уравнения:

$$\begin{cases} \frac{11,83}{100} = \frac{252 \cdot x}{y} \\ \frac{65,72}{100} = \frac{14 + 252 \cdot x}{y + 6} \end{cases}$$

здесь $(y+6)$ г-масса воды, которая потребуется для растворения $(14 + 252 \cdot x)$ г $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$.

Отсюда $y \approx 18,65 \text{ г}$, $x \approx 8,755 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$, а $y+6 = 18,65 + 6 = 24,65 \text{ г}$.

Получается, что изначально необходимо вести расчет на $(x + 0,0556)$ моль $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. По уравнению (2) видно, что $n(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = n((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = n((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = x + 0,0556 \text{ моль}$.

В $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ содержится $n(\text{H}_2\text{O в } \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 7 \cdot n(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 7 \cdot (x + 0,0556) = 7 \cdot (8,755 \cdot 10^{-3} + 0,0556) \approx 0,451 \text{ моль}$,

то есть $m(\text{H}_2\text{O в } \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 18 \cdot n(\text{H}_2\text{O в } \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль} \cdot 0,451 \text{ моль} = 8,12 \text{ г}$.

Тогда $y+6 = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{H}_2\text{O в } \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 24,65 \text{ г}$, где $m(\text{H}_2\text{O})$ -масса воды, в которой растворили соли.

$m(\text{H}_2\text{O}) = 24,65 \text{ г} - 8,12 \text{ г} = 16,53 \text{ г}$, а с учетом испарения при нагревании и кипении было взято 18 г H_2O .

То же рассчитывалось и для $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

- 2 Раствор помещали в кристаллизатор и помешивали. При этом выпадал осадок, голубой $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или белый $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- 3 Проводили фильтрование на стеклянном фильтре, осадок сушили, взвешивали.

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})_{\text{практ}} = 15,34 \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})_{\text{практ}} = 16,18 \text{ г}$$

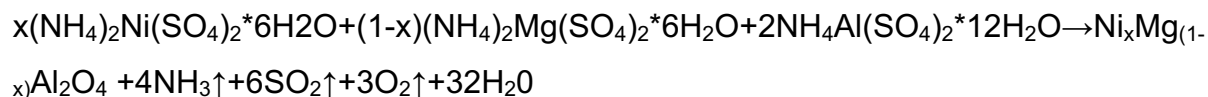
- 4 Рассчитывали выход реакций. Для реакции получения никель-аммонийного шенита он составил 80,9% (16,18 г из 20 г теоретических), а для магний-аммонийного шенита – 76,7% (15,34 г из 20 г теоретических).



На фотографиях:

- 1) охлаждение раствора никель-аммонийного шенита в кристаллизаторе
- 2) полученный никель-аммонийный шенит после фильтрования и сушки

Синтез шпинели



1 Взвешивались необходимые массы исходных веществ

Для получения MgAl_2O_4 , $m(\text{MgAl}_2\text{O}_4) = 1\text{г}$

Вещество	М, г/моль	п, моль	м, г
MgAl_2O_4	142	0,007	1
$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	360	0,007	2,52
$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	453	0,014	6,34

Для получения $\text{Mg}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$, $m(\text{Mg}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4) = 1\text{г}$

Вещество	М, г/моль	п, моль	м, г
$\text{Mg}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$	149	0,00671	1
$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	360	0,00537	1,93
$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	453	0,0134	6,08
$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	395	0, 00134	0,53

Для получения $\text{Mg}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$, $m(\text{Mg}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4) = 1\text{г}$

Вещество	М, г/моль	п, моль	м, г
$\text{Mg}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$	149	0,00671	1
$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	360	0,00537	1,93
$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	453	0,0134	6,08
$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	395	0, 00134	0,53

Для получения $\text{Mg}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{Al}_2\text{O}_4$, $m(\text{Mg}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{Al}_2\text{O}_4) = 1\text{г}$

Вещество	М, г/моль	п, моль	м, г
$\text{Mg}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{Al}_2\text{O}_4$	156	0,00641	1
$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	360	0,00385	1,38
$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	453	0,0128	5,81
$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	395	0, 00256	1,01

Для получения $\text{Mg}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4$, $m(\text{Mg}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4) = 1\text{г}$

Вещество	M, г/моль	n, моль	m, г
$Mg_{0,4}Ni_{0,6}Al_2O_4$	163	0,00613	1
$(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	360	0,00245	0,88
$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	453	0,0123	5,56
$(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	395	0, 00368	1,45

Для получения $Mg_{0,2}Ni_{0,8}Al_2O_4$, $m(Mg_{0,2}Ni_{0,8}Al_2O_4) = 1г$

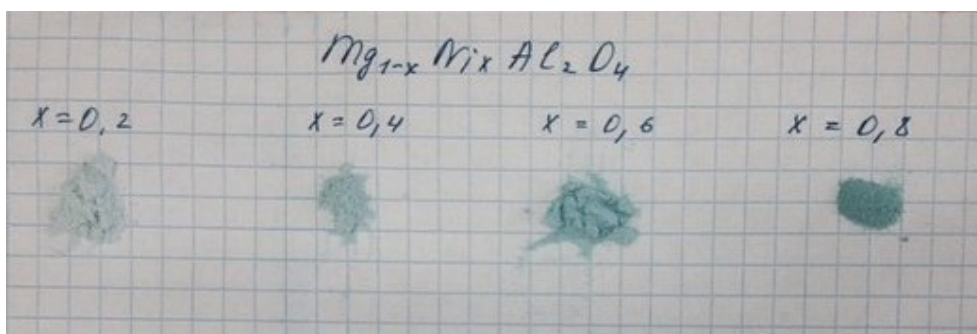
Вещество	M, г/моль	n, моль	m, г
$Mg_{0,2}Ni_{0,8}Al_2O_4$	170	0,00588	1
$(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	360	0,00118	0,424
$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	453	0,0118	5,33
$(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	395	0, 00471	1,86

- 2 Вещества смешивали, затем перетирали в ступке в течение нескольких минут
- 3 Смесь пересыпалась в фарфоровый тигель и прокаливалась на газовой горелке под тягой. При этом наблюдалось плавление смеси, изменение цвета, бурное выделение газов и образование твердой зефирины. «Зефирину» перетирали и вновь ставили прокалывать на газовую горелку до прекращения выделения газов и паров воды из кристаллогидратов.
- 4 Вещество пересыпалось в алундовый тигель. На воздушной горелке прокалывали до прекращения выделения газов. После того, как выделение газов переставало быть очевидным, его проверяли смоченной дистиллированной водой лакмусовой бумажкой. Прокаливание заканчивали, когда цвет бумажки переставал изменяться при поднесении ее к тиглю.
- 5 Образцы остужали и взвешивали для определения изменения массы. Затем ставили на отжиг при 900 °C и 1200°C. Вновь взвешивали. Как и стоило ожидать, наибольшая потеря массы происходила при прокаливании на газовой горелке.



На фотографиях:

1) прокаливание смеси шенитов и квасцов в фарфоровом тигле



2) образование «зефирины»

На фотографии:

образцы шпинели $Mg_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$, полученные методом механической гомогенизации

Метод химической гомогенизации

Метод гидрокарбонатного соосаждения

Методом гидрокарбонатного соосаждения были получены образцы $Mg_{0,8}Ni_{0,2}Al_2O_4$, $Mg_{0,6}Ni_{0,4}Al_2O_4$, $Mg_{0,4}Ni_{0,6}Al_2O_4$, $Mg_{0,2}Ni_{0,8}Al_2O_4$; $MgAlNiO_{3,5}$; $Mg_{0,7}Ni_{0,3}O$, $Mg_{0,5}Ni_{0,5}O$, $Mg_{0,3}Ni_{0,7}O$.

Стоит отметить, что у этого метода есть как плюсы, так и минусы: прокаливание не нужно проводить под тягой, при этом требуется меньшая затрата энергии, чем при механической гомогенизации, но процесс достаточно трудоёмкий, а также очень много времени тратится на промывание и сушку осадка.

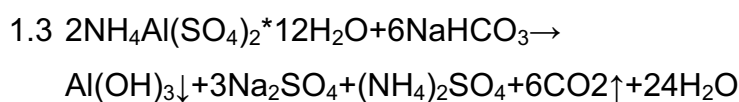
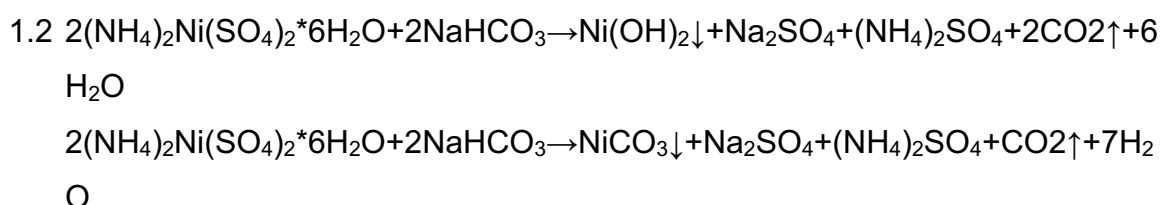
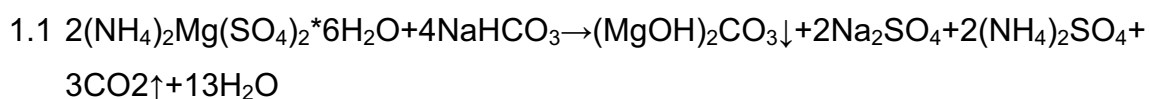
Стадии синтеза:

- 1 Взвешивание рассчитанных количеств никель- и магний-аммонийных шенитов, алюмоаммонийных квасцов и гидрокарбоната натрия (с учетом 20% избытка, необходимого для почти полного протекания реакции)
- 2 Перетирание в течение малого промежутка времени, так как при долгом и усердном перетирании вещества начинают реагировать уже в ступке.
- 3 Растворение смеси в 800-1000мл горячей 80-100°C воды при перемешивании на магнитной мешалке. При этом наблюдается помутнение воды. При отстаивании взвесь осаждается на дно. Верхний слой раствора сливается по палочке, чтобы не слить и осадок.
- 4 Многократное повторение цикла «промывание горячей дистиллированной водой → отстаивание → взятие пробы на SO_4^{2-} в растворе → сливание верхнего слоя раствора» до тех пор, пока содержание SO_4^{2-} в маточном растворе не станет малым. Наличие сульфат-ионов проверялось раствором нитрата бария. В среднем цикл повторяли 6-7 раз.
- 5 Фильтрация осадка через фильтровальную бумагу.
- 6 Сушка осадка на воздухе, а после - в сушильном шкафу.
- 7 Прокаливание осадка на газовой горелке.
- 8 Обжиг в печи при 900°C и 1200°C.

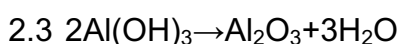
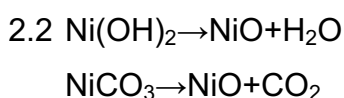
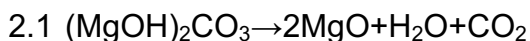
Получение образцов $Mg_{0,8}Ni_{0,2}Al_2O_4$, $Mg_{0,6}Ni_{0,4}Al_2O_4$, $Mg_{0,4}Ni_{0,6}Al_2O_4$, $Mg_{0,2}Ni_{0,8}Al_2O_4$.

Шпинель, м	n (NaHCO ₃) _{20% избыток,} моль	m (NaHCO ₃) _{20% избыток,} г
$Mg_{0,8}Ni_{0,2}Al_2O_4$, 1г	0,0644	5,41
$Mg_{0,6}Ni_{0,4}Al_2O_4$, 1г	0,0615	5,17
$Mg_{0,4}Ni_{0,6}Al_2O_4$, 1г	0,0589	4,95
$Mg_{0,2}Ni_{0,8}Al_2O_4$, 1г	0,0564	4,74

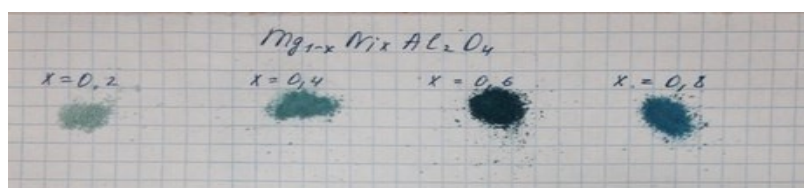
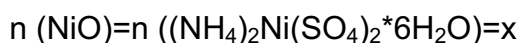
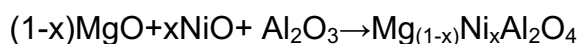
1 При растворении смеси никель- и магний-аммонийных шенитов, алюмо-аммонийных квасцов и гидрокарбоната натрия происходят следующие реакции



2 При прокаливании на воздуходувной горелке происходит разложение осадков



3 В печи происходит спекание оксидов металлов

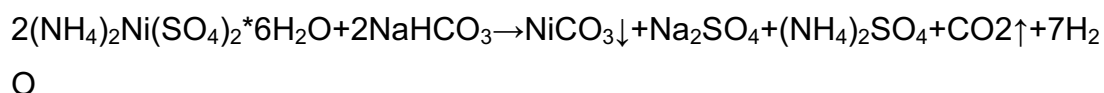
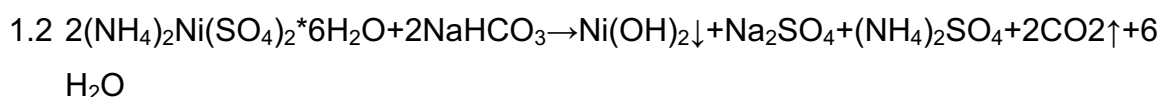
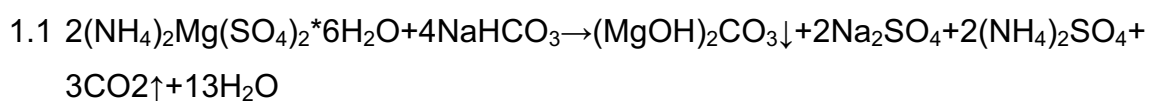


На фотографии: образцы шпинели $Mg_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$, полученные методом гидрокарбонатного соосаждения

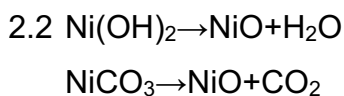
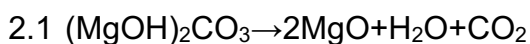
Получение образцов $Mg_{0,7}Ni_{0,3}O$, $Mg_{0,5}Ni_{0,5}O$, $Mg_{0,3}Ni_{0,7}O$:

Бинарная система	n ($NaHCO_3$) 20% избыток, моль	m ($NaHCO_3$) 20% избыток, г
$Mg_{0,7}Ni_{0,3}O$, 1г	0,0475	3,99
$Mg_{0,5}Ni_{0,5}O$, 1г	0,0417	3,5
$Mg_{0,3}Ni_{0,7}O$, 1г	0,0372	3,13

1 При растворении смеси никель- и магний-аммонийных шенитов, алюмо-аммонийных квасцов и гидрокарбоната натрия происходят следующие реакции



2 При прокаливании на воздуходувной горелке происходит разложение осадков

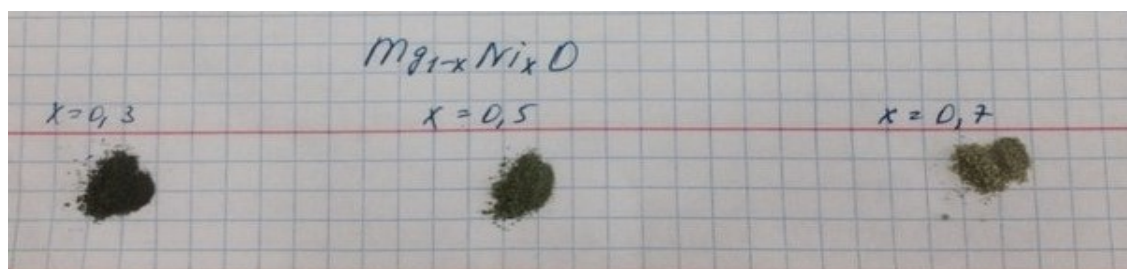


3 В печи происходит спекание оксидов металлов



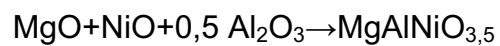
$$n(MgO) = n((NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) = 1-x$$

$$n(NiO) = n((NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) = x$$



На фотографии: образцы бинарной системы $Mg_{(1-x)}Ni_xO$, полученные методом гидрокарбонатного соосаждения

Получение образца $MgAlNiO_{3,5}$ ($900^{\circ}C$ и $1200^{\circ}C$).



Вещество	M, г/моль	n, моль	m, г
$MgAlNiO_{3,5}$	166	0,00602	1
$(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	360	0,00602	2,17
$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	453	0,00602	2,73
$(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	395	0,00602	2,38
$NaHCO_3$ (20% избыток)	84	0,0506	4,25

Метод гомогенизации оксалатов

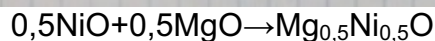
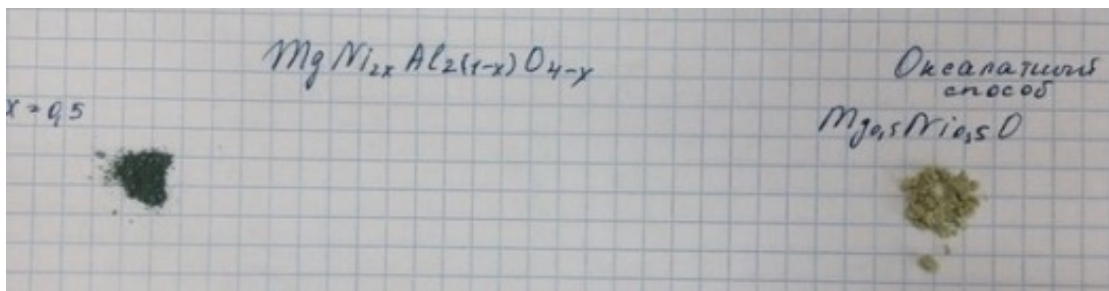
Методом гомогенизации оксалатов был получен образец $\text{Mg}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}$ (900°C и 1200°C).

Стадии синтеза:

- 1 Взвешивание рассчитанного относительно имевшихся 0,3 г MgC_2O_4 количества NiC_2O_4

Вещество	M, г/моль	n, моль	m, г
MgC_2O_4	112	0,00268	0,3
NiC_2O_4	147	0,00268	0,39
$\text{Mg}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}$	57,5	0,00536	0,31

- 2 Перетирание смеси.
- 3 Прокаливание на газовой горелке.
 $\text{MgC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO} + \text{CO}_2$
 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{NiO} + \text{CO} + \text{CO}_2$
- 4 Отжиг в печи при 900°C и 1200°C .



На фотографии:

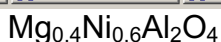
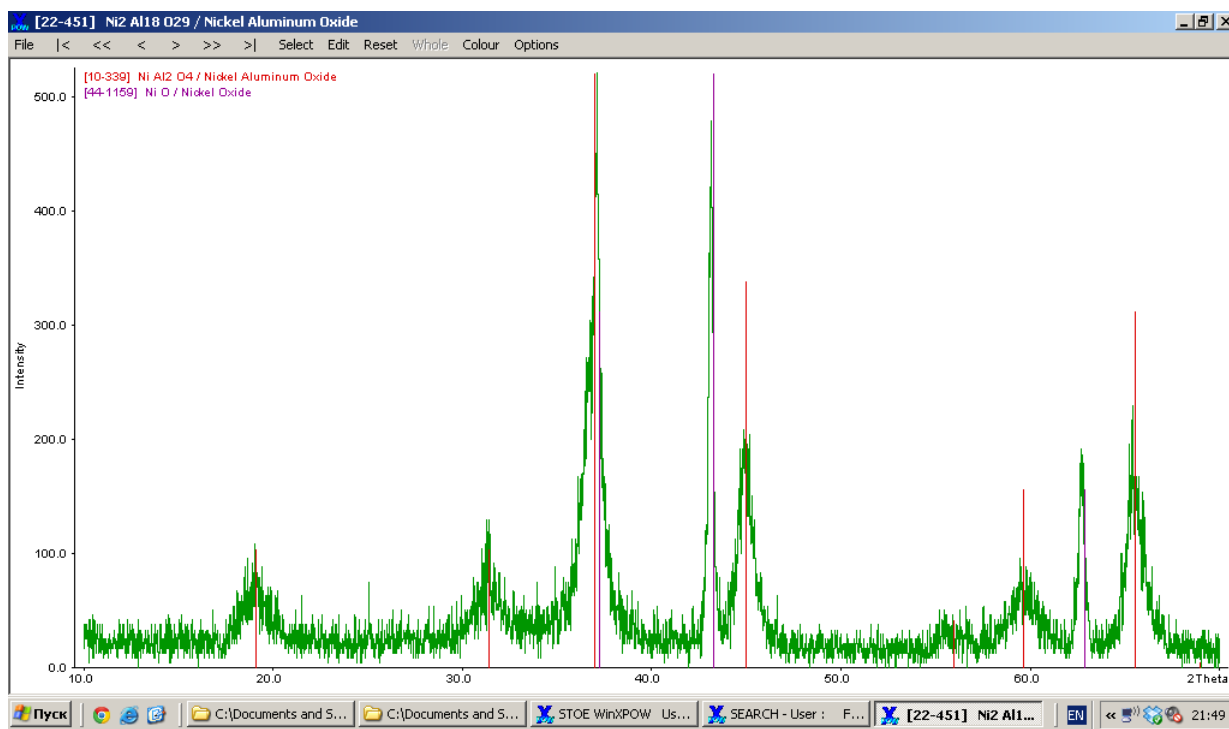
- 1) образец шпинели $\text{MgNi}_{2x}\text{Al}_{2(1-x)}\text{O}_{4-x}$, полученный методом гидрокарбонатного соосаждения
- 2) образцы бинарной системы $\text{Mg}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}$, полученные методом гомогенизации оксалатов

Рентгенофазовый анализ. Обработка полученных результатов

Кристалл можно в первом приближении рассматривать как дифракционную решетку, на которой могут дифрагировать рентгеновские лучи. Каждое вещество дает свою, совершенно уникальную дифракционную картину, а смесь различных кристаллических веществ – сумму дифракционных картин каждого компонента. Сравнивая полученную дифракционную картину с рентгенограммами чистых веществ-эталонов, можно установить, какие вещества присутствуют в образце.

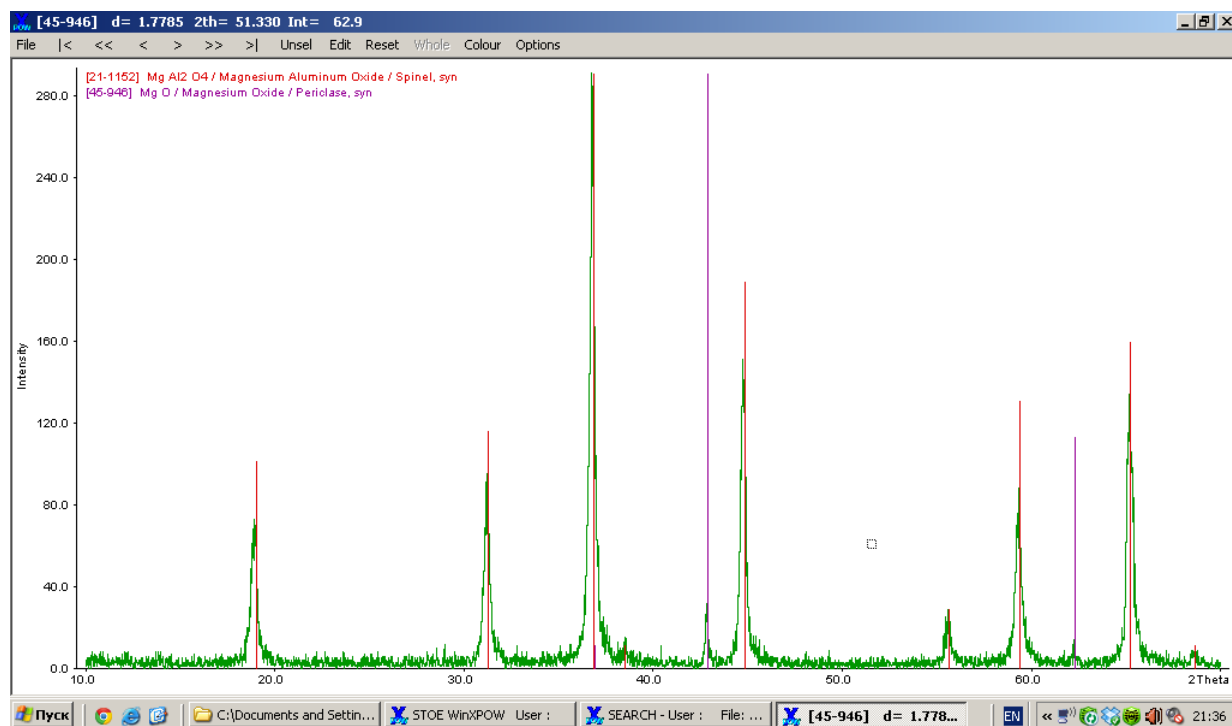
Рентгенофазовый анализ образцов, полученных методом твердофазного синтеза, проводился в камере Гинье (медный антикатод, 1.541 Å). Данные РФА обрабатывали в программе WinXpow. Для каждого образца строили график, определяли положение пиков и с помощью программы вычислили значение параметров ячейки.

Как показал РФА, для полного спекания смеси 900°C недостаточно. Это утверждение верно для всех полученных нами твердых растворов. Для наглядности мы приводим пример:

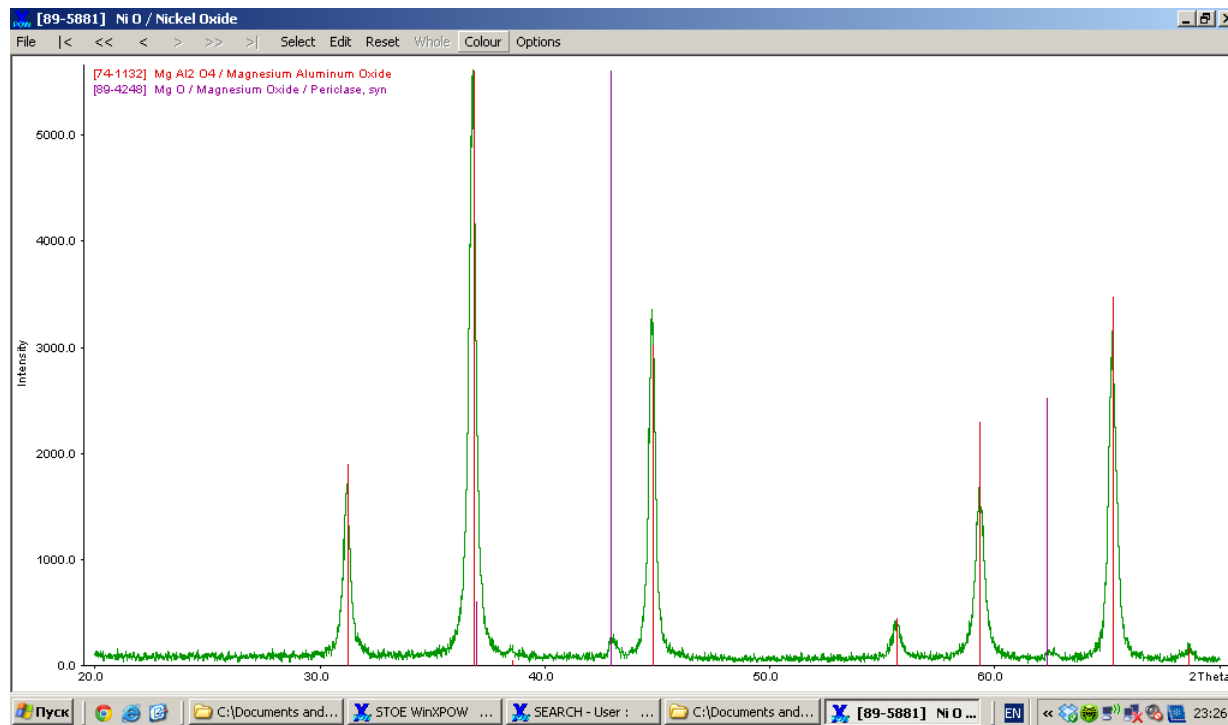


(метод механической гомогенизации)

Для полного спекания полученных твердых растворов наиболее подходящей температурой является 1200°C.

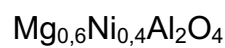
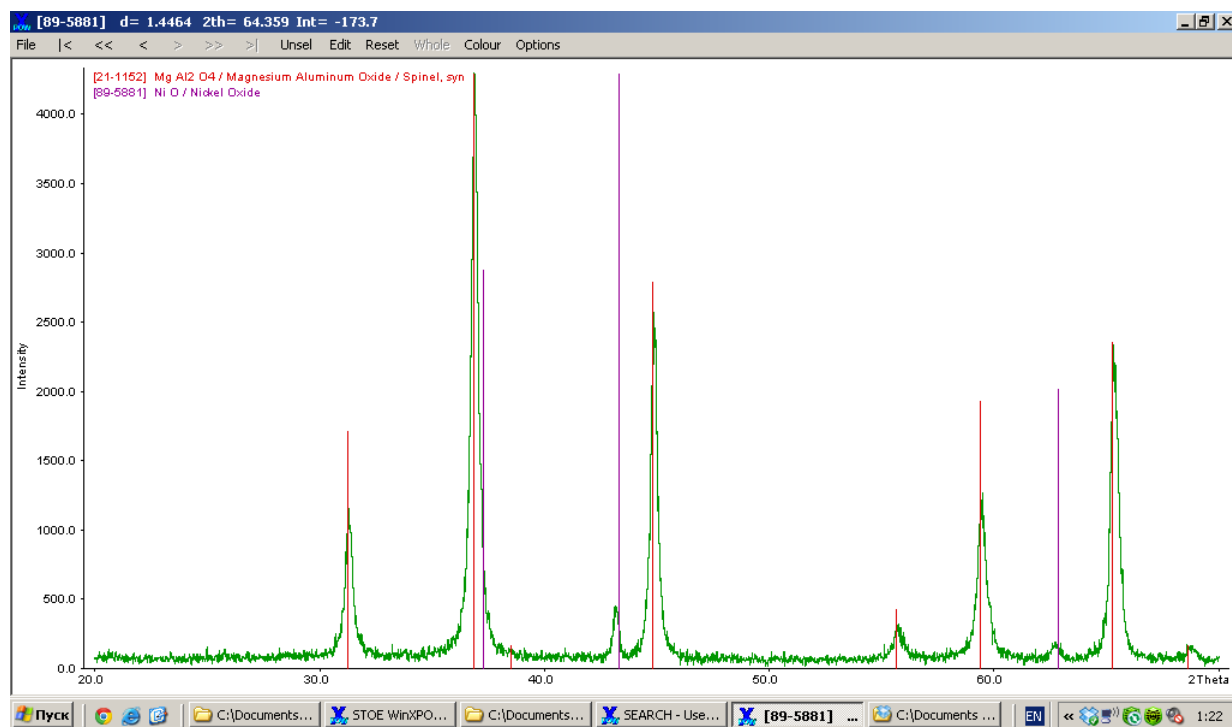


MgAl_2O_4

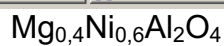
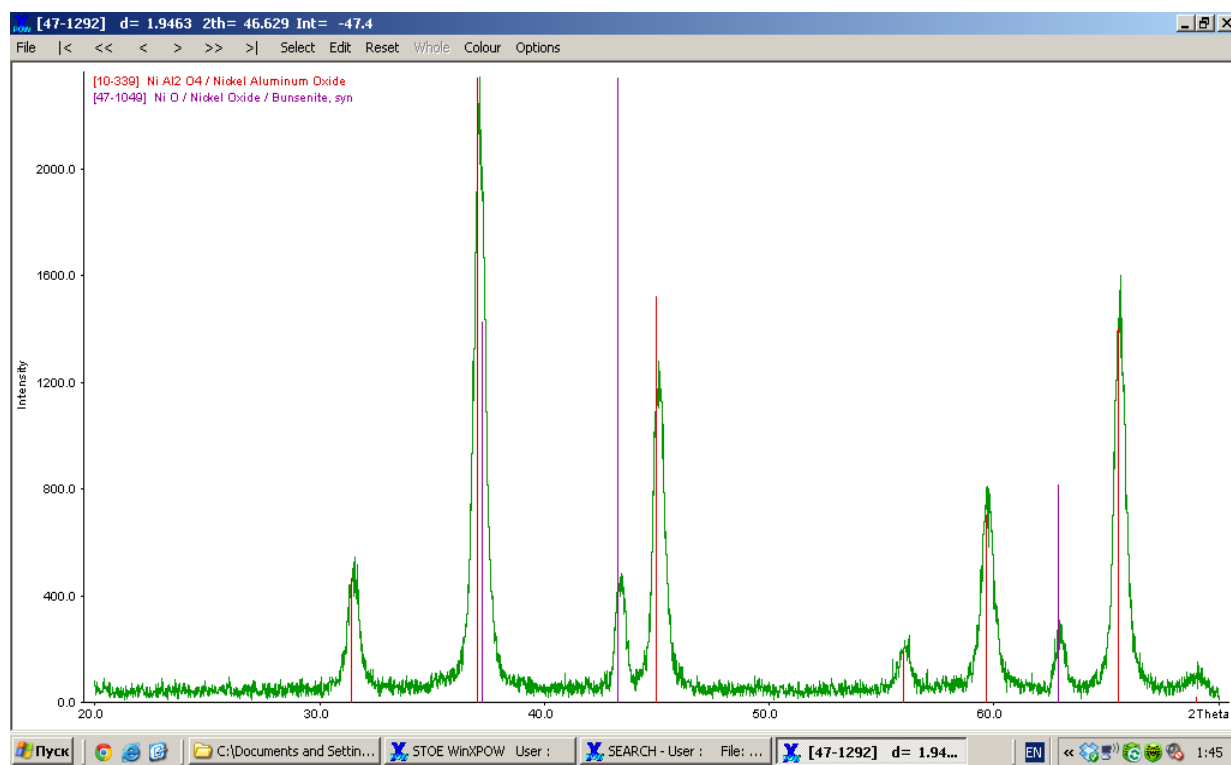


$\text{Mg}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$

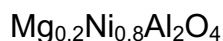
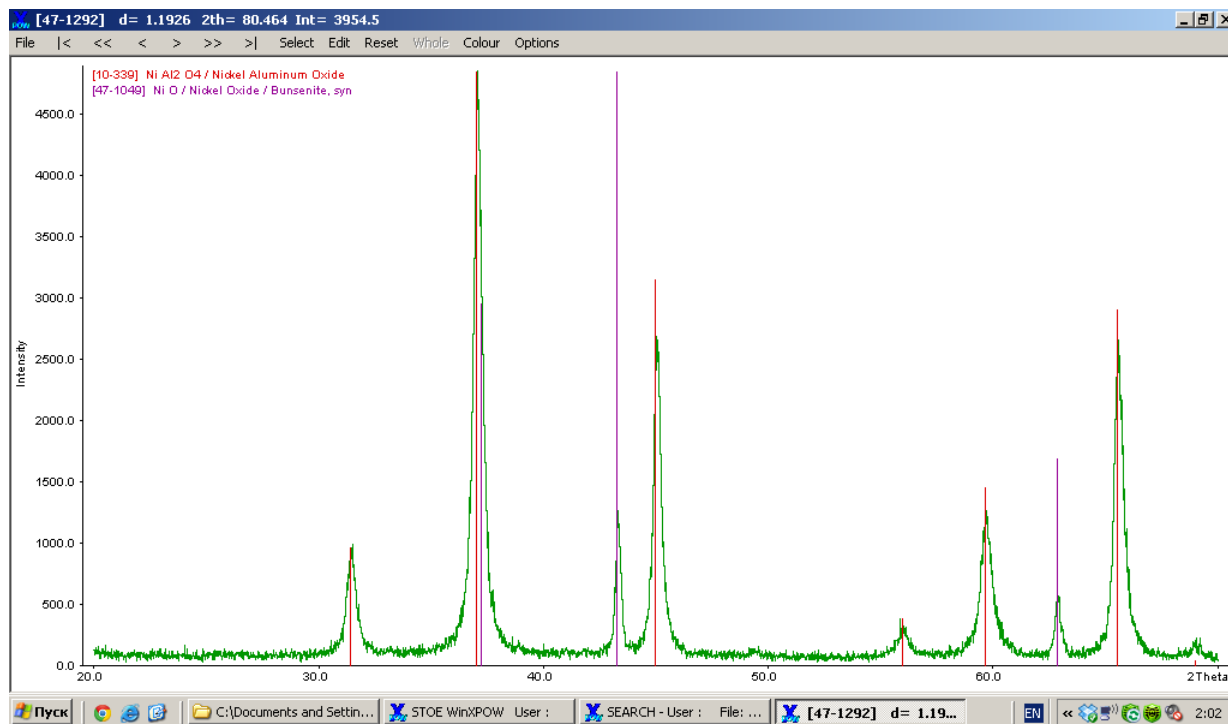
(метод механической гомогенизации)



(метод механической гомогенизации)



(метод механической гомогенизации)

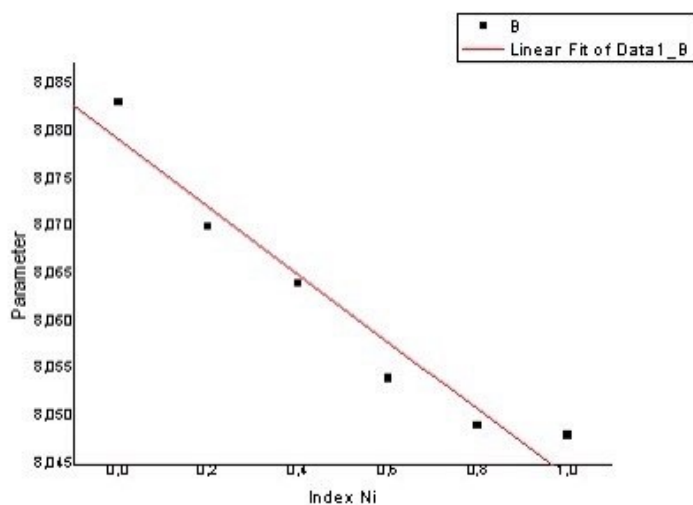


(метод механической гомогенизации)

Видно, что у всех рентгенограмм наиболее интенсивны пики, относящиеся к структуре шпинели, но, как правило, пики смещены вправо. По закону Брегга-Вульфа $2d\sin(\theta)=n\lambda$, где d — межплоскостное расстояние, θ — угол скольжения (брегговский угол), n — порядок дифракционного максимума, λ — длина волны, видим, что смещение пиков вправо, то есть увеличению угла скольжения, при постоянном λ и $n=1$ объясняется уменьшением межплоскостных расстояний.

Закон Вегарда: при постоянной температуре существует линейная зависимость между параметром кристаллической ячейки твёрдого раствора матери-

1



алов с одинаковой структурой решётки и процентным содержанием допированного элемента.

На изображении: зависимость параметра ячейки шпинелей, полученных методом механической гомогенизации, от степени замещенности.

Выводы

- 1 Было получено 20 образцов шпинелей составов $Mg_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$ и $MgNi_{2x}Al_{2(1-x)}O_{4-x}$, а также 8 образцов бинарной системы $Mg_{(1-x)}Ni_xO$.
- 2 Была прослежена зависимость: окраска вещества становится интенсивнее при увеличении содержания хромофора, метод получения раствора влияет на его окраску.
- 3 Мы сравнили различные способы получения твердых растворов и пришли к такому заключению:

Метод	«Плюсы»	«Минусы»
Метод механической гомогенизации	Простота выполнения Малое количество стадий синтеза	Реакция твердофазная, поэтому протекает достаточно медленно Смесь не так сильно гомогенизирована, как при химической гомогенизации Очередь на воздушную горелку слишком большая и запутанная
Метод гидрокарбонатного соосаждения	После соосаждения гидрокарбонатов образуется хорошо гомогенизированная смесь Менее энергозатратный, чем метод механической гомогенизации В процессе прокаливания не выделяются агрессивные газы	Требуется достаточно много времени на промывание осадка и на его сушку
Метод гомогенизации оксалатов	Неэнергозатратный метод Намного более быстрый, чем метод гидрокарбонатного соосаждения	

- 4 Были получены основные навыки работы в лаборатории.

Благодарности

Выражаем благодарность нашим преподавателям Жирову Александру Ивановичу, Брылёву Олегу Александровичу, Григорьевой Анастасии Вадимовне, Трусову Льву Артёмовичу, а также всем сотрудникам практикума, которые оказывали нам помощь и давали ценные советы в ходе работы. Отдельная благодарность Дорофееву Сергею Геннадьевичу.

Список использованной литературы

- 1 Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия, Т.2. М.: Мир, Москва, 1969.
- 2 Практикум по неорганической химии (под руководством Третьякова Ю. Д.). Издательский центр «Академия», 2004.
- 3 Справочник химика. Т.3. М.: Химия, 1965
- 4 Уэллс А. Структурная неорганическая химия
- 5 Д. О. Чаркин, А. И. Баранов, П. С. Бердоносов. Методическая разработка к практикуму «Начала химического эксперимента» Москва. 2006.

Потери

- 1 стеклянный стакан 800 мл
- 1 большая стеклянная воронка