

اصطناع مركب كروميت النيكل بطريقة الاصطناع الصلب ودراسة بنيته

ونام عبدالقادر عقاد (1) - ابراهيم أسعد اسماعيل (2) - عدنان كودلاً (3)

ملخص البحث:

نظراً للأهمية الكبيرة لمركب كروميت النيكل في الصناعات التكنولوجية الحديثة والحساسات الغازية وغيرها من الاستخدامات ، قمنا في هذا البحث بتقديم طريقة مبسطة وعالية الفعالية وهي طريقة الاصطناع الصلب من أجل دراسة وتحضير كروميت النيكل انطلاقاً من أكاسيده الأولية (Cr_2O_3 و NiO) بنسبة (1:1) فحصلنا على بلورات خضراء داكنة اللون. تم ترميد العينات المحضرة لمدة 6h عند درجات حرارة مختلفة وذلك لدراسة تأثير درجة الحرارة على المركب المدروس. حيث تبين أنه يأخذ بنية مكعبية وذلك عند درجة اصطناع (1000°C) ولكن سرعان ما تتحول البنية من مكعبية إلى رباعية وذلك عند الاستمرار برفع درجة الحرارة حتى (1100°C) وهذا ما تم تأكيده وفقاً لمخططات الأشعة السينية. وأخيراً تم حساب ثوابت الشبكة البلورية والحجم البلوري في كل من البنيتين السابقتين.

كلمات مفتاحية: كروميت النيكل ، الاصطناع الصلب، ثابت الشبكة البلورية، الأشعة السينية.

- (1) طالبة دكتوراه في الكيمياء اللاعضوية جامعة البعث
- (2) أستاذ دكتور في الكيمياء اللاعضوية - جامعة البعث
- (3) أستاذ دكتور في الكيمياء الكوانتية - جامعة البعث

Synthesis of Nickel Chromite by Solid State Method and study of its Structure

Weaam Abdulkader Akkad⁽¹⁾ Ibrahim Ismaeel⁽²⁾ Adnan Kodlaa⁽³⁾

Abstract:

Due to the importance of the nickel chromite compound in modern technological industries, gas sensors and other uses, in this research we presented a simple and highly effective method, which is the method of solid synthesis, in order to study and prepare nickel chromite from its primary oxides NiO , Cr₂O₃ 1:1 so we got dark green crystals. The prepared samples were incinerated for 6h at different temperatures in order to study the effect of temperature on the studied compound. Where it was found that it takes a cubic structure at 1000°C, but soon the structure turns from cubic to tetragonal when the temperature continues to be raised up to 1100°C, and this was confirmed according to X-ray charts. Finally, the crystal lattice constants and crystal size were measured for each of them.

Key words: Nickel Chromite, solid state, lattice constant, X-ray,

(1) PH.D. degree student in Al-baath Univ.

(2) Prof. Dr. in Inorganic Chemistry - Faculty of Science at Al-Baath University

(3) Prof. Dr. in Quantum Chemistry- Faculty of Science at Al-Baath University.

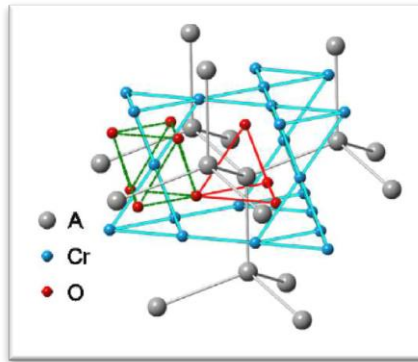
1 - مقدمة:

لقد حظت مركبات الكروم ACr_2O_4 حيث $(A=Mn^{2+},Fe^{2+},Co^{2+},Ni^{2+},Cu^{2+})$ باهتمام عالي نظراً لخصائصها المغناطيسية وتطبيقاتها العملية، وعلى وجه الخصوص تم استخدام كروميت النيكل $NiCr_2O_4$ كحفاز في تفاعل نزع الهيدروجين من البروبان وفي الحساسات الغازية^[1].

وتتنتمي هذه المركبات لمجموعة السباينل Spinel التي تملك الصيغة AB_2O_4 وهي تأخذ غالباً بنية بلورية مكعبية، إذ تمثل A و B كاتيونات ثنائية وثلاثية التكافؤ تشغل مواقع رباعية وثمانية الوجوه ضمن البلورة حسب نوع السباينل بحيث تكون الطاقة الحرة للشبكة البلورية في نهايتها الصغرى، وتحتوي وحدة خلية السباينل على 56 أيون منها 32 أيون أكسجين و 8 كاتيونات ثنائية التكافؤ و 16 كاتيون ثلاثي التكافؤ^{[2] [3]}.
يتم تصنيف السباينل بحسب ترتيب الذرات المعدنية فيه إلى^[4]:

1. سباينل طبيعي : Normal Spinel : $(A^{II})_{tetra} (B^{III})_{octa} O_4$

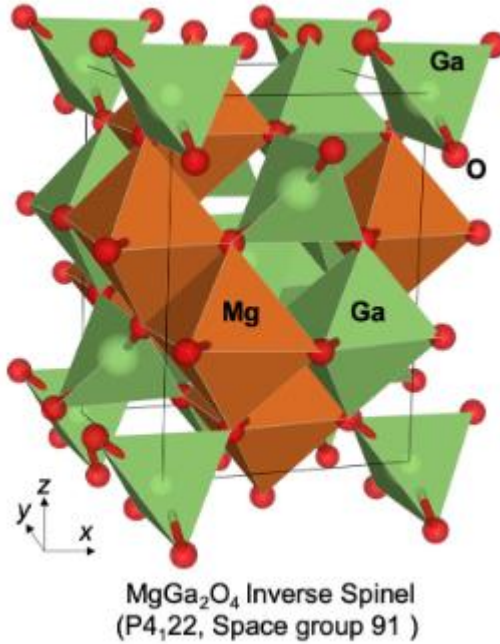
وفيها تتوضع ذرات العناصر ثنائية التكافؤ في مراكز رباعيات الوجوه بينما تشغل الذرات ثلاثية التكافؤ فجوات ثمانية الوجوه كما في الشكل الآتي:



الشكل (1): البنية البلورية لمركب ACr_2O_4 سباينل طبيعي^[5].

2. سباينل مقلوب $(B^{III})_{tetra}(A^{II}B^{III})_{octa}O_4$ Inverse Spinel

حيث تشغل كل أيونات A موقع ثماني وجوه، وتتنوع أيونات B بالتساوي بين موقعي ثماني الوجوه ورباعي الوجوه.



الشكل (2): البنية البلورية لمركب سباينل معكوس [6].

بالإضافة إلى ذلك هناك حالات وسطية حيث تتوزع الأيونات الموجبة بين موقعي رباعي

الوجوه وثمانى الوجوه وفق الصيغة الآتية: $(A_{1-x}B_x)_{tetra} [A_{x/2}B_{1-x/2}]_2 octa O_4$

حيث x درجة الانعكاس أو الانقلاب وتأخذ قيم بين (0) سباينل طبيعي و(1) سباينل

مقلوب و (2/3) وفيها تتوزع الأيونات الموجبة بشكل عشوائي ويعود ذلك إلى البنية

الإلكترونية للأيونات الموجبة كما هو موضح في الجدول الآتي:

الجدول (1): تأثير البنية الإلكترونية للمعادن على البنية البلورية للسباينل.

Structure	A ^{II}	B ^{III}
Spinel Structure	معادن غير انتقالي أو معادن انتقالي بنيته الإلكترونية d^0, d^5, d^{10}	معادن غير انتقالي
Spinel Structure	معادن غير انتقالي أو معادن انتقالي بنيته الإلكترونية d^0, d^5, d^{10}	معادن انتقالي بنيته الإلكترونية $d^1, d^2, d^3, d^4, d^6, d^7, d^8, d^9$
Inverse Spinel	معادن انتقالي بنيته الإلكترونية $d^1, d^2, d^3, d^4, d^6, d^7, d^8, d^9$	معادن غير انتقالي أو معادن انتقالي بنيته الإلكترونية d^0, d^5, d^{10}

إن أغلب مركبات الكروم ذات خصائص فرومغناطيسية عند درجات حرارة منخفضة منها $CoCr_2O_4$ عند درجات أقل من (26K) [1].

كلا المركبين $MnCr_2O_4$ و $CoCr_2O_4$ لهما بنية مكعبية ومجموعة تناظر $Fd\bar{3}m$ ولم يتم الإبلاغ عن أية انتقالات طورية بنيوية لهذه المركبات [1].

بينما في المركبات التالية $FeCr_2O_4$ ، $NiCr_2O_4$ ، $CuCr_2O_4$ يحدث تحول من البنية المكعبية إلى الرباعية نتيجة لتشوهات جان-تيلر على الكاتيون A^{2+} عند الدرجات $(T_{JT}= 140, 310, 845K)$ على التوالي [1].

تم ملاحظة أنه في بنية الكرومات ذات النمط السباينل يكون التشوه في البنية الرباعية بالنسبة للكاتيون A^{2+} لكل من $Fe^{2+}(3d^6)$ والنحاس $Cu^{2+}(3d^9)$ يكون مستقرًا عندما تكون $(\frac{c}{a} < 1)$ وبالنسبة للنيكيل $Ni^{2+}(3d^8)$ عندما تكون $(\frac{c}{a} > 1)$ [1].

كما إن المركب NiCr_2O_4 يظهر تحول طوري آخر إلى البنية المعينية عند الدرجة ($T_C = 74\text{K}$) ذات مجموعة التناظر Fddd حيث يتوافق هذا التحول مع الخصائص الفرومغناطيسية، أما عند درجة أدنى من $T=31\text{K}$ تظهر خصائص فرومغناطيسية عكوسة^[1].

من الجدير بالذكر أن تأثير جان - تيلر لا يلاحظ في بنية السباينل المعكوسة، كمثال NiFe_2O_4 لأن جميع أيونات Ni^{2+} مرتبة في ثمانية وجوه^[1].

وفقاً لنظرية المجال البلوري فإن هذا النوع من التشويه لالكترونات d^8 يحدث فقط عند رباعي الوجوه^[1].

2- هدف البحث:

إن الهدف الأساسي من هذا البحث هو اصطناع مركب كروميت النيكل بطريقة الاصطناع الصلب وتحديد أبعاد الشبكة البلورية له وسنحاول أيضاً أن نبين إذا كان للمركب المصنع أية تحولات بنيوية نتيجة تغيير درجة الحرارة المطبقة عليه.

3- المواد المستخدمة في البحث:

أكسيد النيكل الثنائي (NiO – Qualikems 70%)

أكسيد الكروم الثلاثي (Cr₂O₃ – General purpose reagent)

أستون نقي (eurolab above 99.8%)

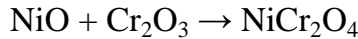
ماء مقطر

4- الطريقة المتبعة:

تم اتباع الطريقة الصلبة (Solid-State) والتي تعتمد على استخدام الأكاسيد أو النترات أو الكربونات كمواد أولية في الاصطناع. وتتميز هذه الطريقة بكونها تمكننا من الحصول على مركبات متبلورة عالية النقاوة للمركب المحضر نظراً للانطلاق من مركبات أولية لا تحوي شوائب من مواد مختلفة في الاصطناع بالإضافة إلى أن البلورات الناتجة تكون كبيرة الحجم نسبياً بالمقارنة مع البلورات الناتجة لنفس المركب والمحضر بطرائق أخرى كطريقة Sol-Gel وطريقة الترسيب المشترك.

5- تحضير العينات وطريقة الاصطناع:

تم استخدام الأكاسيد المذكورة كمواد أولية للاصطناع وتم اعتماد النسبة المولية للتفاعل 1:1 حسب التفاعل الآتي:



أُخذت عينات بتركيز (0.01 mol) من المواد الأولية المذكورة ووزنت على ميزان بدقة (0.0001gr) ثم سحقته باستخدام هاون من العقيق ومُزجت المواد باستخدام مذيبات طيارة كالأستون لثلاث مرات متتالية وذلك للمساعدة على الخلط وتحقيق التجانس بأبسط درجة ممكنة.

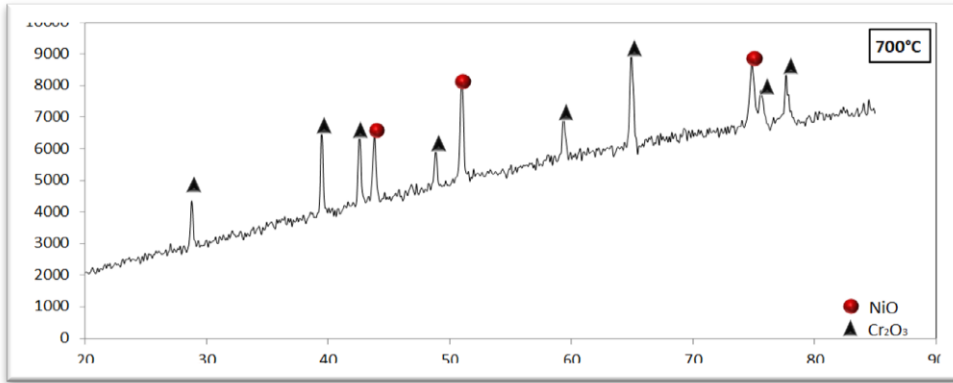
تم تجفيف العينات في مجففة كهربائية من النوع (memmert) لمدة ست ساعات ، تم سحقته مرة أخرى للتأكد من تمام التجانس ومن ثم وُضعت في بوتقات خزفية متحملة للحرارة ضمن فرن كهربائي من النوع (CARBOLITE CWF 1200).

أُخذت نماذج من العينات المصنعة عند الدرجات (700,800,900,1000,1100°C) وسحبت مخططات انعراج الأشعة السينية لكل من المواد الأولية والمركبات المحضرة

حيث لم يلاحظ أية قمم تعود لتشكيل كروميت النيكل عند الدرجة (700°C). وعند رفع درجة الحرارة حتى (800°C) بدأت تظهر قمم تشير إلى تشكل مركب كروميت النيكل.

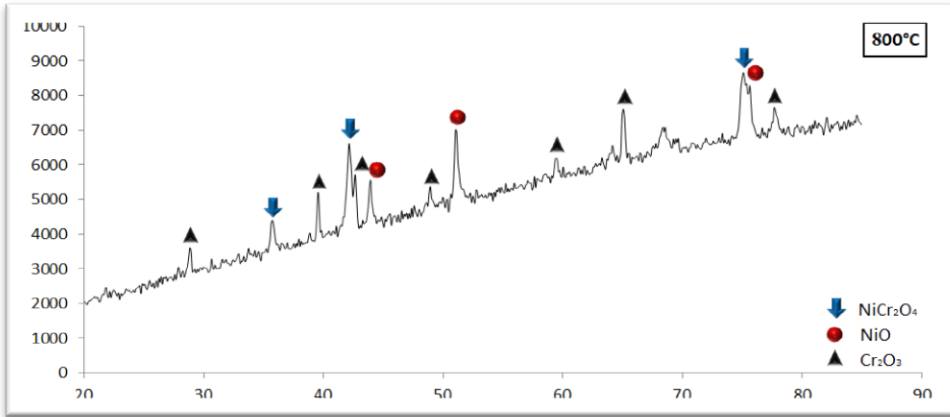
6- الحسابات والنتائج:

تم سحب مخططات انعراج الأشعة السينية للعينات الناتجة بواسطة جهاز الانعراج (Diffraction -PW-1840) العامل على مهبط من الكوبالت (CoK α) بطول موجة ($\lambda=1.78897 \text{ \AA}$) حيث حصلنا على المخططات المعروضة في الأشكال الآتية



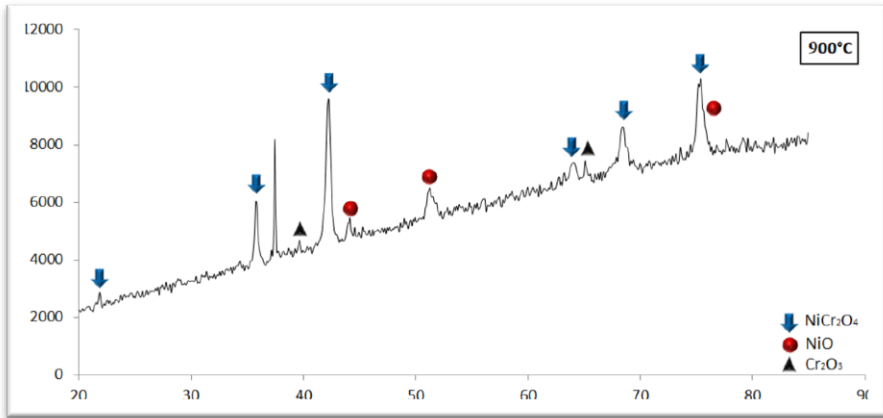
الشكل(3): مخطط انعراج الأشعة السينية لمزيج من أكسيدي النيكل الثنائي والكروم الثلاثي عند الدرجة 700°C.

نجد أن جميع القمم تعود للأكاسيد الأولية، لذا قمنا برفع درجة الحرارة حتى (800°C) فظهرت القمم على النحو الآتي:



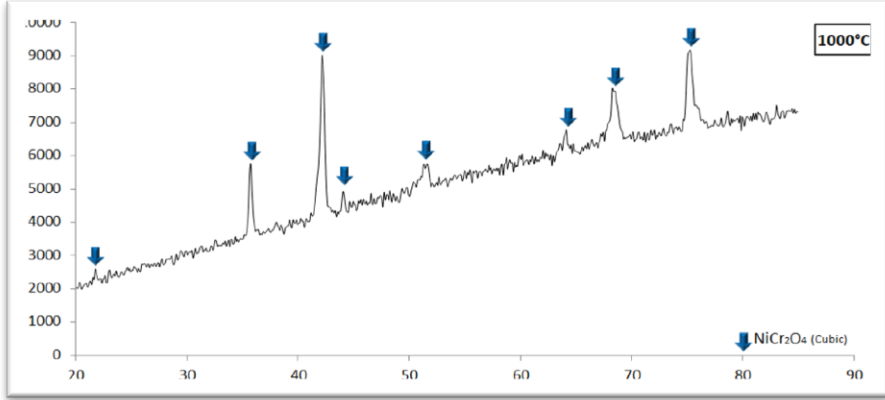
الشكل (4): مخطط انعراج الأشعة السينية لمركب NiCr_2O_4 المحضر عند الدرجة (800°C) .

نلاحظ تناقص شدة القمم العائدة للأكاسيد الأولية مع بداية ظهور قمم جديدة بشدات منخفضة تعود لمركب كروميت النيكل. وباستمرار رفع درجة الحرارة حتى 900°C نلاحظ استمرار انخفاض شدة قمم الأكاسيد الأولية وزيادة شدة القمم العائدة للمركب المدروس.



الشكل (5): مخطط انعراج الأشعة السينية لمركب NiCr_2O_4 المحضر عند الدرجة (900°C) .

في طيف XRD العائد للمركب المحضر عند الدرجة (1000°C) نلاحظ اختفاء جميع القمم العائدة للأوكاسيد الأولية وظهور قمم جديدة تعود لمركب كروميت النيكل مع زيادة حدتها وهذا ما يظهر بشكل واضح في الشكل (6).



الشكل(6): مخطط انعراج الأشعة السينية لمركب $NiCr_2O_4$ المحضر عند الدرجة (1000°C).

تم حساب قيم زوايا الانعراج لمركب كروميت النيكل والمسافة ما بين المستويات البلورية وقرائن ميلر وعرضت القيم في الجدول(2).

الجدول (2): قيم زوايا انعراج الأشعة السينية لمركب $NiCr_2O_4$ المحضر عند الدرجة (1000°C).

2θ (°)	θ (°)	I/I _o (%)	d (Å)	$\frac{1}{d^2}$	hkl
21.5	10.75	5.3	4.79554	0.04348	
35.5	17.75	44.2	2.93404	0.1161	220
41.9	20.95	100	2.5016	0.1597	311
43.9	21.95	13.6	2.39296	0.1746	222
51.2	25.6	13.6	2.07015	0.2333	400
63.7	31.85	15.3	1.69507	0.3480	422
68.2	34.1	32.6	1.59547	0.3928	511
75.1	37.55	51.9	1.46768	0.4642	440

وبعد مقارنة شدة القمم في طيوف X-ray وقيم قرائن ميلر المحسوبة مع ما يقابلها في البطاقة المرجعية لـ NiCr_2O_4 ذات النمط المكعبي والرقم [231271] نجد وجود تطابق فيما بينها وبالتالي أصبح من الممكن أن نحسب قيم d الناتجة من المخططات الطيفية للعينات المعروضة سابقاً من العلاقة:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (1)$$

والتي ترتبط بقيم (hkl) :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2)$$

تم تحديد ثابت الشبكة البلورية وحساب حجمه البلوري باستخدام العلاقات الآتية (3,4):

$$a = d \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3)$$

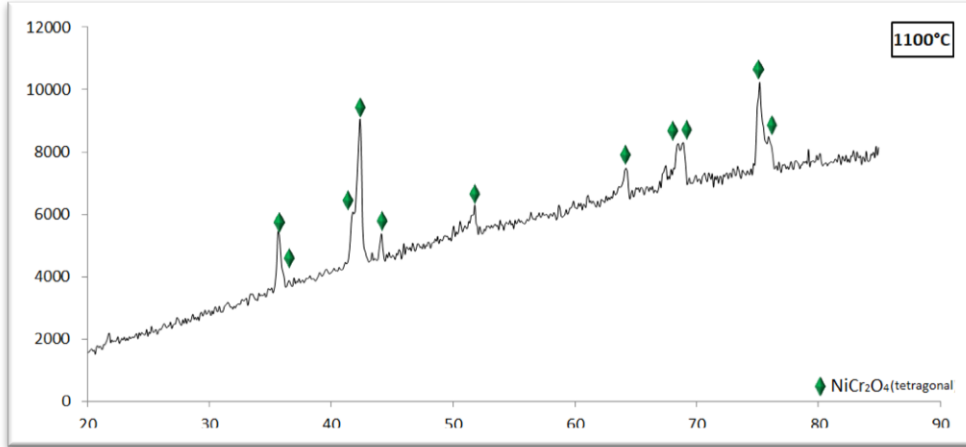
$$V = a^3 \quad (4)$$

رتبت النتائج في الجدول الآتي:

الجدول (3): يعطي القيم التجريبية المحسوبة لمركب NiCr_2O_4 المتشكل عند الدرجة (1000°C) .

المركب	اللون	نمط التبلور	ثابت الشبكة البلورية a (Å)	مجموعة التناظر	حجم الخلية العنصرية V (Å ³)	Z
NiCr_2O_4	اخضر داكن	مكعبية متمركزة الوجوه	8.2947	Fd-3m	570.6926	8
$a_{\text{Theo}} = 8.316$						

عندما قمنا برفع درجة الحرارة حتى الدرجة (1100°C) لاحظنا ظهور بعض قمم جديدة تشير إلى تحول البنية المكعبية للمركب إلى بنية رباعية وخاصة عند الزوايا الآتية: $(3^\circ, 41.1^\circ, 49.8^\circ, 62.8^\circ, 66.5^\circ, 67.9^\circ, 74.3^\circ)$ كما في الشكل (7):



الشكل (7): مخطط انعراج الأشعة السينية لمركب NiCr_2O_4 المحضر عند الدرجة (1100°C) .

قمنا بإيجاد البعد بين المستويات البلورية وفق الجدول الآتي:

الجدول (4): قيم زوايا انعراج الأشعة السينية لمركب NiCr_2O_4 المحضر عند الدرجة (1100°C)

2θ (°)	θ (°)	I/I ₀ (%)	d (Å)	$\frac{1}{d^2}$	hkl
35.2	17.6	41	2.958248	0.11427	202
41.1	20.55	35	2.548211	0.154003	113
41.8	20.9	100	2.5074	0.159057	311
43.6	21.8	19	2.408623	0.17237	222
49.8	24.9	15	2.124487	0.22156	004
51.3	25.65	21	2.066393	0.234193	400
62.8	31.4	17	1.71683	0.33927	224
63.8	31.9	21	1.692695	0.349014	422
66.5	33.25	28	1.631399	0.375733	115
67.9	33.95	30	1.601673	0.389809	333
68.5	34.25	30	1.589334	0.395886	511
74.3	37.15	54	1.481171	0.455816	404
75.1	37.55	29	1.467684	0.464232	225

وبعد مقارنة شدة القمم في طيوف X-ray وقيم قرائن ميللر المحسوبة مع ما يقابلها في البطاقة المرجعية ل NiCr_2O_4 ذات النمط الرباعي والرقم [231272] نجد وجود تطابق فيما بينها وبالتالي أصبح من الممكن أن نحسب قيم d الناتجة من المخططات الطيفية وفق العلاقة (1) والتي ترتبط بقيم (hkl) للبنية الرباعية [7] [1]:

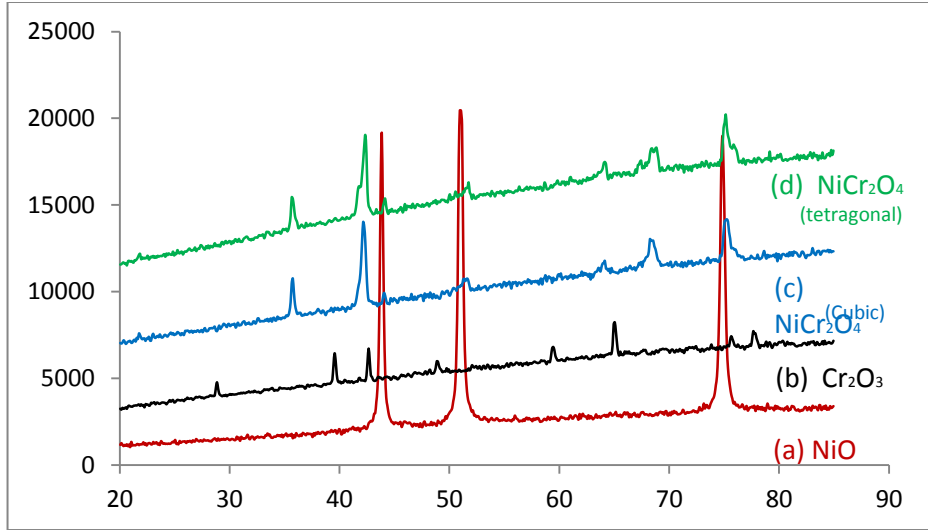
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5)$$

تم تحديد ثوابت الشبكة البلورية وحساب الحجم البلوري ورُتبت النتائج ضمن الجدول (5)

الجدول (5): القيم التجريبية المحسوبة لمركب NiCr_2O_4 المتشكل عند الدرجة 1100°C .

المركب	اللون	نمط التبلور	ثابت الشبكة البلورية a (Å)	ثابت الشبكة البلورية c (Å)	مجموعة التناظر	حجم الخلية العنصرية V (Å ³)	Z
NiCr_2O_4	اخضر داكن	رباعية متمركزة الحجم	8.2498	8.4979	I 4 ₁ /amd	578.3699	4
$a_{\text{Theo}}=8.253 \quad c_{\text{Theo}}= 8.441$							

وأخيراً تمت مقارنة مخططات الأشعة السينية لكل من الأكاسيد الأولية والأكاسيد المختلطة الناتجة للتأكد من تمام الاصطناع عند الدرجات المشار إليها سابقاً وفق الشكل (9):



الشكل (9): مخطط انعراج الأشعة السينية ل (a) أكسيد النيكل الثنائي، (b) أكسيد الكروم الثلاثي، (c) مركب كروميت النيكل المحضر عند الدرجة (1000°C) ذا البنية المكعبية، (d) مركب كروميت النيكل المحضر عند الدرجة (1100°C) ذا البنية الرباعية.

7- الاستنتاجات :

- بعد الاصطناع وإجراء الدراسة بطريقة انعراج الأشعة السينية توصلنا إلى النتائج الآتية:
- تم تحضير مركب كروميت النيكل بطريقة الاصطناع الصلب انطلاقاً من أكاسيده الأولية (NiO: Cr₂O₃) بنسبة (1:1) وتبين أن المركب يبدأ بالتشكل ابتداءً من الدرجة (800°C).
 - إن العينات الناتجة عن الاصطناع والمحضرة عند الدرجة (1000°C) تحوي على طور وحيد هو كروميت النيكل وكانت جميع الخطوط في مخطط X-ray متطابقة

مع الخطوط العائدة للمادة المرجعية ذات الرقم [231271] فالمركب المصنع كان نقياً ومتبلور وفق النمط المكعبي عند هذه الدرجة.

• عند الاستمرار برفع درجة الحرارة حتى الدرجة (1100°C) طرأ تحول بلوري لمركب كروميت النيكل من النمط المكعبي إلى النمط الرباعي وهذا ما تطابق مع البطاقة المرجعية ذات الرقم [231272].

• تم حساب ثابت الخلية الأساسية وحجم البلورة وعدد الصيغ الداخلة في الخلية العنصرية الواحدة لمركب كروميت النيكل ذا البنية المكعبية وكانت على الشكل الآتي:

$$Z= 8 \quad V= 570.6926 \text{ \AA}^3 \quad a= 8.2947 \text{ \AA}$$

• كما تم حساب ثابت الخلية الأساسية وحجم البلورة وعدد الصيغ الداخلة في الخلية العنصرية الواحدة لمركب كروميت النيكل ذا البنية الرباعية وكانت على الشكل الآتي:

$$c = 8.4979 \text{ \AA} \quad a = 8.2498 \text{ \AA}$$
$$Z = 4 \quad V = 578.3699 \text{ \AA}^3$$

8-المراجع:

- [1] Ptak M, Maczka M, Gağor A, Pikul A, Macalik L, Hanuza J. **Temperature-dependent XRD, IR, magnetic, SEM and TEM studies of Jahn–Teller distorted NiCr₂O₄ powders.** Journal of Solid State Chemistry. 2013 May 1;201:270-9.
- [2] Hill RJ, Craig JR, Gibbs GV. **Systematics of the spinel structure type.** Physics and chemistry of minerals. 1979 Aug 1;4(4):317-39.
- [3] Burdett JK, Price GD, Price SL. **Role of the crystal-field theory in determining the structures of spinels.** Journal of the American Chemical Society. 1982 Jan;104(1):92-5.
- [4] West AR. **Solid state chemistry and its applications.** John Wiley & Sons; 2007.
- [5] Kocsis V, Bordács S, Varjas D, Penc K, Abouelsayed A, Kuntscher CA, Ohgushi K, Tokura Y, Kézsmárki I. **Magnetoelasticity in ACr₂O₄ spinel oxides (A= Mn, Fe, Co, Ni, and Cu).** Physical Review B. 2013 Feb 20;87(6):064416.

[6] Pilania G, Kocevski V, Valdez JA, Kreller CR, Uberuaga BP. **Prediction of structure and cation ordering in an ordered normal-inverse double spinel.** Commun. Mater. 1, 84 (2020).

[7] Ueno G, Sato S, Kino Y. **The low-temperature tetragonal phase of NiCr₂O₄.** Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications. 1999 Dec 15;55(12):1963-6.