

**Исследование твердых растворов
хромзамещенных шпинелей
 $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$**

*М.Ломаков, В.Максимов, Р.Сивов
руководитель А.И.Жиров*

*Москва
2002*

Содержание.

Содержание.....	2
Введение.....	3
Краткие сведения о структуре шпинели.....	3
Синтез прекурсоров.....	5
Синтез шпинелей.....	6
Предлагаемые методы, их преимущества и недостатки.....	7
Выводы.....	7
Список литературы.....	9
Приложение.....	10

Введение.

Основными целями данной работы стали приобретение основных навыков практической работы в процессе получения и исследования твердых растворов оксида хрома (III) в алюминате магния MgAl_2O_4 со структурой шпинели и попытка выбора оптимального пути синтеза подобного рода составов. Образующийся твердый раствор также имеет структурный тип шпинели, причем ионы хрома Cr^{3+} находятся в октаэдрических пустотах, частично заменяя ионы алюминия.

Шпинель свое название получила, вероятно, по форме кристаллов от латинского «шпинель» - маленький шип. Шпинель бывает почти всех цветов, но наиболее ценятся рубиново-красные камни, окраска которых обусловлена присутствием хрома. Крупные прозрачные камни встречаются очень редко. Особенно редка звездчатая шпинель с четырехлучевой звездой. Синяя разновидность шпинели чувствительна к повышению температуры. Темно-зеленую и черную непрозрачную шпинель называют цейлонитом (по старому названию острова Шри-Ланка), однако предпочтительнее для нее название «плеонаст», что по-гречески значит «излишек», за обилие граней у кристаллов. Бурую разновидность именуют пикотитом, желтую – рубицеллом (уменьшительная форма от французского «рубин»), а розовую – балас- или балэрубином (по месту находки в Афганистане).

Как самостоятельный минерал шпинель стали выделять лишь полтора столетия назад. До этого ее считали рубином (тем более, что в природе они встречаются вместе).

Основные месторождения: россыпи Мьянмы (район Могока) и Шри-Ланки. Значительно реже находки в Турции, Афганистане, Бразилии, Тайланде, США, Таджикистане (на Памире).

Шпинель относится к драгоценным камням I порядка.

Интересны несколько исторических камней – драгоценностей английской королевы – «Рубин черного принца» (овальный 5-сантиметровый камень из Британской короны) и «Рубин Тимура» (361 кар) из нагрудной цепи. В результате последних исследований было определено, что эти камни не рубины, как считалось ранее, а красная шпинель.

Исторический камень (398,72 кар) из Большой императорской короны Екатерины II также долго считался рубином.

Существует несколько способов получения твердых растворов. В нашей работе использовался высокотемпературный твердофазный синтез, смеси для последующего спекания были приготовлены двумя способами: механическим измельчением компонентов, а также их соосаждением с использованием NaHCO_3 . Пытаясь получить продукт различных оттенков, мы изменяли и состав исходных смесей.

Для исследования полученных образцов, отожженных при различных температурах, проводился рентгенго-фазовый анализ (РФА). Параллельно с этим анализировался и цвет получаемых порошков путем снятия спектров отражения в видимой области. В следующих главах приводится теоретическое описание некоторых аспектов синтеза и методики, выбранные нами на основании теоретических данных, а также сделанные нами выводы.

Краткие сведения о структуре шпинели.

Структура шпинели. Как уже упоминалось выше, твердый раствор, получением которого мы занимались, имеет структуру шпинельного типа. Поэтому целесообразно рассмотреть решетку минерала MgAl_2O_4 , называемого обычной шпинелью. Его структура представляет собой кубическую гранецентрированную плотнейшую упаковку анионов кислорода, катионы расположены в окта- и тетраэдрических пустотах, причем катионы с координационным числом 6, очевидно, располагаются в октаэдрической подрешетке и занимают 1/2 октаэдрических пустот, а с координационным числом 4 – в тетраэдрической, занятой оказывается 1/8 часть тетраэдрических пустот. В «идеальной» шпинели упаковка анионов кислорода действительно кубическая, но в реальных шпинелях решетка, как правило, искажена, т.к. размеры катионов в тетраэдрической

подрешетке часто превышают размеры тетраэдрических пустот идеальной структуры. Вследствие кислородные анионы сдвигаются от этих катионов в плоскости (111).

Для описания распределения двух сортов катионов по различным типам узлов в решетке вводится так называемый параметр катионного распределения. С учетом этого формулу шпинели AB_2O_4 можно записать следующим образом: $A_{1-t}B_t[A_tB_{2-t}]O_4$, где записанные в квадратных скобках катионы находятся в октаэдрическом окружении. С учетом катионного распределения можно ввести понятия нормальной ($t = 0$) и обращенной ($t = 1$) шпинелей. В качестве примеров можно привести Mn_3O_4 (гаусманит) и Fe_3O_4 (магнетит), являющиеся нормальной и обращенной шпинелями соответственно ($Mn^{2+}[Mn^{3+}]O_4$ и $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$). Шпинели с промежуточными значениями t ($t \in (0,1)$) называют смешанными. Для определения параметра катионного распределения необходимо понимание того, в какой подрешетке разместится катион. В связи с этим необходимо рассмотреть некоторые аспекты теории кристаллического поля (ТКП).

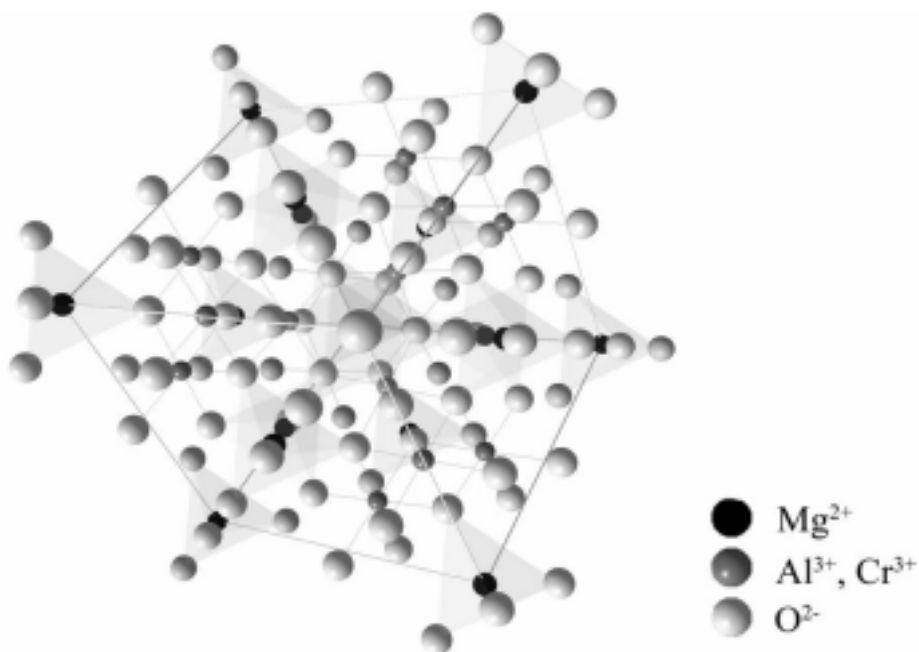


Рис. 1
Структура шпинели

Расщепление d-орбиталей в кристаллическом поле. В отличие от свободного иона, у которого все пять d-орбиталей вырождены, ион, находящийся в электростатическом поле своего окружения, имеет различные по энергии d-орбитали. Рассмотрим сначала ион с одним d-электроном, октаэдрически окруженный анионами кислорода, которые в рамках ТКП считаются точечными зарядами. Несложно заметить, что ветви d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей направлены к анионам окружения, лежащим на оси z и в плоскости xy соответственно. Т.о. нахождение d-электрона на этих орбиталях невыгодно, т.к. приводит к кулоновскому отталкиванию и, следовательно, повышению энергии системы. Исходя из того, что d_{z^2} -орбиталь можно представить в виде линейной комбинации $d_{z^2-x^2}$ и $d_{z^2-y^2}$ -орбиталей, нетрудно показать и то, что обе эти орбитали одинаково невыгодны. Ветви других d-орбиталей (d_{xy} , d_{yz} и d_{zx}) находятся между отрицательными зарядами и являются энергитически более выгодными для электрона. Если рассмотреть тот же ион в тетраэдрическом окружении, видно, что 3 d-орбитали, которые были выгодны в октаэдрическом поле, являются невыгодными в тетраэдрическом; выгодными становятся орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$. Исходя из этих положений можно построить диаграмму расщепления d-орбиталей в кристаллическом поле (рис. 1). На этой диаграмме символами e , e_g , t_2 ,

t_{2g} обозначены расщепленные орбитали, Δ_t и Δ_o – разницы энергий расщепленных уровней.



Рис. 2

Расщепление d-орбиталей в тетра- и октаэдрических полях

Следует отметить, что уровень t_2 выше уровня нерасщепленных орбиталей на $2/5\Delta_t$, а t_{2g} на $2/5\Delta_o$ ниже начального уровня. Сравнивая Δ_t и Δ_o , можно показать, что $\Delta_t = 4/9\Delta_o$ (для одного и того же катиона в окружении одних и тех же анионов).

Применим теперь все вышесказанное о d^1 -конфигурации для определения расположения электронов на d-орбиталях ионов $d^2 - d^{10}$, расположенных в октаэдрах (рассуждения для тетраэдрического поля совершенно аналогичны). Очевидно, что второй и третий d-электроны в соответствии с правилом Хунда однозначно займут две свободные t_{2g} -орбитали. Т.о. ион с

конфигурацией d^3 , помещенный в октаэдрическое поле, будет иметь конфигурацию t_{2g}^3 . Четвертый электрон может занять как t_{2g} , так и e_g -орбитали. Все будет зависеть от соотношения энергии спаривания электрона (P) для данного иона и Δ_o . В слабом поле ($P > \Delta_o$) электроны будут располагаться так же, как и в свободном ионе, образуя высокоспиновую конфигурацию; усиление поля до того момента, когда $P < \Delta_o$, приведет к образованию низкоспиновых систем. Уровень спиновой мультиплетности т.о. зависит от силы поля и от самого иона. К примеру, гексааквакомплекс Fe^{2+} (конфигурация d^6) высокоспиновый – $t_{2g}^4 e_g^2$, а гексацианокомплекс того же катиона низкоспиновый – t_{2g}^6 .

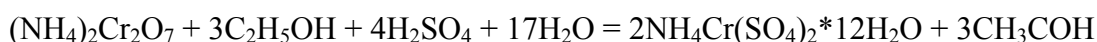
Каждый d-электрон катиона в кристаллическом поле характеризуется энергией взаимодействия с этим полем. Общая энергия взаимодействия катиона с электростатическим полем будет складываться из соответствующих энергий каждого d-электрона. Возможны случаи, когда катион имеет одинаковые энергии взаимодействия с тетра- и октаэдрическим окружением. Исходя из предыдущих утверждений, можно сказать, что это происходит при конфигурациях d^0 ($t_{2g}^0 e_g^0 - e^0 t_2^0$), высокоспиновая d^5 ($t_{2g}^3 e_g^2 - e^2 t_2^3$) и d^{10} ($t_{2g}^6 e_g^4 - e^4 t_2^6$). Несложно убедиться, что в этих трех случаях энергия взаимодействия с обоими видами окружений одинакова. Для удобства вводят так называемую энергию предпочтения к октауздам, которая равна разности энергий в тетра- и октаэдрическом окружении. Для трех вышеупомянутых случаев энергия предпочтения катиона к октаузлу равна нулю. В общем случае это не так.

Возвращаясь к параметру катионного распределения, можно сказать, что он тесно связан с энергией предпочтения катионов к определенному типу узлов кристаллической решетки. Кроме энергии предпочтения t зависит от температуры (с повышением температуры происходит разупорядочивание), а также от соотношения между количествами ионов. Возможен случай, когда энергии предпочтения к октаэдрическим пустотам разных сортов катионов в шпинели равны между собой (это происходит, в первую очередь, когда обе энергии равны нулю). В этой ситуации образуются беспорядочные шпинели, в которых катионы распределены случайно.

Синтез прекурсоров.

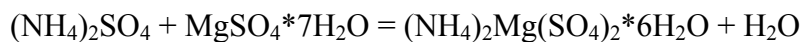
Получение $(NH_4)Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

К подкисленному раствору 10 г. дихромата аммония в 50 мл. воды по каплям добавлялся этиловый спирт ($V = 5,5$ мл.). При этом следилось, чтобы температура реакционной смеси не превышала $40^\circ C$, т. к. более высокие температуры приводят к разложению квасцов. Полученные кристаллы были отфильтрованы, промыты и высушены. Масса полученных квасцов 31,53 г. Выход 82,4 %.



Получение $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

К насыщенному при 70°C раствору 24,6 г. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 40 мл. воды приливали насыщенный при той же температуре раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Полученные кристаллы были отфильтрованы и высушены. Масса полученных шенитов 30,502 г. Выход 84,7 %.



Получение $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Алюмоаммонийные квасцы были взяты готовые.

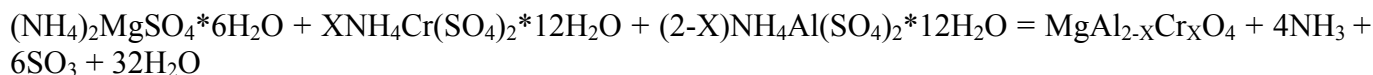
Синтез шпинелей.

При синтезе шпинелей из прекурсоров нами было использовано 2 метода: механическая гомогенизация и химическая гомогенизация.

Механическая гомогенизация.

Была приготовлена смесь прекурсоров в рассчитанных стехиометрических соотношениях, которые соответствуют 5 процентам замещения алюминия на хром в магний алюминиевой шпинели. Эти смеси перетерли в ступке, и прокаливали на газовой горелке. Сначала смесь растворялась в своей кристаллизационной воде, закипала и застывала. Эти застывшие вещества перетерли в ступке и прокаливали на воздуходувной горелке, при этом выделялись NH_3 и SO_3 – это было видно по выделяющемуся белому газу. После этого вещества помещались в печь при 900° на 2 часа, а потом при 1200° на 3 часа. После отжига полученные вещества исследовались рентгенофазовым анализом, и спектроскопией. Аналогичным образом были получены вещества с содержанием хрома 0, 10, 15, 20, 25 и 100 процентов.

Уравнение реакции.

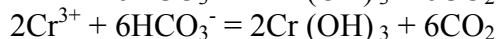
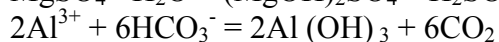
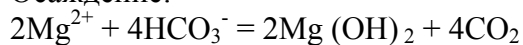


Химическое гомогенизация(соосаждение).

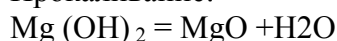
Осаждение гидроксидов проводили гидрокарбонатом натрия, причем на 1 моль двухзарядного катиона надо взять 2 моль соды, а на 1 моль трехзарядного – три моль соды. Сода бралась в небольшом избытке от рассчитанного количества, чтобы полностью осадить ионы. Полученную смесь растворяют в кипящей воде на магнитной мешалке, и после этого нагревают до закипания. Выпавший осадок промывался в среднем около 7 раз, чтобы полностью избавиться от ионов натрия и сульфат ионов. Полученный раствор (над осадком) не давал помутнения с раствором нитрата бария. Осадок отфильтровали и высушили на фильтровальной бумаге. После перетирания прокалили на газовой горелке, а затем и в печи при 900° и 1200°. Этим методом были получены вещества с содержанием хрома 5 и 10 процентов.

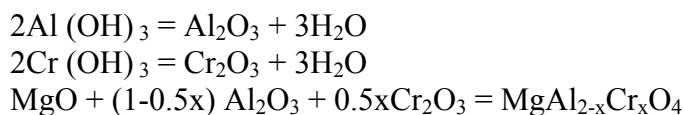
Уравнения реакций.

Осаждение:



Прокаливание:





Предлагаемые методы, их преимущества и недостатки.

Таблица 1

В полях этой таблицы приведены температуры отжига в °С. Знак * обозначает, что данная работа не выполнена.

Метод приготовления смеси для отжига	Процент замещения хрома в магнийалюминиевой шпинели, мольные проценты						
	0	5	10	15	20	25	100
Соосаждение добавлением порошков компонентов и осадителя NaHCO_3	900,1200	900,1200	900,1200	*	*	*	*
Механическое перетирание порошков исходных компонентов	900,1200	900,1200	900,1200	900,1200	900,1200	900,1200	900,1200

Выбраны методики, позволяющие достичь разной степени гомогенизации смеси для отжига. Недостаточность гомогенизации проявляется в присутствии серых оттенков в цвете твердого раствора после отжига. Также можно сравнивать разные методики по мелкодисперсности частиц смеси для спекания. В смесях с наиболее мелкодисперсными частицами кристаллизация начинается при более низкой температуре.

Таблица 2 посвящена теоретическому сравнению методик между собой. В этой таблице приведены только основные положения, обосновывающие наш выбор такого набора методик.

Таблица 2

Метод приготовления смеси для отжига	Плюсы	Минусы
Соосаждение добавлением порошков компонентов и осадителя NaHCO_3	одновременное попадание в раствор всех компонентов и осадителя	не учтена кинетика растворения исходных компонентов
Механическое перетирание порошков исходных компонентов	простота, возможность сравнения с другими методами	низкая гомогенность

Выводы.

1. Были получены однофазные образцы состава $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ для $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$,
2
2. Полученные образцы были охарактеризованы методами РФА и спектроскопии поглощения в видимой области.
3. Лучше всего спекаются смеси, полученные соосаждением с использованием растворов. Они начинают активно закристаллизовываться уже при 800°C. Метод химической гомогенизации даёт образцы с более интенсивной окраской.

4. Смеси, полученные механическим перетиранием, спекаются значительно хуже остальных. Это наглядно демонстрирует разницу в дисперсности смесей для спекания, полученных разными методами.

Израсходовано: 41.47 г $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
24.6 г $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
10 г $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
13.2 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Разбит 1 тигель.

Сдано: 3.89 г $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
5,67 г $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

В данной работе многие вопросы оставлены открытыми. Следует подчеркнуть, что подобного рода системы изучены далеко не полностью. Решение многих задач, связанных с кристаллической структурой подобного рода систем носит, в первую очередь, фундаментальный характер.

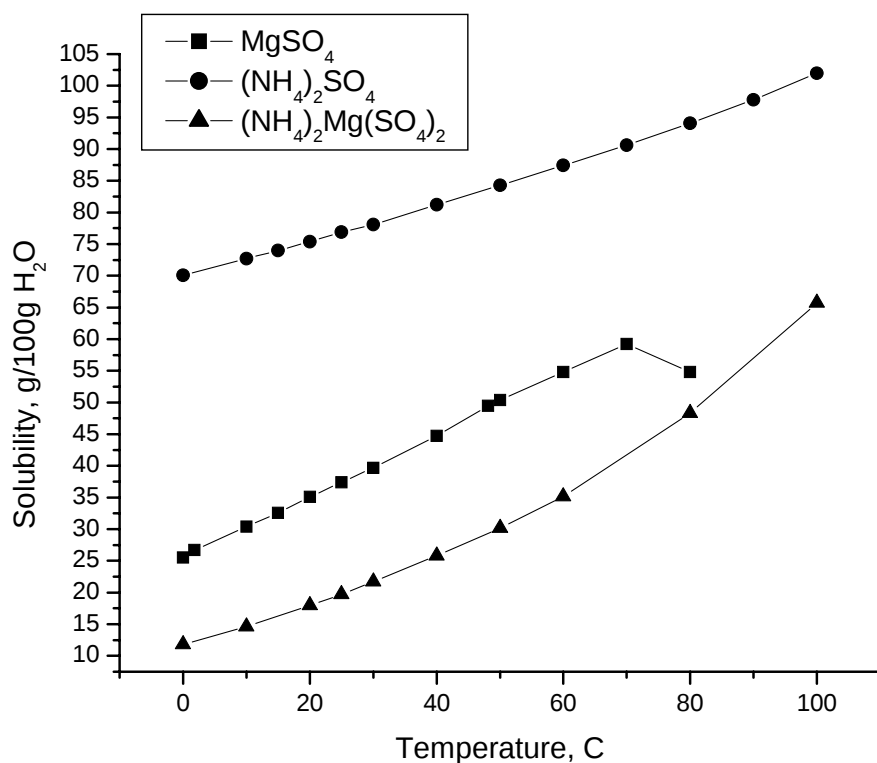
В завершение хотелось бы выразить огромную благодарность А.И.Жирову и А.А.Вертегелу за моральную и физическую помощь, оказанную ими.

Список литературы

1. Бурцев А.К., Гуськова Т.В. Драгоценные камни М: Примат 1992
2. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия (т. 3) М: Мир 1969
3. Практикум по неорганической химии (под руководством Зломанова В.П.) Издательство МГУ 1994
4. Справочник химика (т. 3) М: Химия 1965

Приложение

Графики растворимости (г/100г воды) $MgSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2$ и таблицы их растворимостей (г/100 г воды).

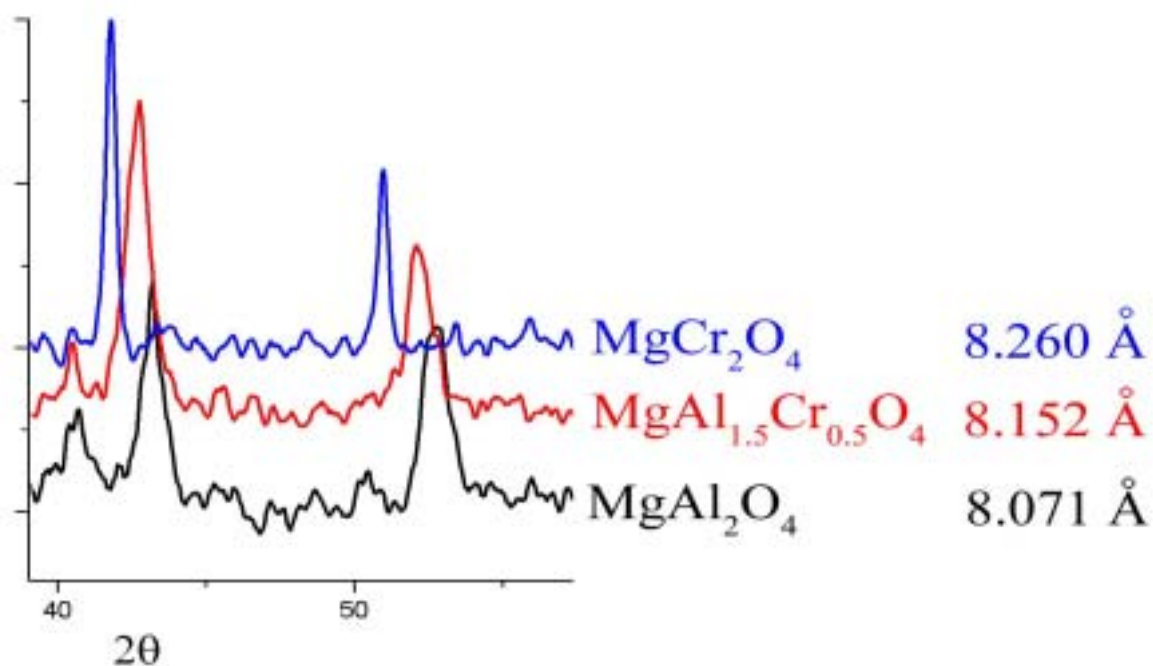


t°C	s(MgSO ₄)
0	25,5
1,8	26,7
10	30,4
15	32,6
20	35,1
25	37,4
30	39,7
40	44,7
48,1	49,5
50	50,4
60	54,8
70	59,2
80	54,8

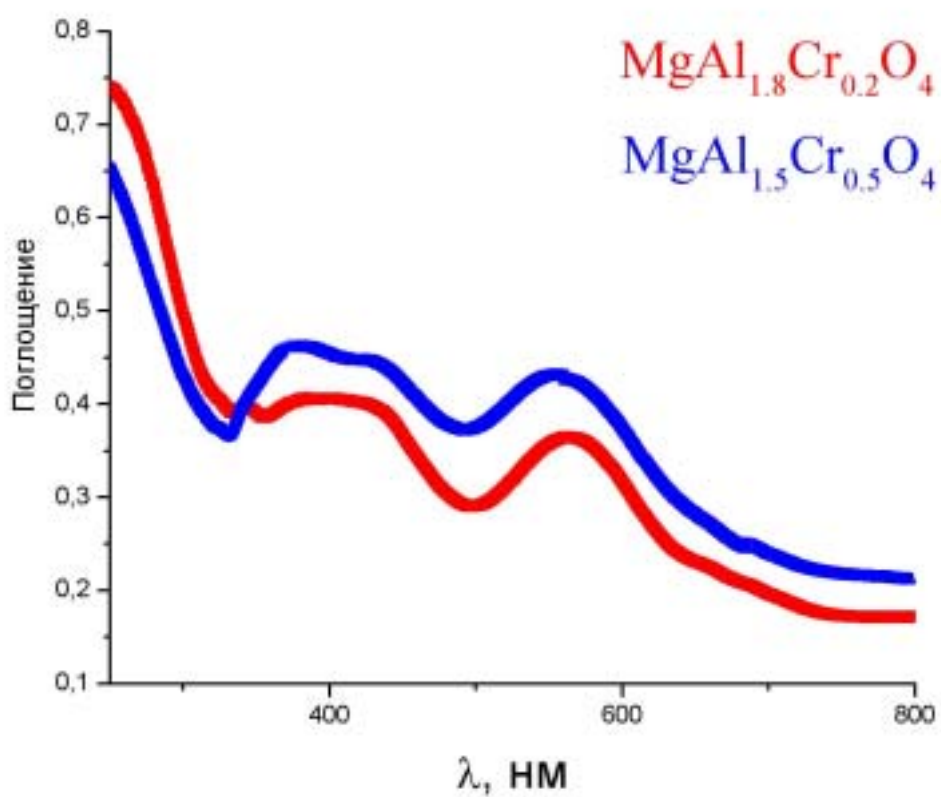
t°C	s((NH ₄) ₂ SO ₄)
0	70,1
10	72,7
15	74
20	75,4
25	76,9
30	78,1
40	81,2
50	84,3
60	87,4
70	90,6
80	94,1
90	97,8
100	102

t°C	s(Mg(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂)
0	11,83
10	14,61
20	17,97
25	19,69
30	21,71
40	25,8
50	30,17
60	35,17
80	48,32
100	65,73

Спектры РФА для образцов $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($x = 0, 0.5, 2$).



Спектры поглощения в видимой области для образцов $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($x = 0.2, 0.5$).



Параметр решетки шпинели в зависимости от процентного содержания Cr в образцах $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$.

Содержание Cr в образце, %	Параметр решетки, Å
0	8.064(7)
5	8.0720(23)
10	8.111(9)
15	8.130(10)
20	8.152(8)
25	8.174(6)
100	8.306(24)