

Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова
Факультет наук о материалах

Отчёт по десятинедельному практикуму на тему:

СИНТЕЗ РУБИНА



Студентов 1-го курса
Михалиной Евгении,
Ковалевой Елены.

Руководители :

Вертегел А.А.

Жиров А.И.

Москва
2002

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Литературный обзор.....	4
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	6
Получение хромоаммонийных квасцов.....	6
Расчёты (получение хромоаммонийных квасцов).....	7
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	9
ВЫВОДЫ.....	10
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	11
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	12

Введение

В настоящее время остро стоит проблема синтеза материалов с заданными физико-химическими свойствами. В ряде случаев эти свойства очень сильно зависят от выбранного метода синтеза, температурного режима, атмосферы, в которой ведется синтез и т.д. Особенно важны материалы с определенными физическими и химическими свойствам в прецизионной, оптической и ядерной технике.

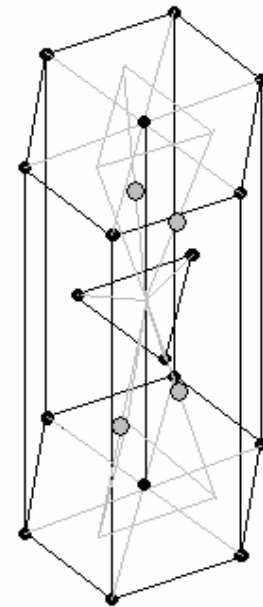
Одним из таких материалов является рубин, монокристаллы которого применяются в лазерной технике в качестве активных элементов лазеров. Впервые Фреми и Фойл в 1877 году получили кристаллический корунд, легированный добавкой Cr_2O_3 и окрашенный в рубиново-красный цвет. Это была первая успешная попытка искусственного синтеза рубина. В 1902 году Вернейл, ассистирующий Фреми в его экспериментах, разработал методику получения монокристаллических рубинов в промышленных масштабах. В дальнейшем этот метод, благодаря своей простоте, получил широкое распространение и был назван "методом Вернейла". Синтез монокристаллов рубина в настоящее время не представляет трудности. Однако с появлением волоконно-оптической связи, где в качестве проходных усилителей используется порошкообразный рубин, введенный в органическую полимерную матрицу, встала проблема получения высокодисперсных порошков рубинов, характеризующихся высокой оптической однородностью. Известно, что более высокая оптическая однородность достигается при снижении температуры твердофазного взаимодействия между оксидами алюминия и хрома. Нашей целью было получение порошкообразного рубина $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ со степенью замещения алюминия на хром $x = 2\%, 5\%, 7\%, 10\%$ и исследование чистоты полученных соединений методом рентгенофазового анализа.

Литературный обзор

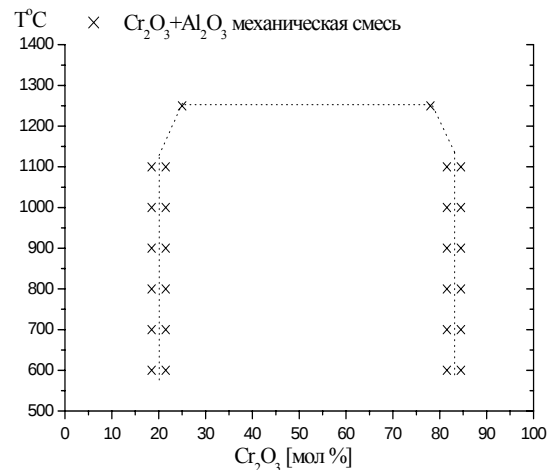
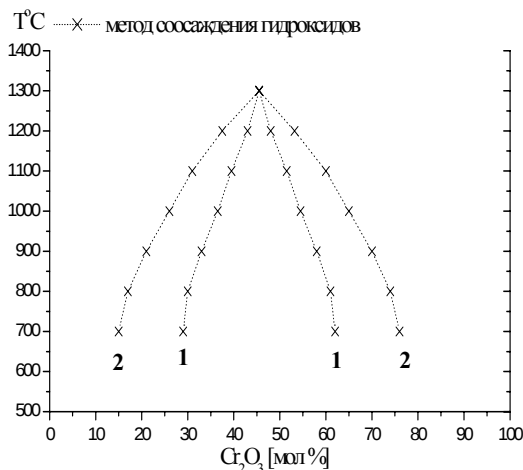
Оксиды $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ кристаллизуются в структуре корунда, в которой атомы кислорода образуют почти не искаженную гексагональную плотнейшую упаковку. Ионы алюминия или хрома занимают $2/3$ октаэдрических пустот. Несмотря на простую формулу, структура этих соединений довольно сложна, потому что в ней группы MO_6 сопряжены не только по вершинам, или ребрам, но и по граням. Вследствие существования общих граней у пар октаэдров MO_6 наблюдается два набора расстояний М-О: для оксида алюминия 1,89 и 1,93 Å; для оксида Cr 1,97 и 2,01 Å. В связи с этим энергия кристаллической решетки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ больше, чем у $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (15916 и 15276 кДж/моль соответственно).

Общую формулу рубина можно записать в виде $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, где $x = [0; 2]$. При промежуточных значениях x ионы Al^{3+} и Cr^{3+} распределены по тем октаэдрическим позициям, что заняты в структуре чистых компонентов так, что в каждом конкретном узле решетки может существовать Al^{3+} или Cr^{3+} , причем вероятность их нахождения зависит от x . Если рассматривать структуру в целом, то можно усреднить занятость этих позиций и полагать, что каждая из них занята «усредненным» ионом, который имеет какие-то промежуточные свойства между Al^{3+} и Cr^{3+} . Есть также и другие модификации оксида алюминия, включая и метастабильные.

Фазовые диаграммы этих оксидов исследовались с конца XIX века. Но все же недостаточно. Разными исследователями были получены разные диаграммы.



● — Атомы Cr или Al
● — Атомы O



Приведем две из них.

Линия, ограничивающая область расслоения твёрдых растворов лежит где-то между кривыми 1 и 2.

Очень долгое время исследователи не могли понять такого явления, что при спекании зеленого Cr_2O_3 и бесцветного Al_2O_3 получается красное вещество. Позже (в 1955 году) было проведено визуальное исследование зависимости цвета рубина от содержания в нем оксида хрома. Были получены следующие результаты:

<8% Cr_2O_3 - чисто красный;

8-15% Cr_2O_3 - грязно-красный;

15-20% Cr_2O_3 -серый;

20-30% Cr_2O_3 - серо-зеленый;

>30% Cr_2O_3 - зеленый.

Данная система обладает интереснейшим свойством - усиливать интенсивность света. Вследствие этого его используют в лазере.

Сегодня рубин используют в разнообразных механизмах, в ювелирном деле, текстильной промышленности. И все же наибольшее значение это соединение имеет в качестве материала для лазеров.

В настоящее время получение монокристаллических рубинов достаточно просто. Но с появлением волоконно-оптической связи, где в качестве проходных усилителей используют порошкообразный рубин, введенный в органическую полимерную матрицу, встала проблема получения мелкодисперсных порошков рубина, которые характеризуются высокой оптической чистотой и однородностью.

Экспериментальная часть

В нашей работе были синтезированы гексагональные рубины с различным содержанием Cr и Al.

Получение рубина при спекании Al_2O_3 и Cr_2O_3 формирующихся в процессе термического разложения соединений алюминия и хрома позволяет существенно понизить температуру синтеза твердых растворов, поскольку образующаяся смесь оксидов характеризуется значительно большей гомогенностью и активностью.

Но этот метод имеет и свои недостатки. Во-первых, смешанный оксид не всегда получается достаточно чистым, т.к. может содержать примеси, образованные элементами, входящими в состав соединений. Поэтому необходим подбор таких соединений, которые разлагаются при сравнительно низких температурах (ниже температуры синтеза твердых растворов).

Во-вторых, необходима максимальная гомогенизация соответствующих исходных соединений, иначе продукт реакции не будет однофазным.

В-третьих, необходимо, чтобы разложение соединений алюминия и хрома проходило при близких температурах, иначе также может образоваться неоднородный продукт.

Все это составляет основу критериев выбора соединений для синтеза.

Всем приведённым выше критериям удовлетворяет вариант синтеза рубина из алюмоаммониевых и хромоаммониевых квасцов, которые и были выбраны в настоящей работе в качестве прекурсоров для синтеза.

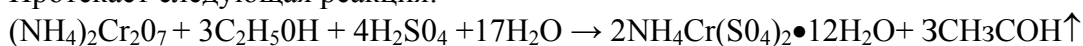
Синтез проводили совместным прокаливанием алюмоаммонийных и хромоаммонийных квасцов. Прокаливание производили на воздуходувной горелке. Полученную смесь оксидов спекали в муфельной печи при температуре 1400°C .

Однако и данный метод не даёт достаточной гомогенности системы.

Получение хромоаммонийных квасцов

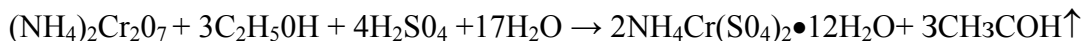
В качестве исходных веществ использовали дихромат аммония, этиловый спирт и серную кислоту (расчеты см. ниже). В стакан наливали 100 мл дистиллированной воды и растворяли рассчитанное количество дихромата аммония. К смеси добавляли концентрированную серную кислоту (в двойном избытке по сравнению с теоретическим расчётом). В охлаждаемый льдом раствор добавляли по каплям этиловый спирт, до тех пор, пока раствор не принимал фиолетовую окраску. При этом наблюдалось существенное разогревание раствора, и ощущался запах уксусного альдегида.

Протекает следующая реакция:



Выпавшие мелкие поликристаллы, имевшие зеленовато-фиолетовую окраску, фильтровали и сушили при комнатной температуре.

Расчёты (получение хромоаммонийных квасцов)



$$M((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 252 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 46 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 478 \text{ г/моль}$$

$$\rho(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0.8 \text{ г/см}^3$$

$$\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ г/см}^3$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}}((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 35.6 \text{ г при } 20^\circ\text{C (на 100 мл H}_2\text{O)}$$

Нужно получить 10-15 г хромоаммонийных квасцов.

$$n_{\text{прак}}(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 15/478 = 0.0314 \text{ моль}$$

$$n_{\text{теор}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 0.0314 = 0.063 \text{ моль}$$

$$n_{\text{прак}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.063 \cdot 2 = 0.126 \text{ моль}$$

$$m_{\text{прак}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.126 \cdot 98 = 12.348 \text{ г}$$

$$V_{\text{прак}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 12.348/1.84 = 6.71 \text{ мл}$$

$$n_{\text{прак}}((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.5 \cdot 0.0314 = 0.0157 \text{ моль}$$

$$m_{\text{прак}}((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.0157 \cdot 252 = 3.9564 \text{ г}$$

$$V_{\text{прак}}(\text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ мл}$$

$$n_{\text{прак}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1.5 \cdot 0.0314 = 0.0471 \text{ моль}$$

$$m_{\text{прак}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 46 \cdot 0.0471 = 2.16 \text{ г}$$

$$V_{\text{прак}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 2.16/0.8 = 2.7 \text{ мл}$$

Фактически было получено 9.15 г хромоаммонийных квасцов.

$$m_{\text{теор}}(2\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 15 \text{ г}$$

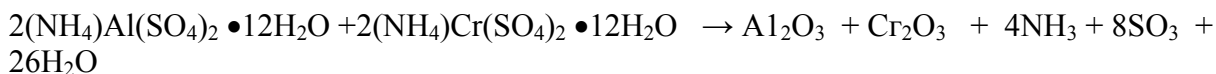
$$m_{\text{прак}}(2\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 9.15 \text{ г}$$

$$\eta = m_{\text{прак}}(2\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) / m_{\text{теор}}(2\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 0.61$$

Фактическая масса квасцов оказалась меньше рассчитанной теоретически вследствие неполной кристаллизации их из раствора, вследствие хорошей растворимости хромоаммониевых квасцов в воде. Выход составил 61%.

В ступке перетираем смесь алюмоаммонийных и хромоаммонийных квасцов. Пересыпаем полученную смесь в фарфоровый тигель и нагреваем на газовой горелке, а затем на воздушной до полного прекращения выделения газа. Затем полученную смесь спекали в муфельной печи при температуре 1200°C в течение 3 часов.

Реакция прокаливания :



В ступке перетираем смесь алюмоаммонийных и хромоаммонийных квасцов. Пересыпаем полученную смесь в фарфоровый тигель и нагреваем на газовой горелке, а затем на воздушной до полного прекращения выделения газа. Затем полученную смесь спекали в муфельной печи при температуре 1200°C в течение 3 часов.

Образец	$(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
$\text{Al}_{1,96}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_3$	4.4394 г	0.0956 г
$\text{Al}_{1,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$	4.3035 г	0,239 г
$\text{Al}_{1,86}\text{Cr}_{0,14}\text{O}_3$	4.2129 г	0,3346 г
$\text{Al}_{1,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_3$	4,077 г	0,478 г

До прокаливания образцы имели серо-зелёный цвет, а после приобрели розовый цвет, оттенок которого зависел от концентрации Cr.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре STOE ($\text{CuK}\alpha_1$ -излучение в диапазоне углов 2θ от 5° до 80°) с координатным детектором и ДРОН-3М($\text{CuK}\alpha_1$ -излучение в диапазоне углов 2θ от 5° до 80°).

Обработку результатов проводили с использованием программ WinXpoW и Powder2.

Уточнение параметров решетки проводили методом наименьших квадратов (Powder2).

Параметры элементарной ячейки приведены ниже.

Обсуждение результатов

Данные РФА показали, что получены однофазные образцы (Приложение). Небольшой широкий пик на всех рентгенограммах при $2\theta=23^\circ$, по-видимому, не относится к испытуемым образцам, так как его положение не зависит от состава образца. Используемый нами способ синтеза указанного твердого раствора вполне пригоден для получения тонкодисперсного $(Al,Cr)_2O_3$. Таким образом, искомый твердый раствор является однофазным, по крайней мере, до 10% содержания Cr_2O_3 . Цвет образцов менялся с изменением концентрации оксидов хрома и алюминия. Он находился в полном соответствии с литературными данными о рубине $Al_{2-x}Cr_xO_3$.

Разбито: одна пробирка один фарфоровый тигель.

Сдано: два грамма хромоаммонийных квасцов.

Выводы

1. Были получены четыре образца порошков рубина теоретического состава 2%, 5%, 7%, 10% содержания оксида хрома соответственно.

2. Полученные образцы были исследованы методом рентгенофазового анализа.

Данные о параметрах кристаллической решетки следующие

1) 10% Cr_2O_3

$a=4,7753(5)$, $c=13,022(2)$, $F(10)=37,9$

$M(10)=126,3$ объём элементарной ячейки 257,17(6)

2) 7% Cr_2O_3

$a=4,7649(5)$, $c=13,010$, $F(9)=85,7$

$M(9)=215,1$ объём элементарной ячейки 256,1(7)

3) 5% Cr_2O_3

$a=4,7606(5)$, $c=12,996(4)$, $F(8)=86,3$,

$M(8)=231,4$, объём элементарной ячейки 255,08(7)

4) 2% Cr_2O_3

$a=4,7565(3)$, $c=12,9850(9)$, $F(9)=86,1$,

$M(9)=352,8$, объём элементарной ячейки 254,41(3)

3. Можно сделать вывод о существовании твердых растворов $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ с содержанием Cr до 10%.

Список литературы

- 1). Вест. Химия твердого тела (под ред. Ю.Д.Третьякова).
- 2). Дементьев А.В. Лазерная техника. М. 1988, стр.134.
- 3). Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник. Л., 1985, вып. 1, ч. 1.
- 4). Практикум по неорганической химии: Учеб. пособие / Под ред. В.П.Зломанова. -М.: Изд-во МГУ, 1994.
- 5). Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н.: Учеб. Пособие для вузов. - 3-е изд. Доп. И перераб. - М.: МИСИС, 1994.
- 6). Уэллс А. Структурная неорганическая химия. «Мир», 1987.
- 7). Елисеев А.А. Синтез и исследование твердых растворов на основе Al_2O_3 - Cr_2O_3 ФНМ 1997, (курсовая работа).

Приложение

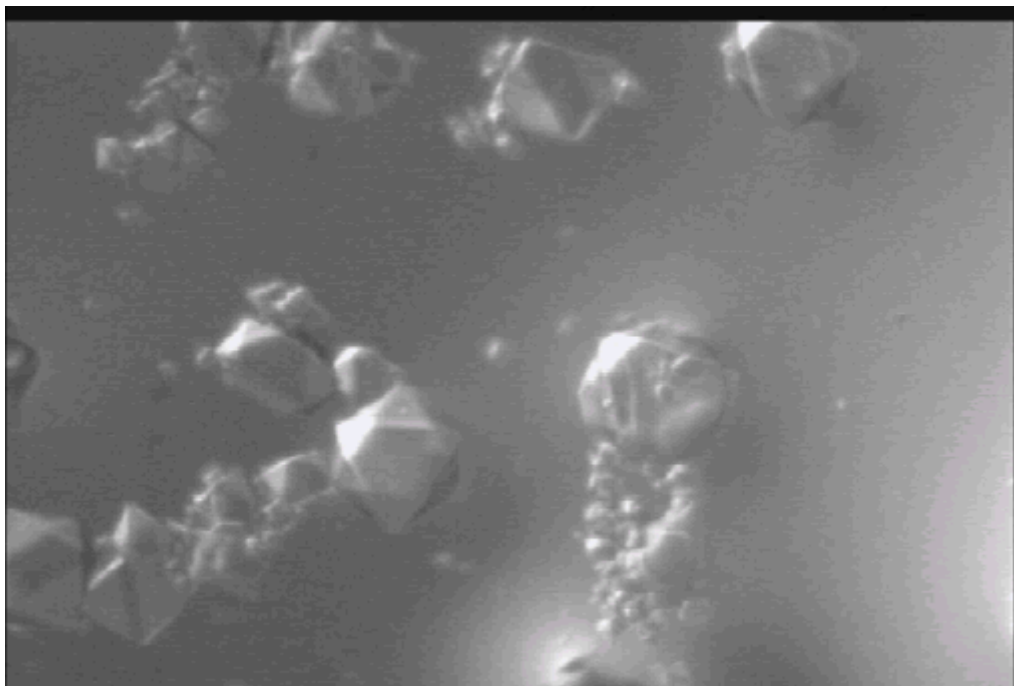


Рис.1 Кристаллы хромоаммонийных квасцов

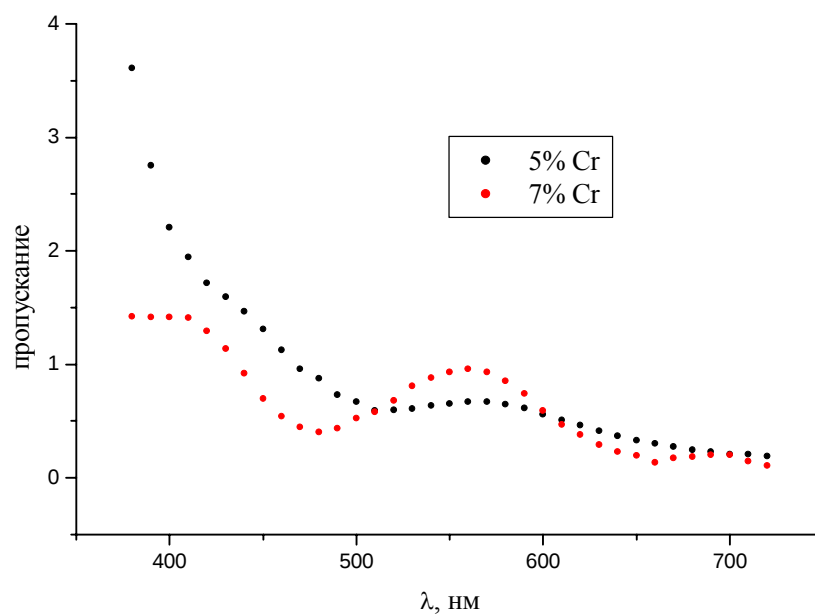


Рис.2 Спектр пропускания в видимом диапазоне

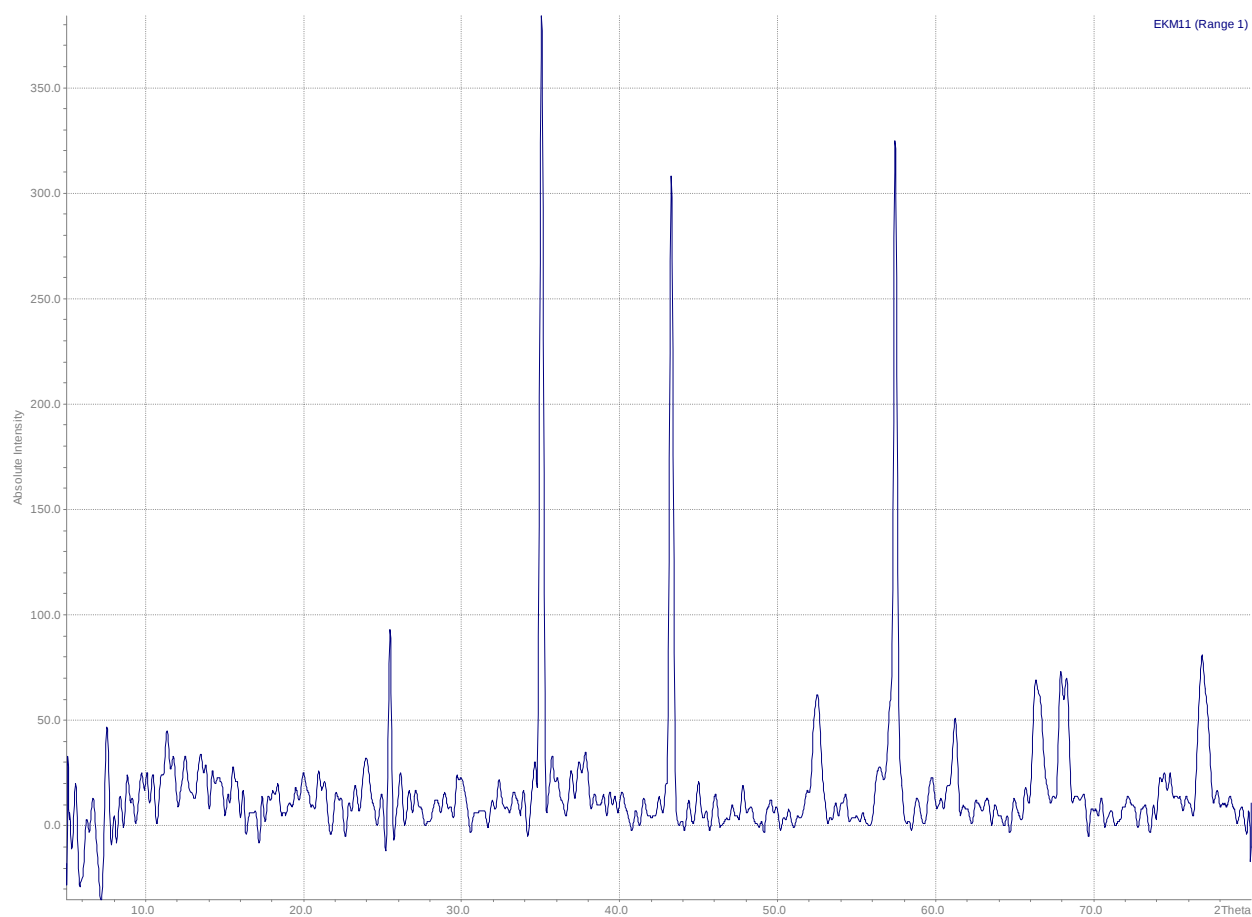


Рис.3 РФА рубина с $\omega\%(\text{Cr}) = 7\%$ (на ДРОН-3М)

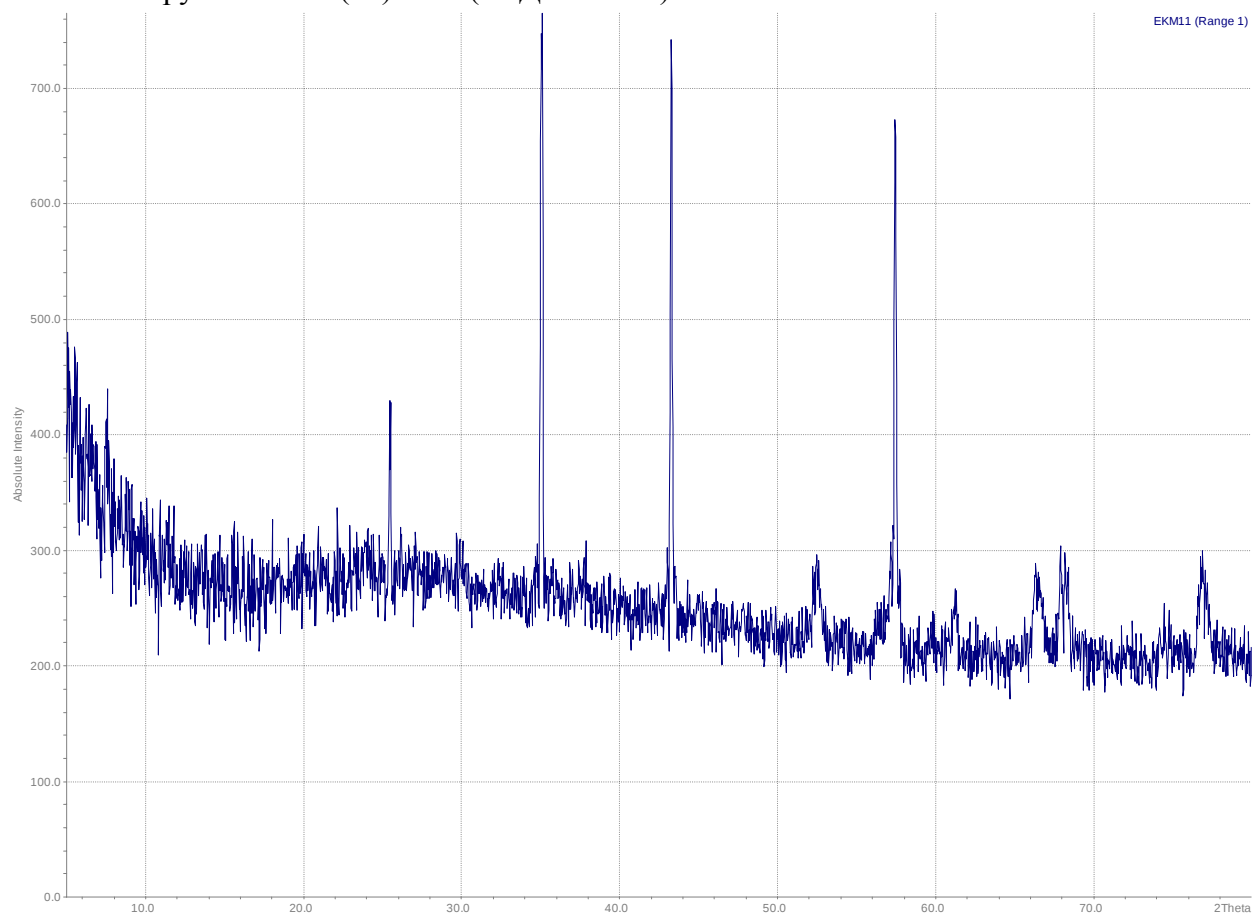


Рис.4 РФА рубина с
 $\omega\%(\text{Cr}) = 7\%$ (на STOE)

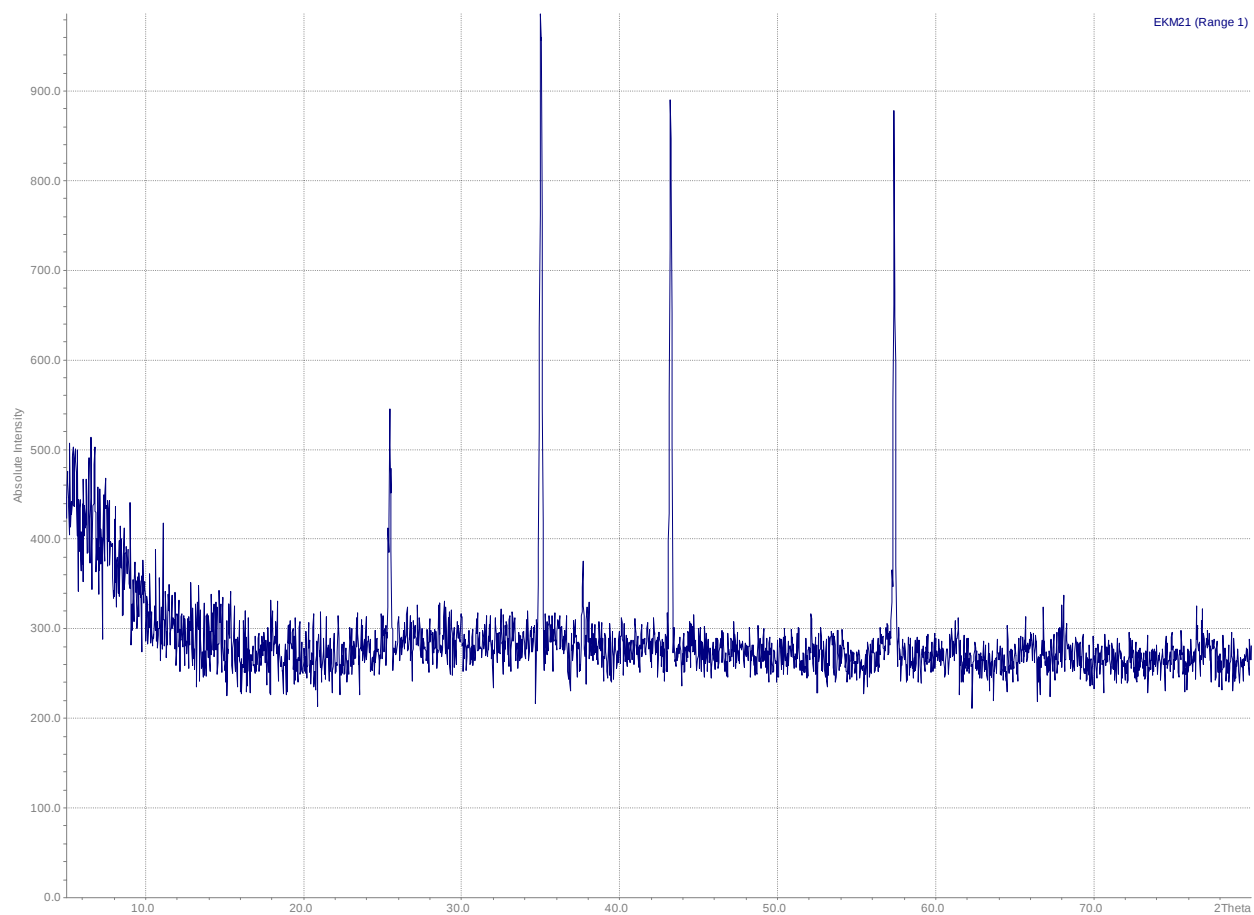


Рис.5 РФА рубина $\text{с}\omega(\text{Cr})=10\%$ (на STOE)

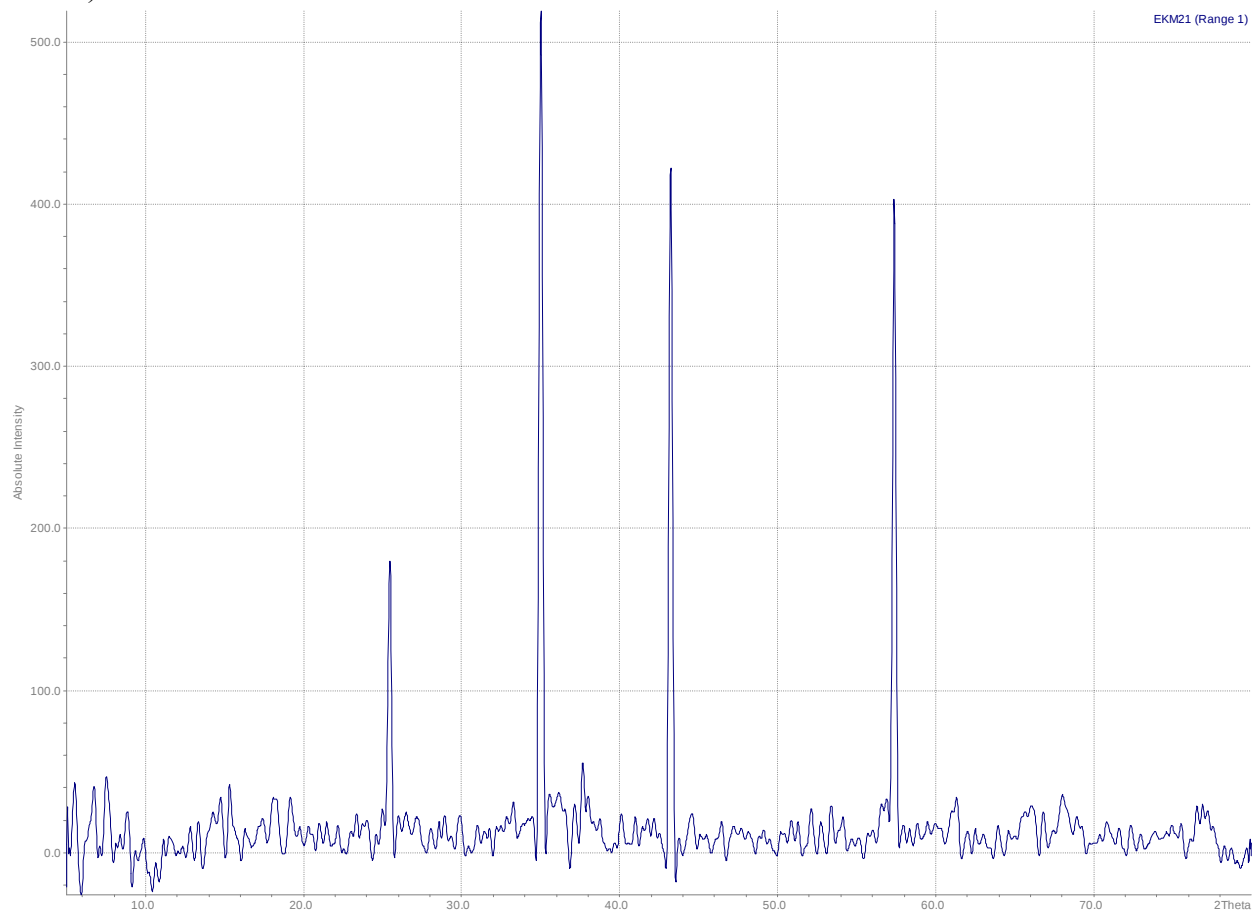


Рис.6 РФА рубина $\text{с}\omega(\text{Cr})=10\%$ (на ДРОН-3М)

