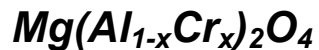


Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

Факультет наук о материалах

ОТЧЁТ ПО ДЕСЯТИНЕДЕЛЬНОМУ ПРАКТИКУМУ

СИНТЕЗ ШПИНЕЛИ



*студентов 1-го курса
Волыхова Андрея,
Дирина Дмитрия*

*Научные руководители:
Коренев Ю.М.,
Баранов А.И.*

Москва
2002

Оглавление

ОГЛАВЛЕНИЕ.....	2
1. ВВЕДЕНИЕ.....	2
2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	2
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	4
3.1. Синтез с использованием двойных солей.....	4
3.1.1. Получение магниев-аммонийного шенита.....	4
3.1.2. Расчёты для $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4
3.1.3. Получение алюмоаммонийных квасцов.....	5
3.1.4. Расчёты для $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	5
3.1.5. Получение хромоаммонийных квасцов.....	5
3.1.6. Расчёты для $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	6
3.1.7. Отжиг смеси двойных солей.....	6
3.1.8. Расчёты.....	6
3.2. Синтез путём совместного осаждения.....	7
3.2.1. Расчёты.....	8
4. РЕЗУЛЬТАТЫ.....	8
5. ВЫВОДЫ.....	9
6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	9
7. ПРИЛОЖЕНИЕ. ДАННЫЕ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА.....	10

1. Введение

Многие природные минералы издавна известны как драгоценные и полудрагоценные камни. Как правило, с химической точки зрения они представляют собой смешанные оксиды. Известно, что их окраска зависит от соотношения компонентов.

Задачей нашей работы являлось исследование системы MgAl_2O_4 – MgCr_2O_4 , в частности окраски различных образцов, различавшихся по составу. Природный полудрагоценный камень такого состава называют благородной шпинелью. Известно, что её часто путают с рубином. Самая известная ошибка такого рода связана с большим камнем в короне английской королевы. Не так давно стало известно, что это не огромный рубин, а крупная шпинель.

Также нашей целью являлось сравнение образцов, полученных различными методами: прокаливанием двойных аммонийных сульфатов и совместным осаждением карбонатов.

2. Обзор литературы

Природный минерал шпинель, представляющий собой смешанный оксид магния и алюминия, имеет структуру, которую по названию минерала называют структурой шпинели. Она представляет собой кубическую плотную упаковку анионов O^{2-} , в октаэдрических и тетраэдрических пустотах которой размещены катионы Mg^{2+} и Al^{3+} .

Состав элементарной ячейки шпинели описывается формулой $\text{Mg}_8\text{Al}_{16}\text{O}_{32}$. На 32 иона кислорода при кубической плотной упаковке приходится 64 тетраэдрические и 32 октаэдрические пустоты, но в пространственной группе шпинели существуют эквивалентные позиции только для 8 ионов Mg^{2+} с тетраэдрической координацией (тетраэдры MgO_4) и 16 ионов Al^{3+} с октаэдрической координацией (октаэдры AlO_6). При этом анион O^{2-} имеет тетраэдрическую координацию (неправильный тетраэдр OMgAl_3). Эта структура встречается и у других оксидов, например FeCr_2O_4 , ZnAl_2O_4 , Co_3O_4 (или $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2\text{O}_4$), TiZn_2O_4 , SnCo_2O_4 , Na_2MoO_4 , Ag_2MoO_4 , а также у имеющих так называемую обратную структуру шпинели (в которой половина катионов одного типа занимает тетраэдрические пустоты, а другая половина, как и катионы другого типа – октаэдрические) MgFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , Fe_3O_4 (или $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$). При этом радиусы катионов с тетраэдрической координацией могут меняться от 0,41 ангстрема для Mo^{6+} до 0,64 для Fe^{3+} , а с октаэдрической – от 0,53 для Al^{3+} до 1,15 для Ag^+ .

Важно подчеркнуть, что ни одно из этих соединений не является солью: например, для шпинели неверно наименование «алюминат магния», так как в структуре нет изолированного аниона AlO_2^- , и оба катиона выступают в роли комплексообразователей. С другой стороны, шпинель не является и смесью оксидов, ибо имеет структуру, отличную от оксидов магния и алюминия, и представляет собой однофазную систему.

Для нас представляет интерес также имеющий структуру шпинели MgCr_2O_4 . Он весьма близок к MgAl_2O_4 по причине одинакового заряда и сходного радиуса катионов Al^{3+} и Cr^{3+} (0,53 и 0,61 ангстрема соответственно). Поэтому эти два соединения могут образовывать твёрдые растворы в любых соотношениях, замещая друг друга в подрешётке трёхзарядных катионов.

Фазовую диаграмму рассматриваемой системы, как и диаграмму тройной системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, в литературе обнаружить не удалось. Получены лишь данные о диаграммах бинарных подсистем вышеуказанной тройной системы.

Для системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ характерно расслаивание в интервале 20-80 молярных процентов Cr_2O_3 и при температуре до 1200°C . Оба оксида в наиболее стабильной при низкой температуре модификации имеют структуру корунда. Твёрдый раствор на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и называют рубином.

Система $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ выглядит наиболее изученной из перечисленных. В ней образуется одно промежуточное соединение, а именно интересующая нас шпинель MgAl_2O_4 . Растворимость шпинели в MgO практически отсутствует, как и MgO в шпинели из-за различия в структурах (оксид магния имеет структуру поваренной соли). При этом некоторая растворимость Al_2O_3 в шпинели, а также шпинели в Al_2O_3 присутствует (видимо, это вызвано частичным переходом оксида алюминия в γ -модификацию). При этом растворимость оксида алюминия в шпинели резко возрастает выше 1000°C .

В системе $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ есть данные о растворимости оксидов друг в друге порядка нескольких процентов. Данных об области гомогенности шпинели MgCr_2O_4 (называемой здесь магнезиохромитом) нет, зато есть

данные об образовании второго соединения – MgCrO_4 . При этом меняется степень окисления хрома, то есть хром окисляется на воздухе до шестивалентного состояния.

Из этих данных возникает вопрос о том, как влияет введение магния на существование области распада в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

3. Экспериментальная часть

Все вещества данной системы представляют собой смешанные оксиды. Поэтому важной задачей является получение гомогенной смеси оксидов, которая при прокаливании даёт соединение необходимого состава. Использовались два пути гомогенизации: прокаливание смеси двойных аммонийных сульфатов всех требуемых металлов и осаждение из смеси сульфатов основных карбонатов с последующим прокаливанием осадка.

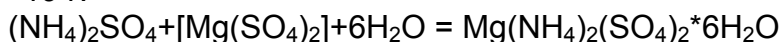
3.1. Синтез с использованием двойных солей

3.1.1. Получение магниево-аммонийного шенита

Двойные сульфаты состава $\text{A}^{\text{I}}_2\text{B}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ носят название шенитов. В рассматриваемом синтезе использовался состава $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Он выпадал в виде осадка из смеси горячих насыщенных растворов сульфатов аммония и магния при охлаждении. В дальнейшем осадок фильтровался на воронке Бюхнера.

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

Растворимость сульфата аммония при 80°C составляет 47,5 г на 100 г раствора, сульфата магния – 37,1 г. Растворимость шенита при 25°C – 19 г.



Пусть $m(\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 1,00$ г.

$$n((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = x$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 132x$$

$$m(\text{H}_2\text{O в } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 132x \cdot 52,5/47,5 = 145,9x$$

$$m(\text{MgSO}_4) = 120,3x$$

$$m(\text{H}_2\text{O в } \text{MgSO}_4) = 120,3x \cdot 62,9/37,1 = 207,2x$$

$$m(\text{H}_2\text{O в } \text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 1,00 \cdot 108/360,3 = 0,30$$

$$m(\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \text{ в } \text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 1,00 - 0,30 = 0,70$$

$$m(\text{H}_2\text{O в растворе}) = 353,1x - 0,30$$

$$m(\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2) = 252,3x$$

$$m(\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \text{ в растворе}) = 252,3x - 0,70$$

$$(252,3x - 0,70) / (353,1x - 0,30) = 0,19 / 0,81$$

$$252,3x - 0,70 = 82,8x - 0,07$$

$$170,5x = 0,63$$

$$x = 0,00370 \text{ моль}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 132x = 0,49 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{O в } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 145,9x = 0,53 \text{ г}$$

$$m(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 246,3x = 0,91 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{O в } \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 81,2x = 0,30 \text{ г}$$

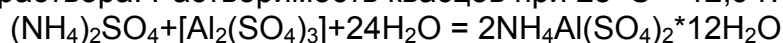
Выход по уравнению реакции при полученных количествах веществ (например, по сульфату аммония) составляет $360,3x = 1,32$ г. Следовательно, данная методика предполагает выход не более 76% от теоретического. Потери вызваны значительной растворимостью шенита в воде.

3.1.3. Получение алюмоаммонийных квасцов

Двойные сульфаты состава $A^I B^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (или $A_2SO_4 \cdot B_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$) называют квасцами. В синтезе были использованы алюмоаммонийные и хромоаммонийные квасцы. Получение первых аналогично вышеописанному получению магниевом-аммонийного шенита, т. е. также сливались горячие растворы сульфатов.

3.1.4. Расчёты для $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

Растворимость сульфата алюминия при $80^\circ C$ составляет 37,1 г на 100 г раствора. Растворимость квасцов при $25^\circ C$ – 12,9 г.



Пусть $m(NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O) = 1,00$ г.

$$n((NH_4)_2SO_4) = x$$

$$m((NH_4)_2SO_4) = 132x$$

$$m(H_2O \text{ в } (NH_4)_2SO_4) = 132x \cdot 52,5/47,5 = 145,9x$$

$$m(Al_2(SO_4)_3) = 342x$$

$$m(H_2O \text{ в } Al_2(SO_4)_3) = 342x \cdot 62,9/37,1 = 579,8x$$

$$m(H_2O \text{ в } NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O) = 1,00 \cdot 216/453 = 0,48$$

$$m(NH_4Al(SO_4)_2 \text{ в } NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O) = 1,00 - 0,48 = 0,52$$

$$m(H_2O \text{ в растворе}) = 725,7x - 0,48$$

$$m(NH_4Al(SO_4)_2) = 474x$$

$$m(NH_4Al(SO_4)_2 \text{ в растворе}) = 474x - 0,52$$

$$(474x - 0,52) / (725,7x - 0,48) = 0,129 / 0,871$$

$$474x - 0,52 = 107,5x - 0,071$$

$$366,5x = 0,449$$

$$x = 0,00123 \text{ моль}$$

$$m((NH_4)_2SO_4) = 132x = 0,16 \text{ г}$$

$$m(H_2O \text{ в } (NH_4)_2SO_4) = 145,9x = 0,18 \text{ г}$$

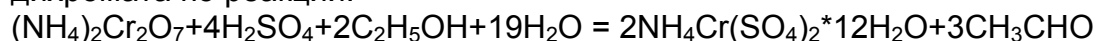
$$m(Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O) = 666x = 0,81 \text{ г}$$

$$m(H_2O \text{ в } Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O) = 255,8x = 0,32 \text{ г}$$

Выход по уравнению реакции при полученных количествах веществ (например, по сульфату аммония) составляет $906x = 1,11$ г. Следовательно, данная методика предполагает выход не более 90% от теоретического.

3.1.5. Получение хромоаммонийных квасцов

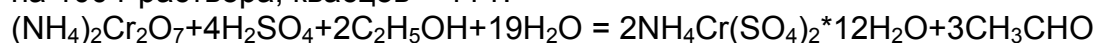
Для получения хромоаммонийных квасцов использовался более сложный метод. К дихромату аммония приливалась серная кислота, затем по каплям добавлялся этиловый спирт. Смена окраски с оранжевой на сине-фиолетовую свидетельствовала о восстановлении дихромата по реакции:



Спирт приливался до тех пор, пока очередная капля не переставала вызывать нагрев раствора и не переставал ощущаться запах уксусной кислоты (образовавшейся далее из альдегида). Температура всё время не должна была превышать 40°C, чтобы не образовался сульфатный комплекс хрома, поэтому спирт приливался очень медленно при постоянном контроле температуры.

3.1.6. Расчёты для $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Растворимость дихромата алюминия при 25°C составляет 20,6 г на 100 г раствора, квасцов – 11 г.



Пусть $m(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 1,00$ г.

$$n((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = x$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 252x$$

$$m(\text{H}_2\text{O в } (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 252x \cdot 79,4/20,6 = 971x$$

$$m(\text{H}_2\text{O в } \text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 1,00 \cdot 216/478 = 0,45$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \text{ в } \text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 1,00 - 0,45 = 0,55$$

$$m(\text{H}_2\text{O из реакции}) = 90x$$

$$m(\text{H}_2\text{O в растворе}) = 1061x - 0,45$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2) = 524x$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \text{ в растворе}) = 524x - 0,55$$

$$(524x - 0,55) / (1061x - 0,45) = 0,129 / 0,871$$

$$524x - 0,55 = 157,1x - 0,07$$

$$366,9x = 0,48$$

$$x = 0,00131 \text{ моль}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 252x = 0,33 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{O в } (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 971x = 1,27 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 392x = 0,51 \text{ г}$$

$$v(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,51/1,84 = 0,277 \text{ мл}$$

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 138x = 0,18 \text{ г}$$

Выход по уравнению реакции при полученных количествах веществ по дихромату аммония составляет $956x = 1,26$ г. Следовательно, данная методика предполагает выход не более 80% от теоретического.

3.1.7. Отжиг смеси двойных солей

Далее смесь трёх солей, взятых в рассчитанной пропорции, подвергалась прокаливанию на горелке Бунзена в фарфоровом тигле. Гомогенизация смеси происходила при плавлении всех солей в кристаллизационной воде. После завершения испарения воды двойные соли разлагались с выделением NH_3 , SO_2 и O_2 , поэтому прокалывание производилось в вытяжном шкафу. Прокалывание завершалось после окончания выделения газов. Полученная смесь оксидов перетиралась в ступке и прокаливалась в печи 2 часа при 900°C для кристаллизации с образованием шпинельной структуры. Затем производился рентгенофазовый анализ, при необходимости для хорошей кристаллизации обжиг продолжался при 1200°C в течение 3-5 ч.

3.1.8. Расчёты



$$\begin{aligned}
&= \text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4 + 32\text{H}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 + 6\text{SO}_2 + 3\text{O}_2 \\
&\quad m(\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4) = 1 \text{ г} \\
&\quad M(\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4) = 142,3 + 50x \text{ г/моль} \\
&\quad n(\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4) = 1/(142,3 + 50x) \text{ моль} \\
&\quad M(\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 360,3 \text{ г/моль} \\
&\quad n(\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = n(\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4) = 1/(142,3 + 50x) \text{ моль} \\
&\quad m(\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 7,206/(2,846 + x) \text{ г} \\
&\quad M(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 453 \text{ г/моль} \\
&\quad n(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = (2-2x) \cdot n(\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4) = \\
&= (2-2x)/(142,3 + 50x) \text{ моль} \\
&\quad m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 18,12 \cdot (1-x)/(2,846 + x) \text{ г} \\
&\quad M(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 478 \text{ г/моль} \\
&\quad n(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 2x \cdot n(\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4) = 2x/(142,3 + 50x) \text{ моль} \\
&\quad m(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 19,12x/(2,846 + x) \text{ г}
\end{aligned}$$

Расчёт по выведенным здесь формулам даёт для наших веществ следующие величины:

x	0,00	0,30	0,50	0,77	1,00
$m(\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}), \text{ г}$	2,53	2,29	2,15	1,99	1,87
$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}), \text{ г}$	6,37	4,03	2,70	1,15	0,00
$m(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}), \text{ г}$	0,00	1,82	2,86	4,07	4,97

Необходимы следующие суммарные количества промежуточных веществ:

$$\begin{aligned}
m(\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) &= 10,83 \text{ г} \\
m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) &= 14,25 \text{ г} \\
m(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) &= 13,72 \text{ г}
\end{aligned}$$

3.2. Синтез путём совместного осаждения

Для этого метода вначале готовилась смесь сухих солей: сульфатов алюминия, магния и хрома в рассчитанных количествах, а также соды (гидрокарбоната натрия) в небольшом избытке по сравнению с теоретическим расчётом для более полного осаждения. Смесь растиралась в ступке и небольшими порциями высыпалась в большой стакан с горячей водой, стоявший на магнитной мешалке. При этом происходило разложение гидрокарбоната с образованием карбоната и выделением углекислого газа. Образовывался осадок, состоявший из основных карбонатов нужных нам металлов (связывание гидроксид-анионов происходило вследствие гидролиза).

Стакан оставлялся на некоторое время (не менее часа), пока происходило полное осаждение, затем раствор проверялся на наличие в растворе сульфат- и карбонат-анионов путём добавления к слитому в пробирку раствору нитрата бария, дающего белый осадок с обоими анионами. Если осадок в пробирке появлялся, прозрачный раствор сливался из стакана, и стакан доливался доверху дистиллированной водой. Далее снова ожидали полного осаждения, и т. д. Когда осадок сульфата и (или) карбоната бария в пробирках переставал выпадать, осадок из стакана для полного отделения жидкости закладывался в центрифугу. После центрифугирования осадок перекладывался в фарфоровый тигель и прокаливался сначала на горелке Бунзена, затем в печах аналогично описанным выше смесям двойных солей.

3.2.1. Расчёты

$$\begin{aligned}
 & \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + (1-x)\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} + x \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} = \\
 & = \text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4 + 25\text{H}_2\text{O} + 4[\text{SO}_3] \\
 & m(\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4) = 1 \text{ г} \\
 & M(\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4) = 142,3 + 50x \text{ г/моль} \\
 & n(\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4) = 1/(142,3 + 50x) \text{ моль} \\
 & M(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 246,3 \text{ г/моль} \\
 & n(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = n(\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4) = 1/(142,3 + 50x) \text{ моль} \\
 & m(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 4,926/(2,846 + x) \text{ г} \\
 & M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}) = 666 \text{ г/моль} \\
 & n(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}) = (1-x) \cdot n(\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4) = \\
 & = (1-2x) / (142,3 + 50x) \text{ моль} \\
 & m(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}) = 13,32 \cdot (1-x)/(2,846 + x) \text{ г} \\
 & M(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}) = 500 \text{ г/моль} \\
 & n(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}) = x \cdot n(\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4) = x/(142,3 + 50x) \text{ моль} \\
 & m(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}) = 10x/(2,846 + x) \text{ г} \\
 & M(\text{NaHCO}_3) = 84 \text{ г/моль} \\
 & n(\text{NaHCO}_3) = 8n(\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4) = 8/(142,3 + 50x) \text{ моль} \\
 & m(\text{NaHCO}_3) = 13,44/(2,846 + x) \text{ г}
 \end{aligned}$$

Расчёт по выведенным здесь формулам даёт для наших веществ следующие величины:

x	0,50	1,00
m(MgSO ₄ ·7H ₂ O), г	1,47	1,29
m(Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O), г	1,99	0,00
m(Cr ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O), г	1,49	2,60
m(NaHCO ₃), г	4,02	3,49

4. Результаты

Мы получили 7 образцов $\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$, 5 из которых – прокаливанием двойных солей ($x=0$; 0,3; 0,5; 0,77; 1), 2 – совместным осаждением ($x=0,5$; 1). Полученные первым способом образцы (кроме $x=0$) после прокаливания на горелке и в печи при 900°C имели зеленоватую окраску, по-видимому, обусловленную оксидом хрома (III). Отсюда можно сделать вывод, что для образования структуры шпинели нужна более высокая температура. И действительно, после прокаливания при 1200°C образцы меняли окраску. Образец с $x=0,3$ приобрёл розовую окраску, с увеличением содержания хрома она менялась до коричневой с зеленоватым оттенком. Изменения в структуре можно проследить при помощи РФА. Его данные доказывают гомогенность образцов.

Полученные во втором способе осадки были голубого цвета. После прокаливания на горелке цвет изменился до почти чёрного с зеленоватым оттенком. После печи на 900°C окраска изменилась на зелёную и почти не менялась при более высокой температуре. Можно предположить, что оксид хрома оказался в смеси в избытке, т. е. при осаждении либо катионы магния, либо катионы алюминия частично остались в растворе.

5. Выводы

1. Синтезированы 7 образцов $\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$, 5 из которых – прокаливанием двойных солей ($x=0$; 0,3; 0,5; 0,77; 1), 2 – совместным осаждением ($x=0,5$; 1).

2. Доказано отсутствие области распада в данной системе.

3. Для данной системы доказано преимущество первого способа получения образцов над вторым.

4. Для образцов, полученных первым способом, прослежена зависимость окраски от состава.

Пожелания:

1. Исследовать зависимость окраски от состава при содержании MgCr_2O_4 в диапазоне 0-30%. Это интересно по той причине, что для близкой к данной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ (гексагональный рубин) известно, что лучшие образцы (с наиболее яркой и чистой окраской) получают при содержании оксида хрома 7-8 молярных процентов.

2. Усовершенствовать методику совместного осаждения, чтобы получать хорошие образцы обоими методами.

5.2. Разбито:

1 ртутный термометр

5.3. Сдано:

$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 12,5 г

$(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – 4,1 г

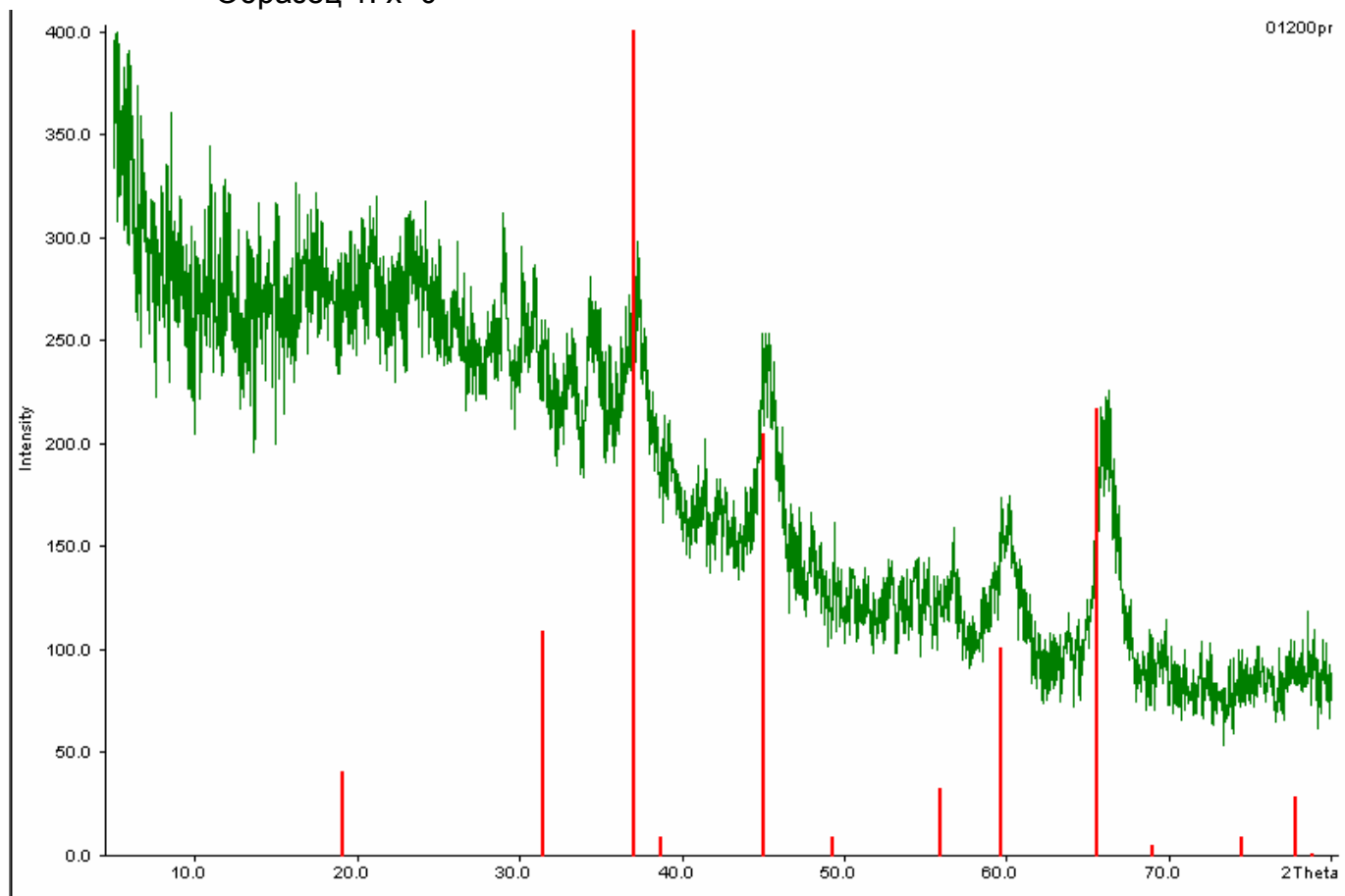
6. Список литературы

1. Практикум по неорганической химии: Учеб. пособие (под ред. В.П. Зломанова). М.: Изд-во МГУ, 1994.
2. Третьяков Ю.Д. и др. Неорганическая химия: Химия элементов. М.: Химия, 2001
3. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Л.: Наука, 1985, вып. 1, ч. 1.
4. Справочник по растворимости. М.-Л.: изд-во АН СССР, 1962, т.1 (книга 1 и 2)
5. Справочник химика. М.-Л.: Химия, 1965, т. 1-3
6. Турова Н.Я. Неорганическая химия в таблицах. М.: ЧеРо, 2002
7. Дунаев А., Коростелёв Д. Отчёт по десятинедельному практикуму: Синтез шпинели $\text{Zn}(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$ (кубический рубин). М.: 2001

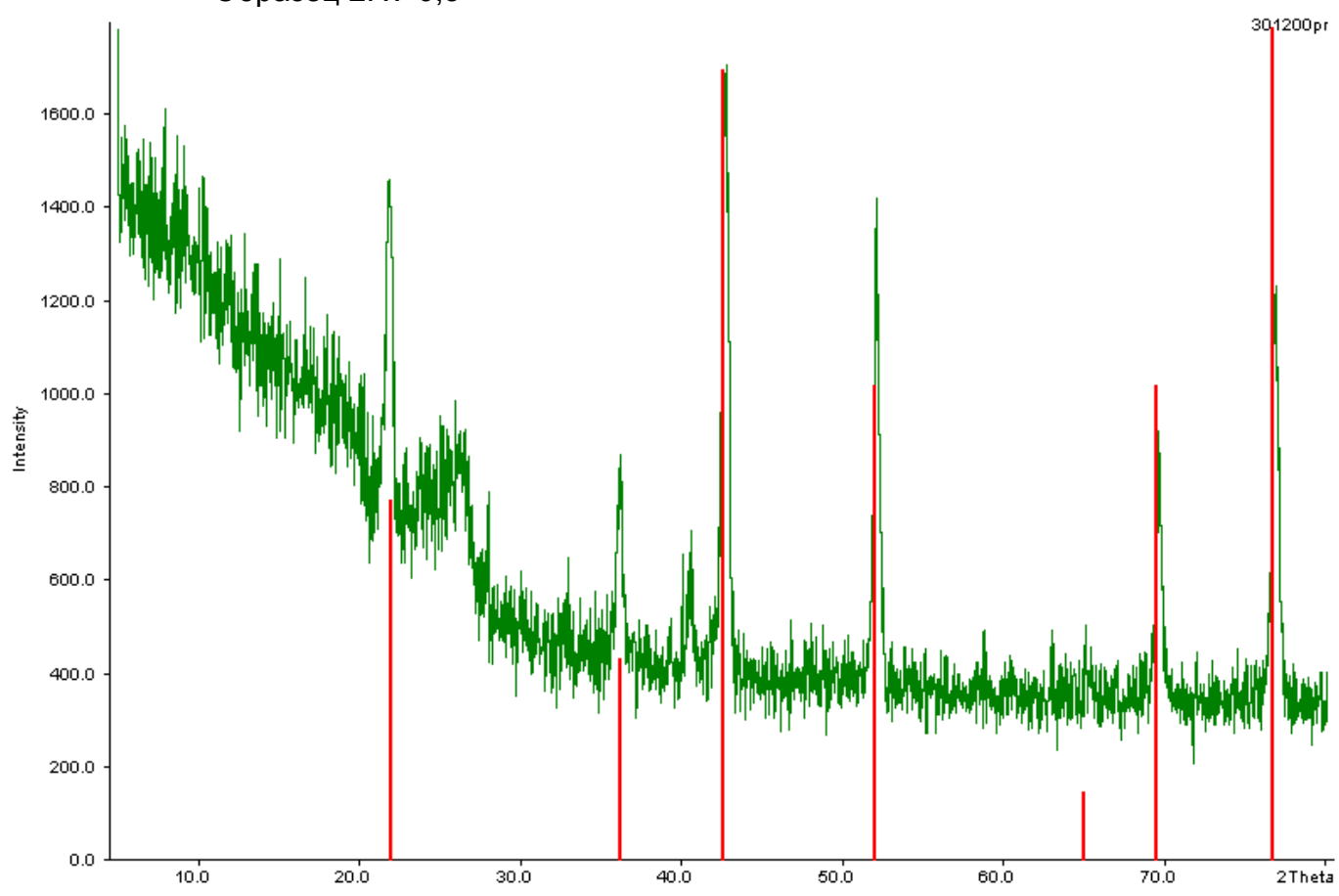
7. Приложение. Данные рентгенофазового анализа

Образцы, полученные из двойных солей

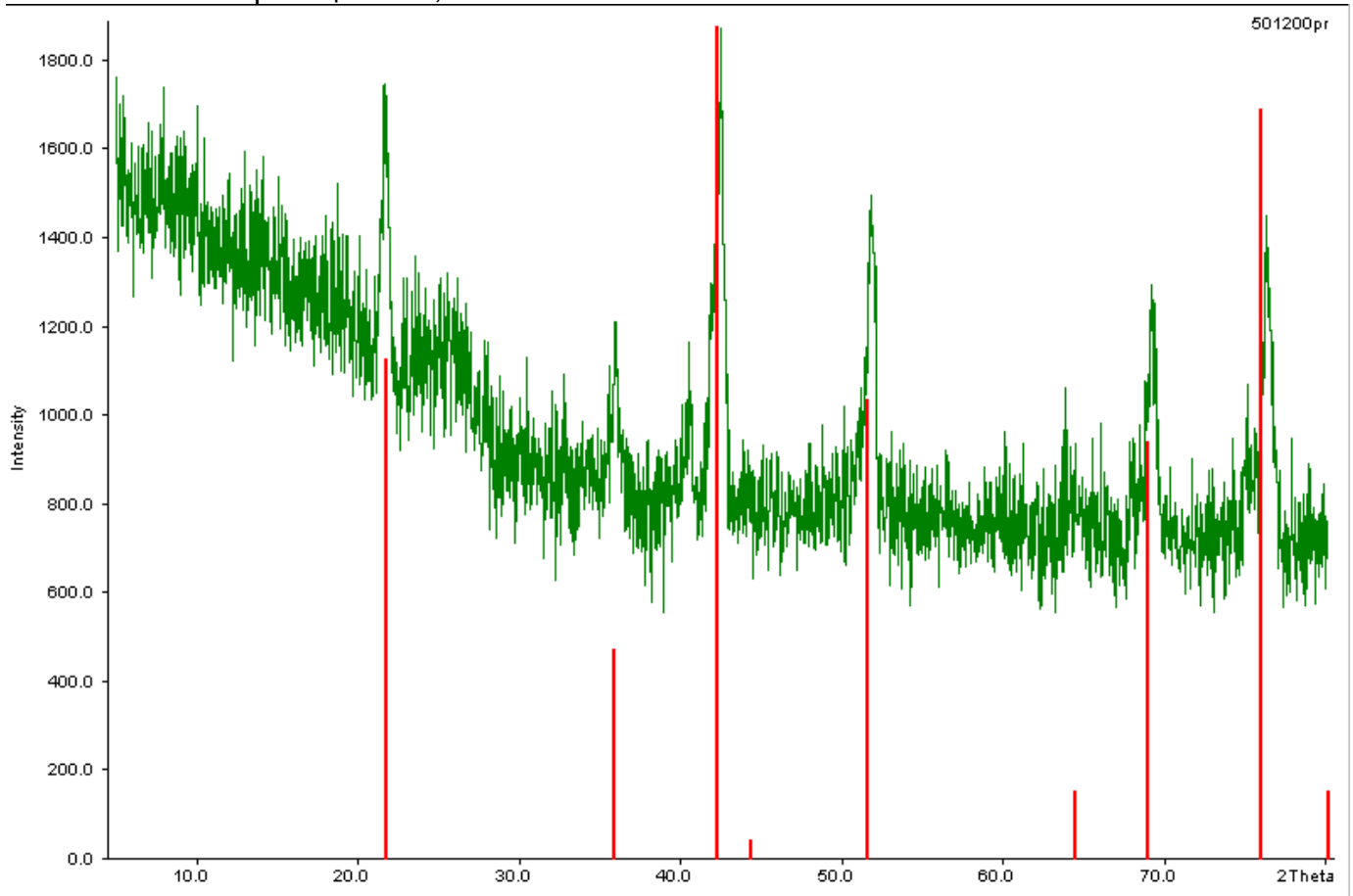
Образец 1. $x=0$



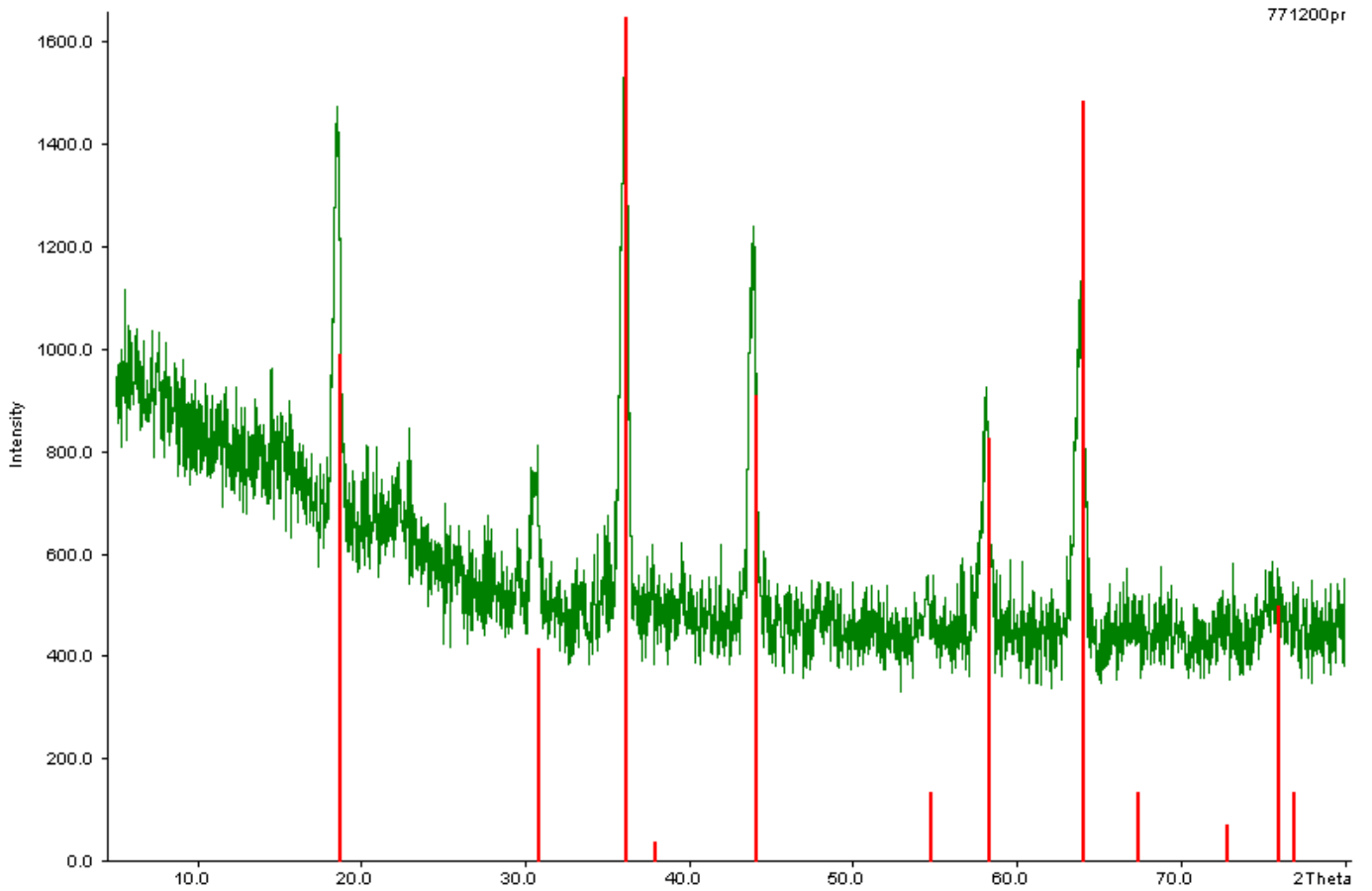
Пики для сравнения принадлежат MgAl_2O_4 . Возможно, причина плохой кристаллизации образца в том, что по причине недоразумения он не был отождествлен при 1200°C . Рентгенограмма не исключает наличия второй фазы, но не соответствующие шпинели пики не удалось идентифицировать как принадлежащие другому веществу (оксиду магния или алюминия).

Образец 2. $x=0,3$ 

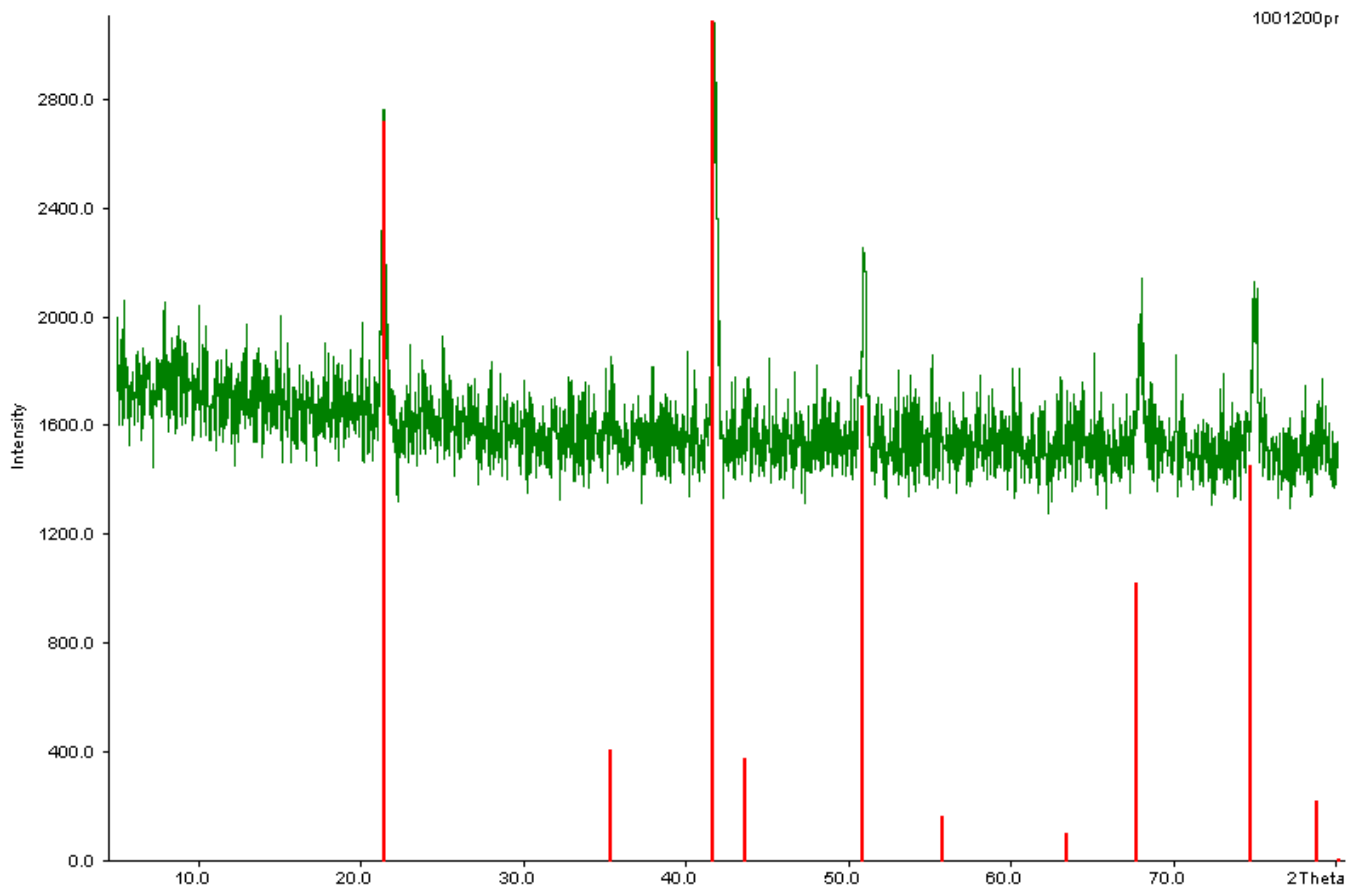
Пики для сравнения принадлежат $\text{MgAl}_{1,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_4$. Образец является однофазным. Два пика в районе углов $2\theta - 25^\circ$ (широкий) и 40° (узкий) встречаются практически на всех рентгенограммах и, скорее всего, вызваны особенностями используемого прибора, так как встречались у других экспериментаторов и в рентгенограммах с другими веществами.

Образец 3. $x=0,5$ 

Пики для сравнения принадлежат MgAlCrO_4 . Образец является однофазным (с учётом замечания выше).

Образец 4. $x=0,77$ 

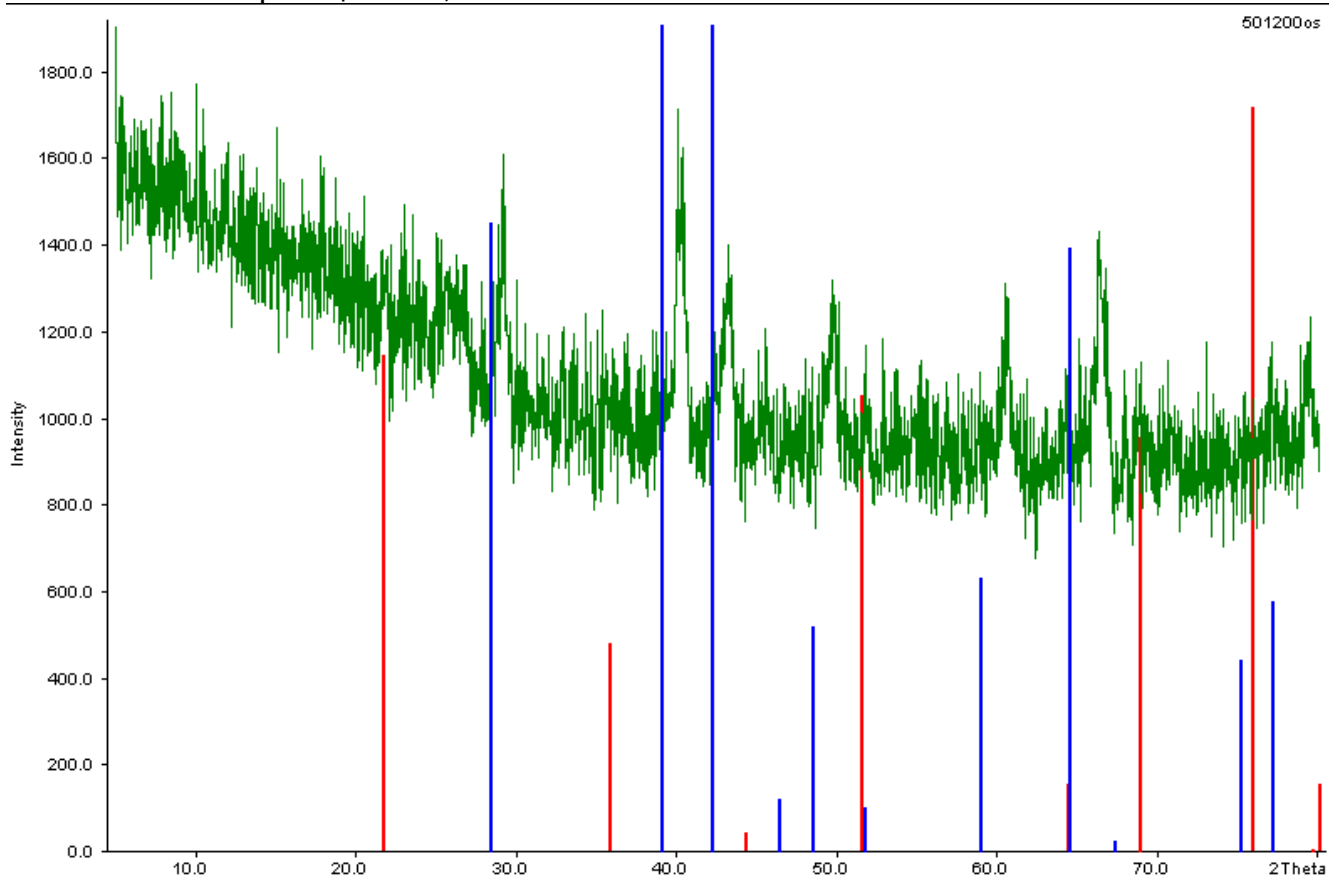
Пики для сравнения принадлежат MgAlCrO_4 . Образец является однофазным (с учётом замечания выше).

Образец 5. $x=1$ 

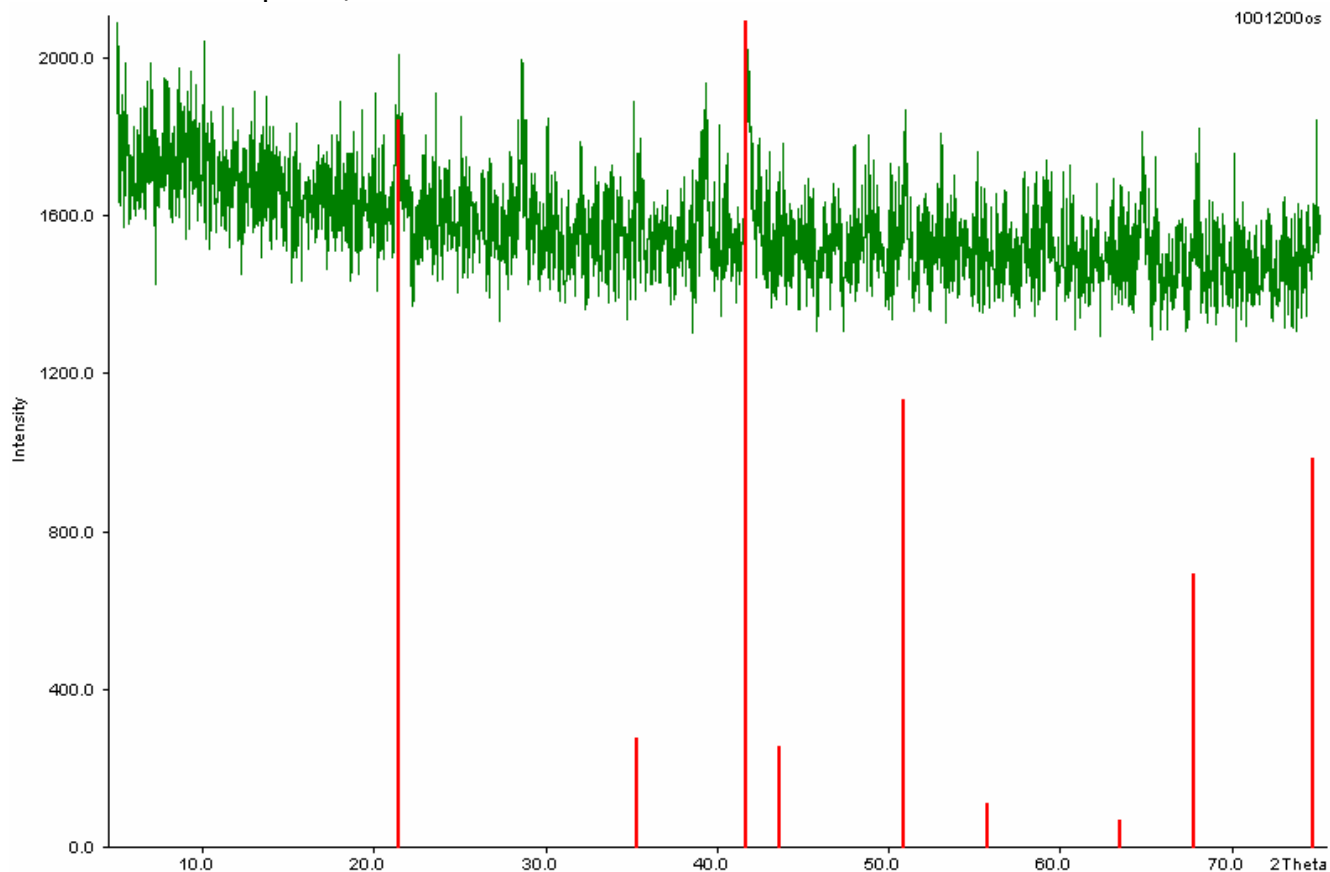
Пики для сравнения принадлежат MgCr_2O_4 . Образец является однофазным.

Образцы, полученные осаждением

Образец 6. $x=0,5$



Пики для сравнения принадлежат MgAlCrO_4 (красные) и Cr_2O_3 (синие). Образец, по-видимому, плохо закристаллизован, наличие в нём шпинели точно установить нельзя. При этом оксид хрома присутствует безусловно (правда, соответствующие ему пики смещены на 2° вправо). По-видимому, есть и вторая фаза, идентифицировать которую не удалось.

Образец 7. $x=1$ 

Пики для сравнения принадлежат MgCr_2O_4 . Образец плохо закристаллизован (возможно, из-за нарушения методики синтеза). По-видимому, фаза шпинели в нём присутствует. Возможно, второй фазой является оксид хрома.