

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

**ОТЧЕТ ПО ДЕСЯТИНЕДЕЛЬНОМУ ПРАКТИКУМУ**

**СИНТЕЗ ШПИНЕЛИ**



**(Кубический рубин)**

**Студенток 1-го курса  
Захаровой Елены,  
Литвиненко Ольги.**

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

**МОСКВА  
2002**

## Обзор литературы

Шпинели - группа минералов класса сложных окислов с общей формулой  $AB_2O_4$  или  $A(A,B)O_4$ , где А – Mg, Zn, Mn, Fe(2), Co, Ni; В – Al, Fe(3), Cr, Mn, Ti(4), V(3). Шпинели представляют собой системы твердых растворов с широко развитым изоморфизмом катионов А и В. В зависимости от преобладания катиона В различают алюмошпинели ( $ZnAl_2O_4$ ), хромошпинели ( $ZnCr_2O_4$ ) и другие. В пределах каждого изоморфного ряда смесимость минералов полная, а между членами различных рядов - ограниченная. В элементарной ячейке структуры шпинели 32 аниона кислорода образуют плотнейшую кубическую упаковку с 64 тетраэдрическими пустотами (катионами занято 8) и 32 октаэдрическими (катионами занято 16). По характеру распределения катионов в занятых тетраэдрических и октаэдрических позициях структуры выделяют нормальные, обращенные и промежуточные шпинели. Для всех шпинелей характерны высокая прочность, химическая и термическая устойчивость. Плотность, отражательная способность, твердость, параметры элементарной ячейки, магнитные и электрические свойства существенно зависят от характера распределения катионов и заметно колеблются в пределах каждой группы. Многие шпинели применяются при производстве керамики, огнеупоров, термоустойчивых красок, в лазерных установках.

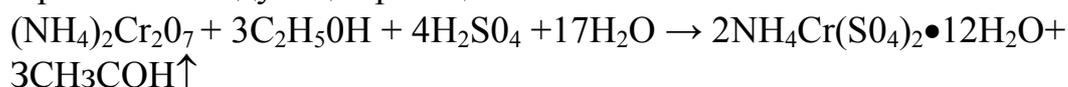
Нас интересовала нормальная шпинель состава  $Zn(Al,Cr)_2O_4$ , называемая кубическим рубином. Поскольку для нормальных шпинелей характерна плотнейшая кубическая упаковка, то мы ожидаем таковую и от наших образцов. Величина отклонения от кубической структуры зависит от температуры синтеза, а для шпинелей с промежуточным составом и от процентного содержания элементов в них. Задача нашего практикума состояла в определении этой зависимости.

## Получение исходных веществ.

### Получение хромоаммонийных квасцов

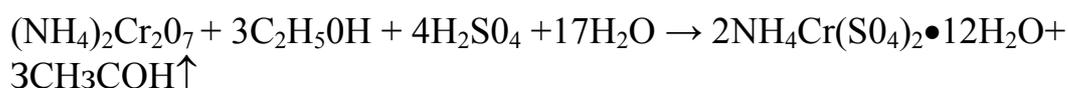
В качестве исходных веществ использовали дихромат аммония, этиловый спирт и серную кислоту (расчеты см. ниже). В стакан наливали 50 мл дистиллированной воды и растворяли рассчитанное количество дихромата аммония. К смеси добавляли концентрированную серную кислоту (в полуторном избытке по сравнению с 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



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

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

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

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

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

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

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

Конечного продукта требовалось 15г, поэтому взяли

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 4 \text{ г}$$

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 3 * (m((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) / M((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7)) * M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 2.1 \text{ г}$$

$$V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = m/\rho = 2.6 \text{ мл}$$

$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4 * (m((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) / M((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7)) * M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 6.2$  г, т. к.

условились брать в полуторном избытке, то

$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.5 * m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 9.3$  г

$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = m/\rho = 5.05$  мл

$(V_{\text{H}_2\text{O}} = 100 * m((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) / K_{\text{H}_2\text{O}}((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7)) = 15.4$  мл-

необходимое количество воды)

Практически получили 11.5 г хромоаммонийных квасцов.

$\eta = m_{\text{прак}}(2\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) / m_{\text{теор}}(2\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 0.77$

Практическая масса квасцов меньше теоретической вследствие неполной кристаллизации их из раствора, так как хромоаммонийные квасцы растворимы в воде. Выход составил 77%.

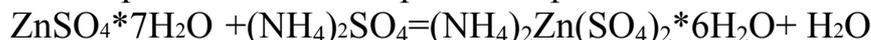
### ***Получение цинкаммонийного шенита***

В качестве исходных веществ использовали: раствор  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Предварительно мы получали  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  перекристаллизацией из раствора  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

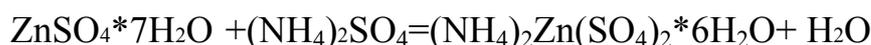
Затем кристаллогидрат сульфата цинка смешивали с раствором сульфата аммония. Для этого необходимо было получить растворы этих солей.

Выпавшие кристаллы отфильтровывали и сушили при комнатной температуре.

При смешивании протекала реакция:



### ***Расчеты***



$M((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 401$  г/моль

$V((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 30/401$  моль

$= v(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = v((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 0,075$  моль

$m(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 21,5$  г.

$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 9,9$  г.

Практический выход составил 25 г шенита, значит

$\eta = m_{\text{прак}}/m_{\text{теор}} = 25/30 = 0.83$  или 83 %

## Экспериментальная часть.

В нашей работе были синтезированы шесть образцов «кубического рубина» с различным содержанием Cr и Al.

Нами были выбраны 2 метода получения образцов: прокаливание кристаллогидратов солей цинка, алюминия и хрома с последующим спеканием полученных оксидов в высокотемпературной печи; осаждение гидроксидов алюминия, хрома и цинка из раствора кристаллогидратов солей цинка, алюминия и хрома и термическом разложении их до оксидов, так же с последующим спеканием.

Синтез по первому методу состоит из двух стадий :

- 1) Получение гомогенной смеси оксидов.
- 2) Высокотемпературный обжиг смеси.

Для получения гомогенной смеси оксидов был использован метод совместного обжига соединений цинка, алюминия и хрома. В качестве исходных соединений были взяты алюмоаммонийные, хромоаммонийные квасцы, цинкаммонийный шенит. Смесь данных соединений перетиралась и подвергалась обжигу на горелке Бунзена. При этом сначала вещества плавилась в собственной кристаллизационной воде, расплав при этом приобретал характерный для соединений  $Cr^{3+}$  зелёный цвет. После выпаривания кристаллизационной воды смесь приобретала белый цвет. В дальнейшем смесь ещё раз перетиралась, так как происходило её спекание. При последующем нагревании часть солей разлагалась. Окончательное разложение солей достигалось прокаливанием смеси на воздуходувной горелке. Этот метод называется разложением в кипящем слое. При этом выделялся белый дым (очевидно, смесь  $SO_3$ ,  $SO_2$ ,  $O_2$ ,  $NH_3$ ), смесь раскалялась докрасна. Полученную смесь оксидов перетирали и ставили в печь при температуре  $900^\circ C$  на 3 часа.

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.

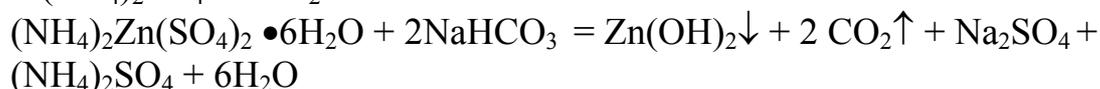
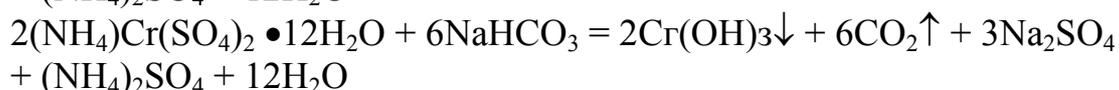
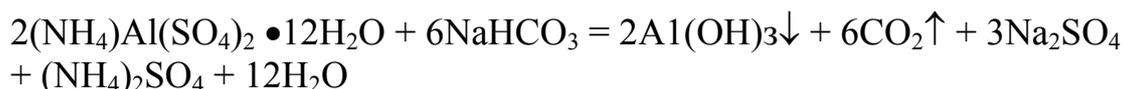
По литературным данным получение твердых растворов  $ZnAl_2O_4$  и  $ZnCr_2O_4$  лучше проводить отжигом при температуре 800-1100°C.

При более высокой температуре может происходить разложение твердого раствора, или образование образцов с гексагональной структуры решетки, поэтому выбранная нами температура синтеза составила 900°C.

Второй метод. Проводили совместное осаждение гидроксидов алюминия, хрома и цинка и растворов ранее полученных квасцов.

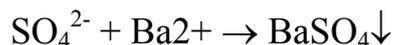
В качестве осаждающего реагента мы использовали  $NaHCO_3$ .

Реакции осаждения:



В кипящую воду при постоянном перемешивании на магнитной мешалке высыпали слегка перемешанную смесь квасцов и рассчитанного количества сухого гидрокарбоната натрия.

Полученный хлопьевидный осадок гидрооксидов многократно промыли дистиллированной водой, до того, как проба промывных вод на сульфат-ион не становилась отрицательной. Содержание сульфат-иона проверяли добавлением раствора нитрата бария. Реакцию полагали отрицательной, если наблюдали лишь легкую опалесценцию.

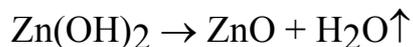


Содержание карбонат-иона проверяли добавлением соляной кислоты в раствор с сульфатом бария. Если осадок частично растворялся, то содержание карбонат-иона было еще велико:

Потом полученную смесь центрифугировали и прокаливали на газовой горелке до прекращения видимых изменений. После этого смесь измельчали и поставили на кислородную горелку, затем в печь

на 900 °С.

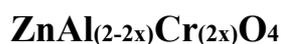
Реакции разложения гидроксидов до оксидов:



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 (CoK $\alpha_1$ -излучение в диапазоне углов 2 $\theta$  от 5° до 80°) с координатным детектором.

Использование гидроксидов, разлагающихся при относительно низких температурах, позволяет увеличить активность оксидов алюминия и хрома, участвующих в спекании.

## Расчеты.



X брали равным 0, 0.05, 0.2, 0.4, 0.55, 0.6, 0.65.

Количество моль Cr 2x

Количество моль Al (2-2x)

Количество моль цинкового шенита= V

M(NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>\*12H<sub>2</sub>O)=453.329г/моль

M((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Zn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O)= 401г/моль

M(NH<sub>4</sub>Cr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>\*12H<sub>2</sub>O)= 478.344г/моль

v((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Zn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O):v(NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>\*12H<sub>2</sub>O):

v(NH<sub>4</sub>Cr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>\*12H<sub>2</sub>O)=1: (2-2x) : 2x

v(NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>\*12H<sub>2</sub>O)=V\*(2-2x)

m(NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>\*12H<sub>2</sub>O)= (2-2x)\*V\* M(NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>\*12H<sub>2</sub>O)

v(NH<sub>4</sub>Cr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>\*12H<sub>2</sub>O)= V\*2x

m(NH<sub>4</sub>Cr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>\*12H<sub>2</sub>O)= V\*2x\* M(NH<sub>4</sub>Cr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>\*12H<sub>2</sub>O)

m((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Zn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O)=V\* M((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Zn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O)

## **Обсуждение результатов.**

Данные РФА показали, что некоторые из наших образцов были либо плохо закристаллизованы, либо они были плохо перетерты перед сдачей на рентген, либо качество рентгена было не достаточно хорошим. Но полученные данные о параметре решетки, подтверждающие кубическую структуру образцов рубина ( за исключением образца с процентным содержанием оксида хромо 10 %) позволяют судить том, что указанные нами способы синтеза твердого раствора рубина вполне пригодны для получения тонкодисперсного  $Zn(Al,Cr)_2O_4$ . Таким образом твердый раствор существует по крайней мере до 33%. В использованной литературе сказано, что образование твердого раствора для хромовых шпинелей возможно при содержании оксида хрома до 50 %. Следовательно, можно предположить, что в нашем случае, существование твердого раствора возможно вплоть до 50 % , но нами это не изучено.

Из графика, приведенного в приложении, видно, что зависимость параметра элементарной ячейки от процентного содержания оксида хрома не является линейной. Цвет образцов до обжига в печи имел оттенки от грязно розового до розового. После прокаливания все образцы приобрели розовый цвет, цвет благородного рубина.

## **Метод определения параметра ячейки.**

1. Обработка результатов с помощью программ WinXpoW и Power2
2. Уточнение параметров проводили методом наименьших квадратов.

## **Выводы:**

Были получены 7 образцов рубина. Задача выполнена.

## **Сдано:**

1 грамм хромоаммонийный квасцов,  
3 грамма цинкового шенита.

## 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).

## **Содержание:**

**Обзор литературы**

**Экспериментальная часть**

Получение исходных веществ

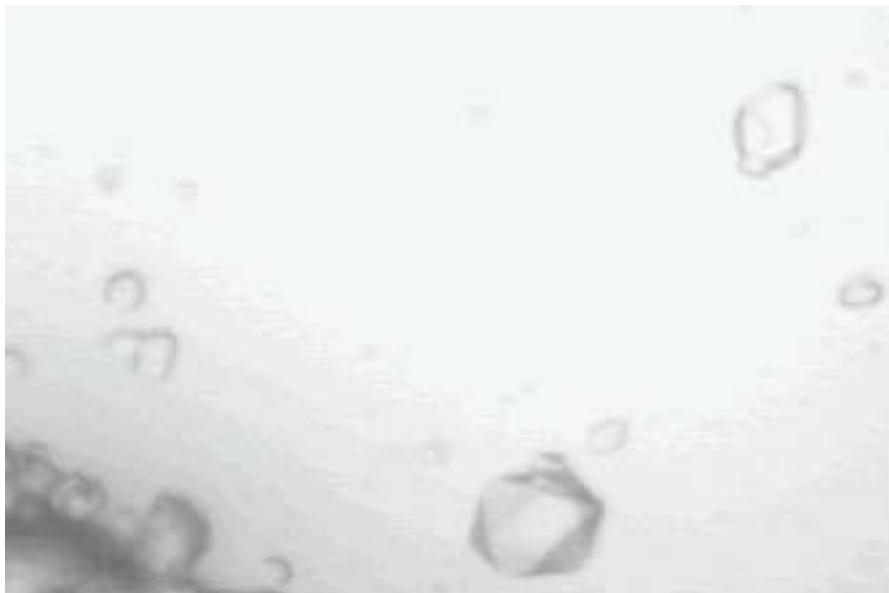
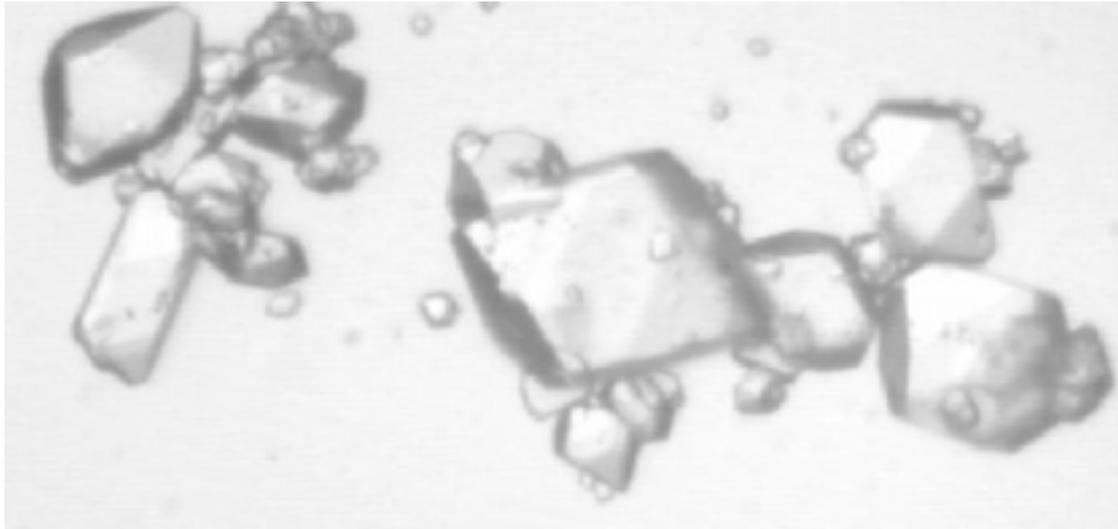
Получение образцов рубина

**Обсуждение результатов**

**Выводы**

**Список литературы**

**Содержание**



Зависимость параметра ячейки рубина от процентного содержания оксида хрома в нем.

