

Московский Государственный Университет
им. М. В. Ломоносова
Факультет Наук о Материалах



***Исследование твёрдых
растворов хромзамещённых
шпинелей $Zn(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$***

Студентов I курса:
А. Гаврилова,
Д. Афанасьева

Научный руководитель:
к.х.н. Вересов А.Г.

Москва
2003 г.

Содержание.

Содержание.	2
Обзор литературы.	3
Получение исходных веществ.	4
Получение хромоаммонийных квасцов.	4
Получение цинкаммонийного шенита.	5
Экспериментальная часть.	6
Первый метод.	6
Второй метод.	7
Расчеты по полученным соединениям.	8
Полученные результаты.	9
Выводы.	10
Полученные вещества.	10
Пожелания тем, кто будет делать эту работу.	11
Приложения.	12
Данные РФА полученных образцов.	12
Параметры ячейки.	13
Растворимость сульфатов цинка, аммония, цинк – аммонийного шенита.	13
Полученные образцы.	13

Обзор литературы.

Основными целями нашей работы стали приобретение основных навыков практической работы в процессе получения и исследования твердых растворов оксида хрома (III) в алюминате цинка $ZnAl_2O_4$ со структурой шпинели и попытка выбора оптимального пути синтеза подобного рода составов. Образующийся твердый раствор имеет структурный тип шпинели. 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).

Шпинель получила свое название, 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. 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. Многие шпинели применяются при производстве керамики, огнеупоров, термоустойчивых красок, в лазерных установках, в ювелирной промышленности.

Существует несколько способов получения твердых растворов. В нашей работе использовался высокотемпературный твердофазный синтез, смеси для последующего спекания были приготовлены двумя способами: механической гомогенизацией компонентов, а также их соосаждением с использованием $NaHCO_3$ (химической гомогенизацией). Пытаясь получить продукт различных оттенков, мы изменяли и состав исходных смесей, и температуру обжига. Для исследования полученных образцов, проводился рентгенно-фазовый анализ (РФА). Далее приводится описание методик синтеза выбранных нами на основании теоретических данных, их особенности, а также сделанные нами выводы.

Получение исходных веществ.

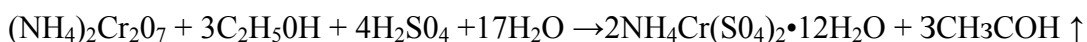
Получение хромоаммонийных квасцов

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 23,9 г, поэтому взяли

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 6,3 \text{ г}$$

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 3 * (m((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) / M((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7)) * M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 3,45 \text{ г}$$

$$V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = m/\rho = 4,3125 \text{ мл}$$

$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4 * (m((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) / M((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7)) * M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 9,8 \text{ г}$, т. к. условились брать в полуторном избытке, то

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.5 * m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 14,7 \text{ г}$$

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = m/\rho = 7,99 \text{ мл}$$

$(V_{\text{H}_2\text{O}} = 100 * m((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) / K_{\text{H}_2\text{O}}((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7)) = 17,7 \text{ мл}$ - необходимое количество воды).

Практически получили 17,92 г хромоаммонийных квасцов.

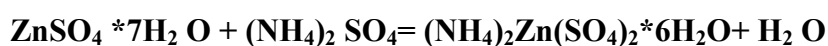
$$\eta = m_{\text{прак}}(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) / m_{\text{теор}}(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 0.74$$

Практическая масса квасцов меньше теоретической вследствие неполной кристаллизации их из раствора, так как хромоаммонийные квасцы растворимы в воде. Выход составил 74%.

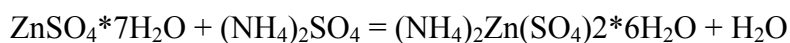
Получение цинкаммонийного шенита

В качестве исходных веществ использовали: раствор $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, раствор $(NH_4)_2SO_4$.

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



$$M((NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) = 401 \text{ г/моль}$$

$$V((NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) = 30/401 \text{ моль}$$

$$=v(ZnSO_4 \cdot 7H_2O) = v((NH_4)_2SO_4) = 0,075 \text{ моль}$$

$$m(ZnSO_4 \cdot 7H_2O) = 21,5 \text{ г.}$$

$$m((NH_4)_2SO_4) = 9,9 \text{ г.}$$

Практический выход составил 25 г шенита, значит

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

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.

Первый метод.

- 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 $1200^{\circ}C$ на 2 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).

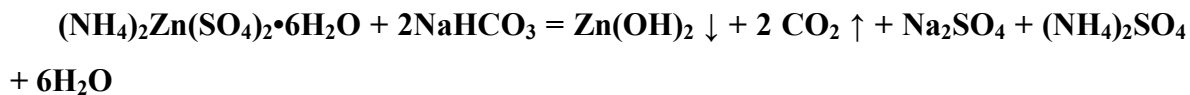
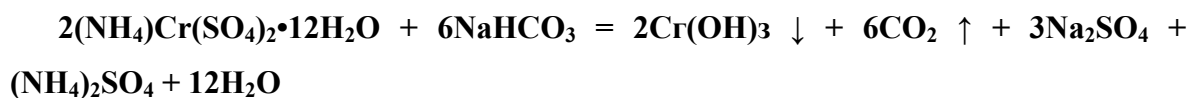
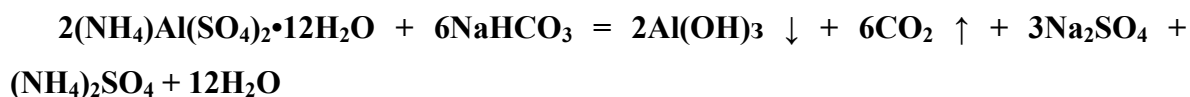
Во - вторых, необходима максимальная гомогенизация соответствующих исходных соединений, иначе продукт реакции не будет однофазным.

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

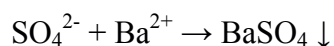
По литературным данным получение твердых растворов $ZnAl_2O_4$ и $ZnCr_2O_4$ лучше проводить отжигом при температуре 900-1300°C. При более высокой температуре может происходить разложение твердого раствора, или образование образцов с гексагональной структуры решетки, поэтому выбранная нами температура синтеза составила 1200°C.

Второй метод.

Проводили совместное осаждение гидроксидов алюминия, хрома и цинка из растворов ранее полученных квасцов. В качестве осаждающего реагента мы использовали $NaHCO_3$. Реакции осаждения:

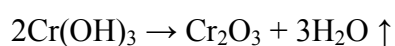


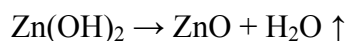
В кипящую воду при постоянном перемешивании на магнитной мешалке высыпали слегка перемешанную смесь квасцов и рассчитанного количества сухого гидрокарбоната натрия. Полученный хлопьевидный осадок гидроксидов многократно промыли дистиллированной водой, до того, как проба промывных вод на сульфат ион не становилась отрицательной. Содержание сульфат - иона проверяли добавлением раствора нитрата бария. Реакцию полагали отрицательной, если наблюдали лишь легкое помутнение раствора:



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 прокаливали на газовой горелке до прекращения видимых изменений. После этого смесь измельчали и ставили в печь на 900°C.

Реакции разложения гидроксидов до оксидов:





Расчеты по полученным соединениям.

		$\text{ZnAl}_{(2-2x)}\text{Cr}_{(2x)}\text{O}_4$			
X		0.05	0.2	0.4	0.55
Количество					
моль Cr_{2x}	0	0.1	0.4	0.8	1.1
Количество					
моль $\text{Al}_{(2-2x)}$	2	1.9	1.6	1.2	0.9

Количество моль цинкового шенита = V

$$M(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 453.329 \text{ г /моль}$$

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

$$M(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 478.344 \text{ г /моль}$$

$$v((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) : v(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) :$$

$$v(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 1 : (2-2x) : 2x$$

$$v(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = V \cdot (2-2x)$$

$$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = (2-2x) \cdot V \cdot M(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$$

$$v(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = V \cdot 2x$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = V \cdot 2x \cdot M(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = V \cdot M((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$$

Полученные результаты.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре “ДРОН-3М”. 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, позволяют судить том, что указанные нами способы синтеза твердого раствора рубина вполне пригодны для получения тонкодисперсного $Zn(Al,Cr)_2O_4$. 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, в связи с тем, что не для всех полученных образцов можно было провести РФА. 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 и серого до розового. После прокаливания почти все образцы приобрели цвет благородного рубина, кроме образца, не содержащего хрома, и образца, полученного методом механической гомогенизации и прокаленного в печи при температуре 900 °С.

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

Выводы

1. Были получены образцы состава $ZnAl_{2-2x}Cr_{2x}O_4$ для $x = 0, 0.05, 0.2, 0.4, 0.55$.
Причем образец состава $ZnAl_{1.6}Cr_{0.4}O_4$ был получен как механической гомогенизацией, так и химической. Обжиг двух образцов ввелся при 900°C , для исследования влияния действия температуры на степень разложения сульфатов металлов.
2. Полученные образцы были исследованы методами РФА. При обжиге образцов при 1200°C получались более закристаллизованные образцы, чем при обжиге при 900°C .
3. Метод химической гомогенизации даёт образцы с более интенсивной окраской.
4. Научились основным методам работы в лаборатории.

Полученные вещества.

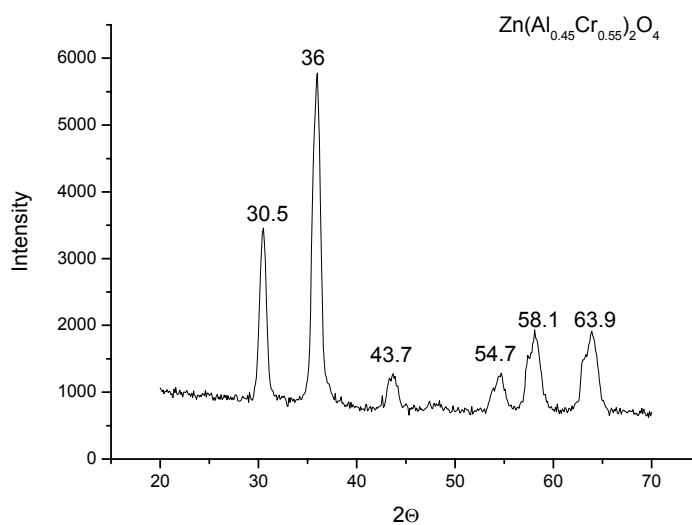
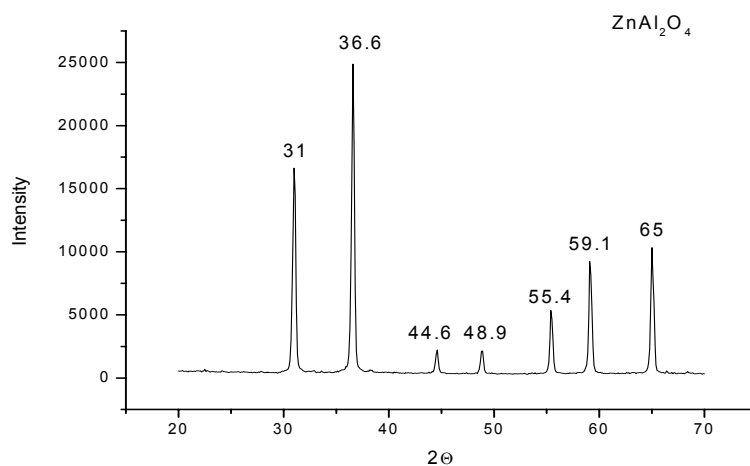
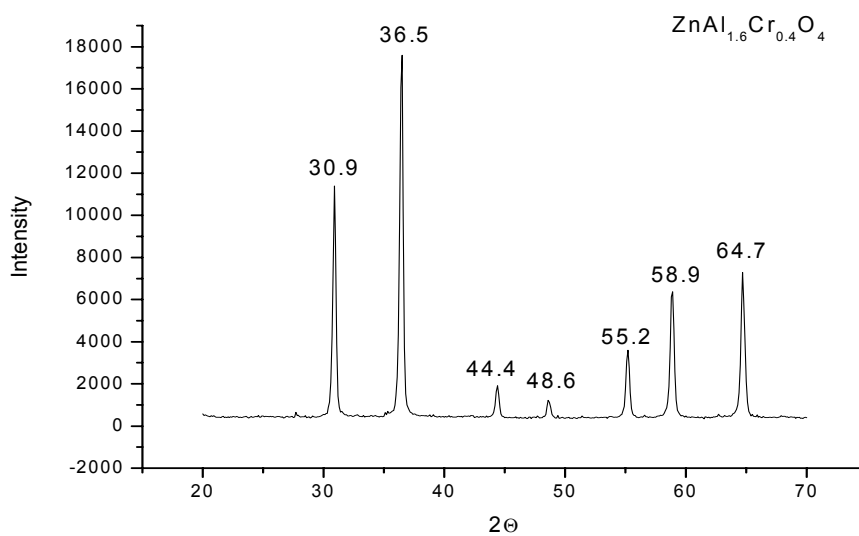
3 грамма хромоаммонийных квасцов,
3 грамма цинкового шенита.

Пожелания тем, кто будет делать эту работу.

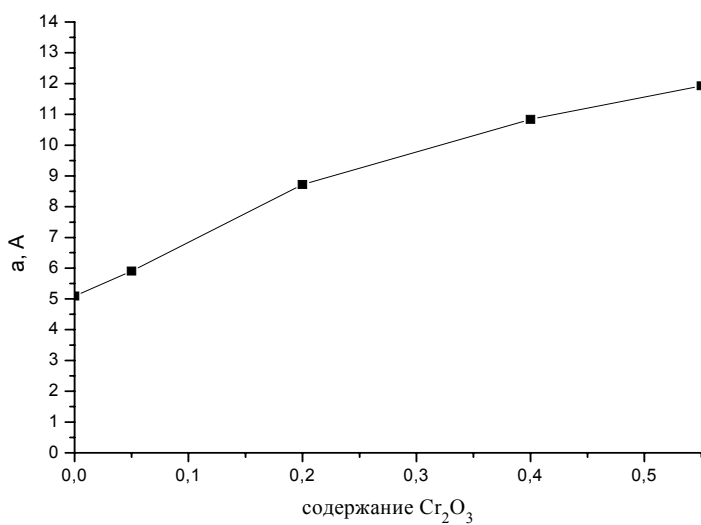
1. Провести химическую гомогенизацию, используя оксалаты металлов.
2. Исследовать физические свойства полученных образцов.
3. Исследовать влияние более высоких температур на процесс кристаллизации.
4. Более грамотно распределить время работы.

Приложения.

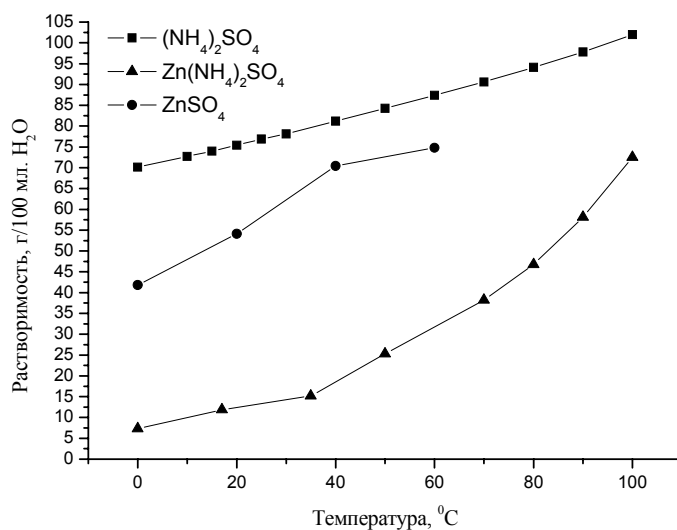
Данные РФА полученных образцов.



Параметры ячейки.



Растворимость сульфатов цинка, аммония, цинк – аммонийного шенита.



Полученные образцы

