

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

**Отчет по десятинедельному
практикуму на тему:
синтез и исследование твердых
растворов
хромзамещенных шпинелей
 $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$.**

Выполнили студенты 1к. ФНМ
Д.А Ханин, И.В. Кульбакин, М.Ю. Гиматов;
Научные руководители
А .И .Жиров, Ю.М. Коренев, А. Вересов

Москва 2003.

1.Содержание

1.Содержание.....	2
2.Введение.....	3
3.Краткие сведения о структуре шпинели.....	3
4.Синтез прекурсоров.....	4
5.Синтез шпинелей.....	4
6.Результаты.....	5
7.Выводы.....	6
8.Пожелания.....	6
9.Приложение.....	6
10.Список литературы.....	9

2. Введение.

Основными целями данной работы стали приобретение основных навыков практической работы в химической лаборатории в процессе синтеза и изучения свойств 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.

Свое историческое название шпинель получила от латинского слова «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. Для шпинели также известны синяя, темно-зеленая или черная, желтая, розовая и даже бурая разновидность шпинели. Основные её месторождения: россыпи Мьянмы (район Могока) и Шри-Ланки. Значительно реже находки в Турции, Афганистане, Бразилии, Тайланде, США, Таджикистане (на Памире).

Как самостоятельный минерал шпинель стали выделять лишь полтора столетия назад. До этого ее считали рубином (тем более, что в природе они встречаются вместе). Как и рубин, шпинель относится к драгоценным камням I порядка.

Исторический камень (398,72 кар) из Большой императорской короны Екатерины II (см. рис. 1) долго считался рубином.

Интересны ещё 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.

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

3. Краткие сведения о структуре шпинели

Структура шпинели представляет собой кубическую плотную упаковку анионов O^{2-} , в октаэдрических и тетраэдрических пустотах, которой размещены катионы Mg^{2+} и Al^{3+} (см. рис. 2).

Состав элементарной ячейки шпинели описывается формулой $\text{Mg}_8\text{Al}_6\text{O}_{32}$. 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.

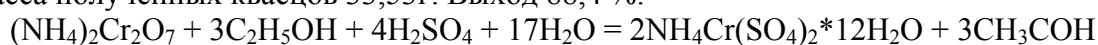
Для системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ характерно расслаивание в интервале 22-77 молярных процентов Cr_2O_3 и при температуре до 1200°C . Оба оксида в наиболее стабильной при низкой температуре модификации имеют структуру корунда. Твёрдый раствор на основе $\text{-Al}_2\text{O}_3$ и называют рубином.

Перед нами и возник вопрос о том, как влияет введение магния на интервал области распада в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

4. Синтез прекурсоров.

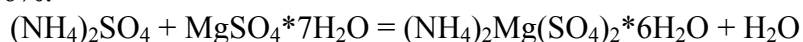
Получение хромоаммонийных квасцов.

К подкисленному серной кислотой раствору дихромата аммония (10г.) в 50мл. воды по каплям добавлялся этиловый спирт ($V = 5,5$ мл.), при этом охлаждая в ледяной бане реакционную смесь т. к. высокие температуры приводят к разложению квасцов. Полученные кристаллы фиолетового цвета были отфильтрованы, промыты и высушены. Масса полученных квасцов 33,53г. Выход 88,4 %.



Получение магнезиевого шенита.

К насыщенному при 70°C раствору 12,9 г. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 4 мл. воды присыпали 6,93г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Затем мы охлаждали продукты до 10°C , фильтровали на стеклянном фильтре, промывали и сушили в сушильном шкафу. Масса полученного шенита 13,79 г. Выход 76,6%.



Получение Алюмоаммонийных квасцов.

Алюмоаммонийные квасцы были взяты готовые.

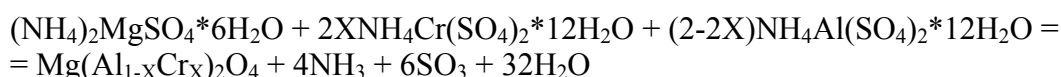
5. Синтез шпинелей.

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 10 процентам замещения алюминия на хром в магний алюминиевой шпинели. Эту смесь перетерли в ступке, и прокаливали на газовой горелке. Сначала смесь растворялась в своей кристаллизационной воде, закипала и застывала. Это застывшее вещество перетерли в ступке и снова прокалили на газовой горелке, при этом выделялись NH_3 и SO_3 – это было видно по выделяющимся газам. После этого вещества помещались в печь при 900° на 2 часа, а потом при 1200° на 2 часа. После отжига при 900°C полученное вещество исследовалось спектроскопией, а после отжига при 1200°C были проведены исследования полученного образца методами рентгенофазового анализа и спектроскопии. Аналогичным образом были получены и исследованы вещества с содержанием хрома 20, 30 и 80 процентов.

Уравнение реакции.



Выход составил:

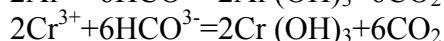
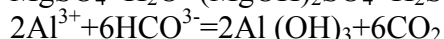
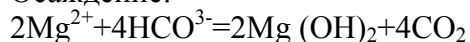
1) $\text{X}=0,1$ —96,6% 2) $\text{X}=0,2$ —98,2% 3) $\text{X}=0,3$ —92,0% 4) $\text{X}=0,8$ —88,8%.

Химическое гомогенизация(соосаждение).

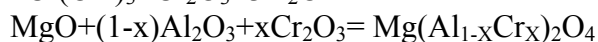
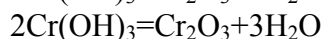
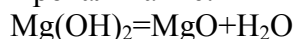
Осаждение гидроксидов проводили гидрокарбонатом натрия, причем на 1 моль двухзарядного катиона надо взять 2 моль соды, а на 1 моль трехзарядного – три моль соды. Сода брали в 10-процентном избытке от рассчитанного количества, чтобы полностью осадить ионы. Полученную смесь растворяли в кипящей воде на магнитной мешалке, и после этого нагревали до закипания. Выпавший осадок промывался 5 раз, чтобы полностью избавиться от ионов натрия и сульфат ионов. Полученный раствор (над осадком) не давал помутнения с раствором нитрата бария. Осадок фильтровали и сушили на фильтровальной бумаге. После перетирания прокалили на газовой горелке, а затем и в печи при 900°. Этим методом были получены вещества с содержанием хрома 15, 25 и 90 процентов.

Уравнения реакций.

Осаждение:



Прокаливание:



Выход составил:

1) $\text{X}=0,15$ —56,8% 2) $\text{X}=0,25$ —61,3% 3) $\text{X}=0,9$ —53,2%

6. Результаты

Нами было получено 7 образцов шпинели ($\text{Mg}(\text{Al}_{1-\text{x}}\text{Cr}_\text{x})_2\text{O}_4$), из которых четыре— путем механической гомогенизации ($\text{x}=0,1$; 0,2; 0,3; 0,8), а три—химической ($\text{x}=0,15$; 0,25; 0,9). Полученные первым способом образцы после прокаливания на горелке и в печи при 900°C имели светло-зеленую окраску, обусловленную содержанием хрома. Исследовав полученные образцы при помощи спектрального анализа, нами была доказана гетерогенность системы (рис.3). Отсюда мы сделали вывод, что для образования структуры шпинели нужна более высокая температура. И действительно, после прокаливания при 1200°C образцы меняли окраску. Образцы с содержанием хрома 10,20 и 30% приобрели розовую окраску, а образец с 80%-ным содержанием хрома остался с зеленоватым оттенком. Изменения в структуре можно проследить при помощи РФА и спектрального анализа, их данные показывают гомогенность образцов, полученных после прокаливания при 1200°C.

Полученные вторым способом образцы после прокаливания на горелке и в печи при 900°C уже имели розовую окраску, только в образце с 90%-ным содержанием хрома присутствовал зеленоватый окрас, что доказывает отсутствие гетерогенности системы. Проведенный нами РФА и спектральный анализ лишь подтвердил наши предположения относительно полученных образцов.

Сравнив два этих метода синтеза можно отметить, что первый метод более продуктивен, чем второй, что обуславливается большим количеством примесей в полученных образцах. Следовательно, второй метод более эффективен, чем первый, т.к. дает более чистые образцы.

7. Выводы

- 1) Были получены однофазные образцы $\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$, где $x=0,1;0,15;0,2;0,25;0,3;0,8;0,9$.
- 2) Для данной системы доказано преимущество второго способа получения шпинелей над первым т.к. во втором получают более чистые образцы.
- 3) Методами РФА и спектрального анализа было доказано отсутствие области распада во всех полученных образцах.
- 4) В первом способе было сложнее достигнуть гомогенности шпинели (это можно увидеть на спектрах поглощения), нужно было прокалывать при 1200°C , а во втором для гомогенизации достаточно было прокалывать при 900°C в термопечи.

8. Пожелания

1. Исследовать возможность получения гомогенных образцов, полученных двумя описанными методами, при более низких температурах.
2. Попытайтесь, если возможно, получить шпинель другим способом и провести с полученной шпинелью подобные исследования.
3. Следующим поколениям студентов исследовать зависимость области гомогенности хромзамещенной шпинели от температуры, синтезируя образцы с примерно одинаковым содержанием хрома и алюминия.

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

9. Приложение



Рис.1 Большая имперская корона.

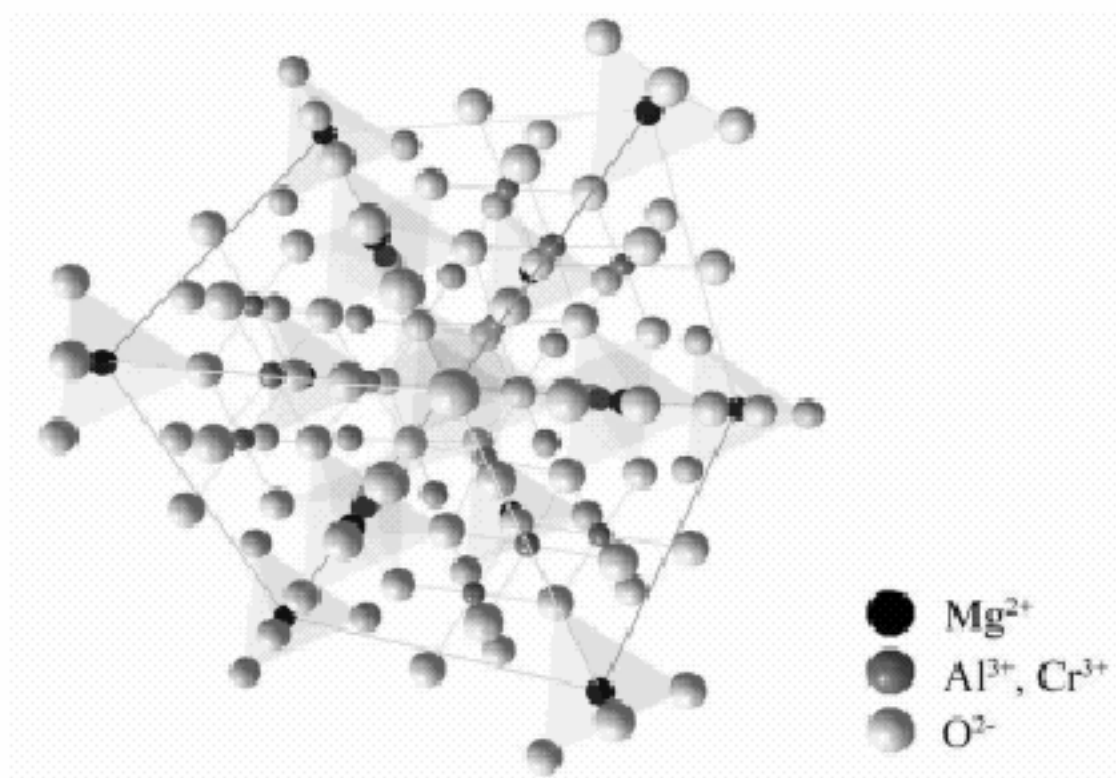


Рис.2 Структура шпинели.

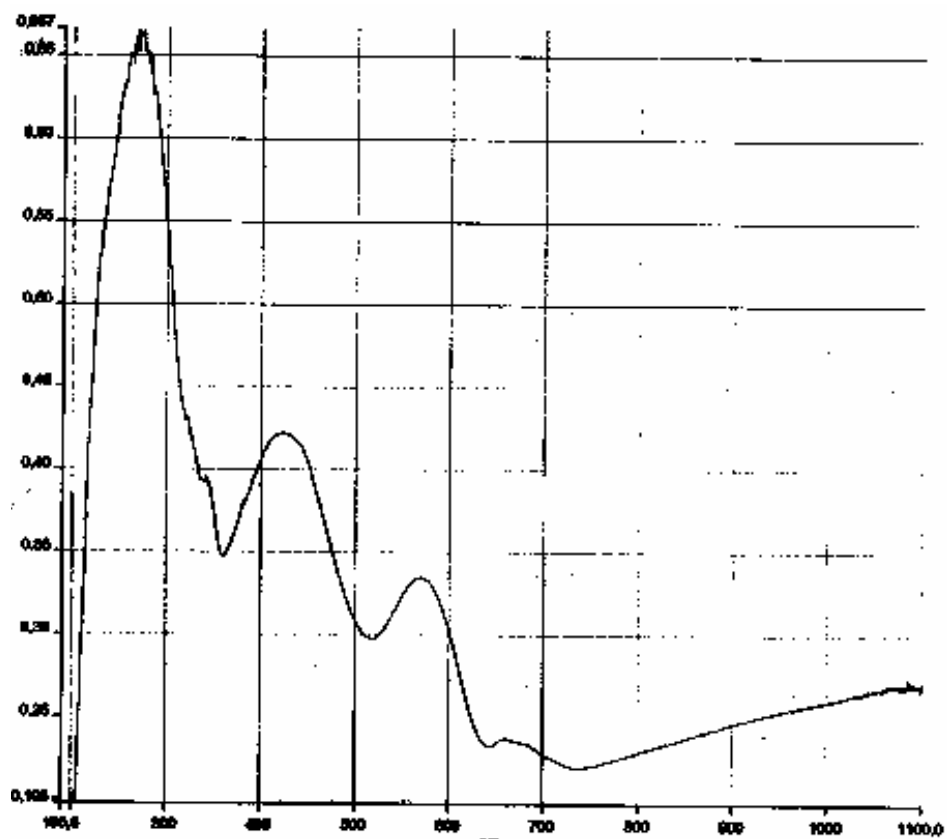


Рис.3а Спектр $\text{Mg}(\text{Al}_{0.2}\text{Cr}_{0.8})_2\text{O}_4$

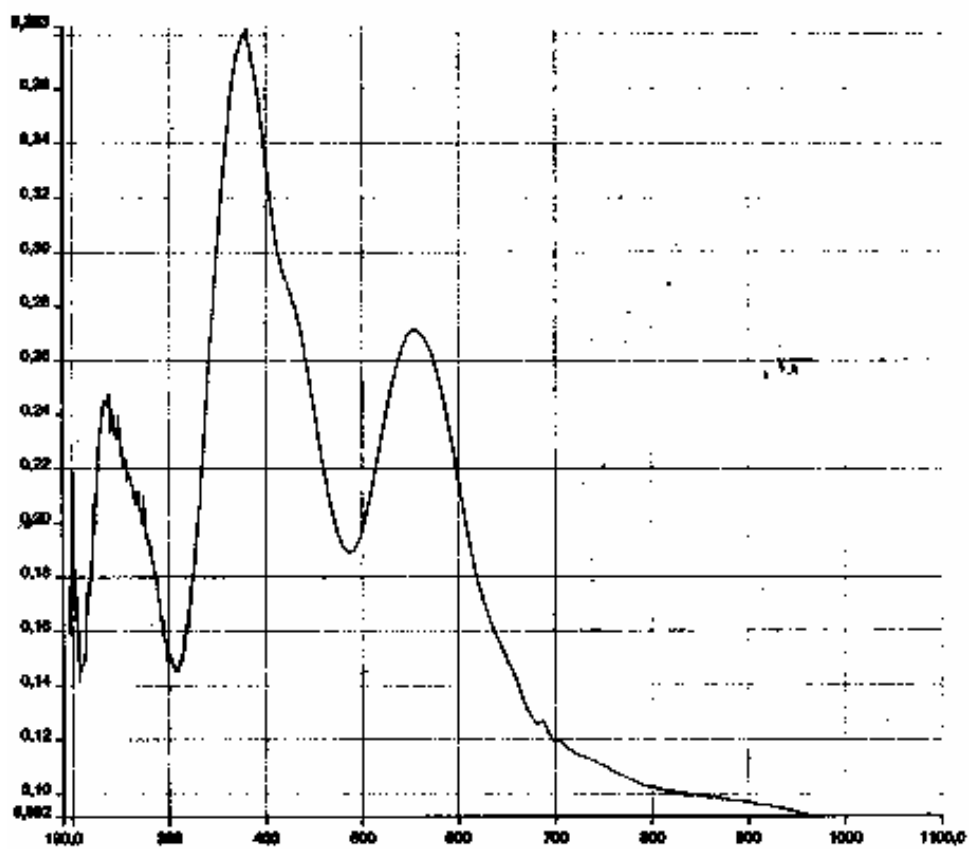
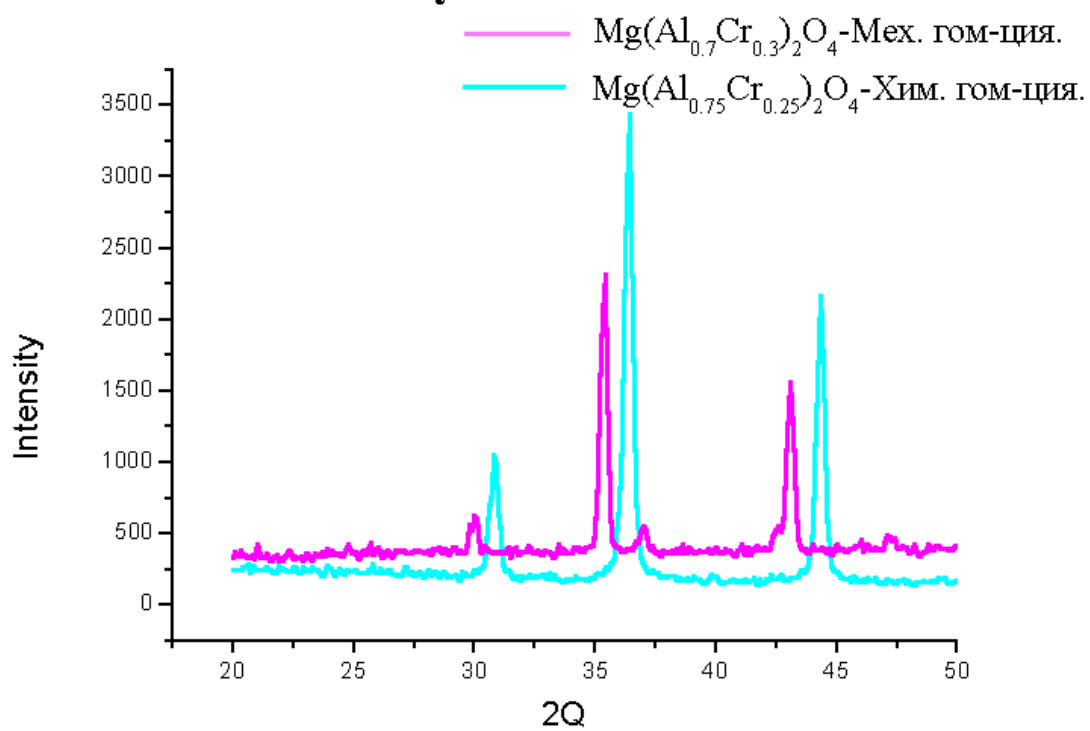


Рис.3б Спектр $\text{Mg}(\text{Al}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})_2\text{O}_4$

РФА Шпинелей Полученных Разными Способами:



10.Список литературы

1. Практикум по неорганической химии: Учеб. пособие (под ред. В.П. Зломанова). Изд-во МГУ, 1994.
2. Бурцев А.К., Гуськова Т.В. Драгоценные камни М: Примат 1992
3. Справочник по растворимости. М.-Л.: изд-во АН СССР, 1962,
4. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Л.: Наука, 1985, вып. 1, ч. 1.
5. Справочник химика. М.-Л.: Химия, 1965, т. 1-3.