

Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова

Факультет наук о материалах

Отчёт по десятидневному практикуму на тему:

СИНТЕЗ САПФИРА



Студентов 1-го курса Хохлова П. Е., Барисова И.

Руководитель : Жиров А.И.

Москва 2002

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	4
ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ.....	5
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	6
РАСЧЁТЫ.....	8
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	10
ПОТЕРИ.....	11
ВЫВОДЫ.....	11
ПОЖЕЛАНИЯ.....	11
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	11
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	12

1. 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 свойствами в прецизионной, оптической и ядерной технике. Одним из таких материалов является сапфир, монокристаллы которого применяются в лазерной технике в качестве активных элементов лазеров.

Сапфир, камень изумительного синего цвета, считался в древности камнем невинности, его носила будущая невеста. Носили его и молодые монахини, так как считалось, что он охлаждает страсть и очищает душу в часы молитвы. Сапфир, носимый на левой руке, помогал от астмы, болезней сердца, невралгии. Некоторые лекари полагали, что сапфир способен исцелить даже проказу. Сапфир любили не только за красоту" но в потому, что верили в его способность оберегать от клеветы. Сапфир был талисманом мудрецов и философов, он благотворно действовал на память, укреплял благоразумие, делал владельца более уравновешенным и рассудительным.



Сапфир (греч. sappheiros, от древнеевр. саппир - синий камень, сапфир), разновидность минерала корунда (Al_2O_3); отличается синей или голубой окраской, обусловленной одновременным присутствием примесей Ti. Драгоценный камень 1-го класса. Месторождения С. обычно вместе с рубином) представлены в основном россыпями (в СССР - на Южном Урале; за рубежом - в Таиланде, Шри-Ланке, Индии).

Сапфир - прозрачная, блестящая, окрашенная в синий цвет примесями титана разновидность очень твердого минерала корунда - оксида алюминия Al_2O_3 . По твердости сапфир уступает только алмазу.

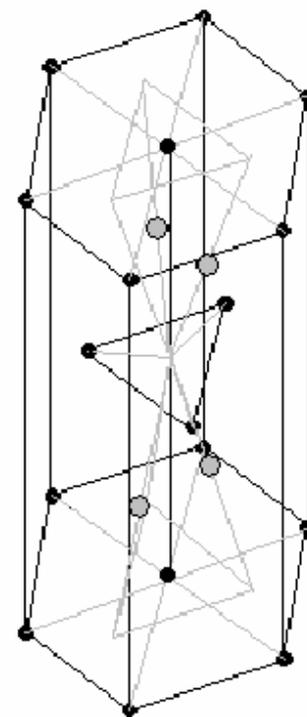
Кристаллы сапфира применяют в качестве опорных элементов в часах и других точных приборах. Ювелирная промышленность использует не только природные сапфиры, но всё больше и синтетические. Поэтому освоение методов получения синтетических сапфиров – важная и актуальная задача.

Литературный обзор

Оксиды Al_2O_3 и Ti_2O_3 кристаллизуются в структуре корунда, в которой атомы кислорода образуют почти не искаженную гексагональную плотнейшую упаковку. Ионы алюминия или титана 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 M-O: для оксида алюминия 1,89 и 1,93 Å; для оксида Ti 1,97 и 2,01 Å. В

связи с этим энергия кристаллической решетки Al_2O_3 больше, чем у Ti_2O_3 (15916 и 15276 кДж/моль соответственно).

Общую формулу сапфира можно записать в виде $Al_{2-x}Ti_xO_3$, где $x \in [0;2]$. При промежуточных значениях ионы Al^{3+} и Ti^{3+} распределены по тем октаэдрическим позициям, что заняты в структуре чистых компонентов так, что в каждом конкретном узле решетки может существовать Al^{3+} или Ti^{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 Ti^{3+} . Есть также и другие модификации оксида алюминия, включая и метастабильные.



● — Атомы Ti или Al
● — Атомы O

Цели и задачи.

Главными задачами этой работы стали:

- Приобретение основных навыков практической работы в процессе синтеза гексагонального и кубического сапфиров
- Выбор оптимального метода гексагонального и кубического сапфиров, за счет спектрального и визуального анализа полученных образцов
- Исследование зависимости выхода сапфира в отдельную фазу в зависимости от процентного содержания титана.

Экспериментальная часть

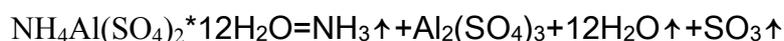
В нашей работе были синтезированы гексагональные и кубические сапфиры с различным содержанием Ti и Al.

Получение сапфира при спекании Al_2O_3 и Ti_2O_3 , формирующихся в процессе термического разложения соединений алюминия и титана 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 титана 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 сапфира из алюмоаммониевых квасцов и раствора сульфата титана (III), которые и были выбраны в настоящей работе в качестве прекурсоров для синтеза.

I. Синтез сапфира с гексагональной структурой проводили двумя способами.

1. Смоченные раствором сульфата титана алюмоаммонийные квасцы прогревали на газовой горелке до полного удаления из смеси воды и аммиака. При этом образуется белое пористое вещество («зефирина»), в результате протекания следующих реакций:



Полученную «зефирину» перетирали в ступке до образования однородного порошка, а затем прокаливали на воздуходувной горелке до полного прекращения выделения газа (прекращение окрашивания влажной индикаторной бумаги в розовый цвет), при этом порошок приобретает желтоватую окраску за счет образующегося TiO_2 :



После остывания:



Полученную смесь оксидов спекали в муфельной печи при температуре $900^\circ C$.

2. Навеску алюмоаммонийных квасцов растворяли в воде с последующим добавлением раствора сульфата $Ti(III)$. В полученный раствор при постоянном помешивании медленно приливали концентрированный раствор аммиака до образования сильнощелочной среды. Образовавшийся мутный раствор в результате протекания следующей реакции:

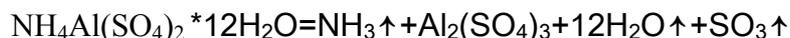


Отстаивали до образования чистого прозрачного раствора над осадком, который затем сливали с осадка. В полученную суспензию наливали большое количество горячей воды и снова отстаивали, а затем вновь сливали раствор с осадка. Эту операцию повторяли до тех пор, пока промывные воды не стали давать образование белой мути с раствором нитрата Ва. Промытый осадок отфильтровали и высушили. Затем высушенную смесь гидроокисей Al и $Ti(III)$ перетерли в ступке, прокалили на воздуходувке и обожгли в муфельной печи при $900^\circ C$.

II. Синтез сапфира с кубической структурой:

Смоченную раствором сульфата $Ti(III)$ смесь алюмоаммонийных и цинкоаммонийных квасцов прогревали на газовой горелке до полного удаления из смеси воды и аммиака.

При этом образуется белое пористое вещество («зефирин»), в результате протекания следующих реакций:



Полученную «зефирину» перетирали в ступке до образования однородного порошка, а затем прокаливали на воздуходувной горелке до полного прекращения выделения газа (прекращение окрашивания влажной индикаторной бумаги в розовый цвет), при этом порошок приобретает желтоватую окраску за счет образующегося TiO_2 :



Полученную смесь оксидов спекали в муфельной печи при температуре 900°C .

Расчеты.

1). Гексагональный сапфир $\text{Ti}_{2x}\text{Al}_{2-2x}\text{O}_3$

Для получения 1г сапфира необходимо:

$$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = n(\text{Al}) \cdot M(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = (m/M(\text{Ti}_{2x}\text{Al}_{2-2x}\text{O}_3)) \cdot (2-2x) \cdot$$

$$M(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = (2-2x) \cdot M(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) / M(\text{Ti}_{2x}\text{Al}_{2-2x}\text{O}_3) = (2-$$

$$2x) \cdot 453 / (102 + 42x)$$

$$V_{\text{р-ра}}(\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3) = n(\text{Ti}^{3+}) / c(\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3) = 2 \cdot x \cdot n(\text{Ti}_{2x}\text{Al}_{2-2x}\text{O}_3) / c(\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3) = (2 \cdot x \cdot m(\text{Ti}_{2x}\text{Al}_{2-2x}\text{O}_3) / M(\text{Ti}_{2x}\text{Al}_{2-2x}\text{O}_3)) / c(\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3) = (2 \cdot x \cdot 1 / (102 + 42 \cdot x)) / 0.78125 = 2.56 \cdot x / (102 + 42 \cdot x)$$

2) Кубический сапфир $\text{Zn}(\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$

Для получения 1г кубического сапфира необходимо:

$$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = n(\text{Al}) \cdot M(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = (2-2 \cdot x) \cdot (m/M(\text{Zn}(\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4)) \cdot M(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = (2-2 \cdot x) \cdot 1 / (129 + 42 \cdot x) \cdot 453 = 453 \cdot (2-2 \cdot x) / (129 + 42 \cdot x)$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = n(\text{Zn}) \cdot (M((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})) = n(\text{Zn}(\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4) \cdot$$

$$M((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = (m/M(\text{Zn}(\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4)) \cdot$$

$$M((\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 1 / ((129 + 42 \cdot x) \cdot 401)$$

$$V_{\text{p-p}}(\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3) = n(\text{Ti}^{3+}) / c(\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3) = 2 \cdot x \cdot n(\text{Zn}(\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4) / c(\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3) =$$

$$(2 \cdot x \cdot m(\text{Zn}(\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4) / M(\text{Zn}(\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4)) / c(\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3) =$$

$$(2 \cdot x \cdot 1 / (102 + 42 \cdot x)) / 0.78125 = 2.56 \cdot x / (102 + 42 \cdot x)$$

Сапфир $\text{Ti}_{2x}\text{Al}_{2-2x}\text{O}_3$

X	V ($\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$) 15% p-p, мл	Масса квасцов, г
0,025	0,62	8,572
0,05	1,23	8,268
0,1	2,41	7,678
0,15	3,55	7,111
0,2	4,64	6,565
0,25	5,69	6,040

Кубический сапфир $\text{Zn}(\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$

X	V ($\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$) 15% p-p, мл	Масса $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, г	Масса $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, г
0.05	0,7	4.65	2.166
0.1	1,37	4.356	2.142
0.15	2,03	4.068	2.118

Обсуждение результатов

Данные ИК-спектрального анализа показали, что не получены однофазные образцы. Небольшие пики в области 550-650 нм (что соответствует синему цвету) показывают, что сапфир выделился в отдельную фазу. Но такие пики присутствуют только на спектрах, соответствующих малому процентному содержанию Ti. При содержании титана более 5% твёрдый раствор $(\text{Al},\text{Ti})_2\text{O}_3$ не образуется, т.к. Ti^{3+} переходит в TiO_2 и выделяется в отдельную фазу (на спектрах на неё указывает высокий пик в УФ-области). В связи с этим рекомендуемое процентное содержание титана при синтезе сапфира <1%. Используемый нами способ синтеза указанного твердого раствора вполне пригоден для получения тонкодисперсного $(\text{Al},\text{Ti})_2\text{O}_3$. Таким образом, искомый твёрдый раствор

является однофазным, по крайней мере, до 1% содержания Ti_2O_3 . Цвет образцов менялся с изменением концентрации оксидов титана и алюминия: от голубого при низких концентрациях Ti_2O_3

Разбито:

Разбито: два фарфоровый тигля.

Выводы

1. Были получены семь образцов порошков сапфира с гексагональной структурой теоретического состава 2,5%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25% и три образца с кубической структурой состава 5%, 10% и 15% содержания оксида титана соответственно.
2. Полученные образцы были исследованы методом ИК-спектрального анализа. Данные о полученных образцах приведены в приложении.
3. Можно сделать вывод о существовании твердых растворов $(Al,Ti)_2O_3$

Пожелания

1. Проводить синтез сапфира с малым процентным содержанием титана.
2. Исследовать кубические сапфиры с включением Zn или Mg.

Список литературы:

- 1). Вест. Химия твердого тела (под ред. Ю.Д.Третьякова).
- 2). Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник. Л., 1985, вып. 1, ч. 1.
- 3). Практикум по неорганической химии: Учеб. пособие / Под ред. В.П.Зломанова. -М.: Изд-во МГУ, 1994.
- 4). Уэллс А. Структурная неорганическая химия. «Мир», 1987.

ПРИЛОЖЕНИЕ