

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

**ОТЧЁТ ПО
ДЕСЯТИНЕДЕЛЬНОМУ
ПРАКТИКУМУ**

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ШПИНЕЛИ
 $\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$**

**А. Викторов, М. Назаргулов, А. Тарасюк
Руководители: Коренев М. Ю., Баранов А. И.**

1. Содержание

1. Содержание.....	2
2. Введение	3
3. Литературный обзор	3
4. Экспериментальная часть.....	5
4.1. Синтез прекурсоров	5
4.1.1. Получение магниево-аммонийного шёнита.....	5
4.1.2. Получение хромоаммонийных квасцов.....	5
4.1.3. Получение алюмоаммонийных квасцов	5
4.2. Синтез шпинелей	5
4.2.1. Механическая гомогенизация.....	5
4.2.2. Химическая гомогенизация.....	6
5. Результаты	6
6. Исследования.....	6
6.1. Исследование данных спектроскопического анализа	6
6.1. Исследование данных рентгенофазового анализа	6
7. Выводы.....	7
8. Пожелания	7
9. Список литературы	7
10. Приложение	8
10.1. Данные спектроскопического анализа.....	8
10.2. Данные рентгенофазового анализа	9

2. Введение

Перед нашей группой была поставлена задача: осуществить синтез системы $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{MgCr}_2\text{O}_4$, в ходе которого мы должны были приобрести основные навыки практической работы; и изучить зависимость цветовой окраски от содержания в ней хрома. В ходе работы мы также должны были найти наиболее оптимальный метод синтеза шпинели. На выполнение задачи нам было предоставлено 54 часа работы в химическом практикуме, распределённые на 9 недель. Также у нас была возможность исследования полученных образцов при помощи спектрального и рентгенофазового анализов.

В данном отчёте мы попытались кратко изложить весь ход работы: начиная от синтеза и заканчивая исследованием шпинели $\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$. Здесь вы также найдёте краткий экскурс об истории, географии и составе шпинели (см. «Литературный обзор»).

3. Литературный обзор

Шпинель свое название получила, 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. Крупные прозрачные камни встречаются очень редко. Особенно редка звездчатая шпинель с четырехлучевой звездой. Синяя разновидность шпинели чувствительна к повышению температуры. Темно-зеленую и черную непрозрачную шпинель называют цейлонитом (по старому названию острова Шри-Ланка), однако предпочтительнее для нее название «плеонаст», что по-гречески значит «излишек», за обилие граней у кристаллов. Бурую разновидность именуют пикотитом, желтую – рубицеллом (уменьшительная форма от французского «рубин»), а розовую – балас- или балэрубином (по месту находки в Афганистане). Как самостоятельный минерал шпинель стали выделять лишь полтора столетия назад. До этого ее считали рубином (тем более, что в природе они встречаются вместе). Основные месторождения: россыпи Мьянмы (район Могока) и Шри-Ланки. Значительно реже находки в Турции, Афганистане, Бразилии, Тайланде, США, Таджикистане (на Памире). Шпинель относится к драгоценным камням I порядка. Интересны 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. Исторический камень

Как уже упоминалось выше, твердый раствор, получением которого мы занимались, имеет структуру шпинельного типа. Поэтому целесообразно рассмотреть решетку минерала MgAl_2O_4 , называемого обычной шпинелью. Его структура представляет собой кубическую гранецентрированную плотнейшую упаковку анионов кислорода, катионы расположены в окта- и тетраэдрических пустотах, причем катионы с координационным числом 6, очевидно, располагаются в октаэдрической подрешетке и занимают 1/2 октаэдрических пустот, а с координационным числом 4 – в тетраэдрической, занятой оказывается 1/8 часть тетраэдрических пустот. В «идеальной» шпинели упаковка анионов кислорода действительно кубическая, но в реальных шпинелях решетка, как правило, искажена, т.к. размеры катионов в тетраэдрической подрешетке часто превышают размеры тетраэдрических пустот идеальной структуры. Вследствие кислородные анионы сдвигаются от этих катионов в плоскости (111). Для описания распределения двух сортов катионов по различным типам узлов в решетке вводится так называемый параметр катионного распределения. С учетом этого формулу шпинели AB_2O_4 можно записать следующим образом: $\text{A}_{1-t}\text{B}_t[\text{A}_t\text{B}_{2-t}]\text{O}_4$, где записанные в квадратных скобках катионы находятся в октаэдрическом окружении. С учетом катионного распределения можно ввести понятия нормальной ($t=0$) и обращенной ($t=1$) шпинелей. В качестве примеров можно привести Mn_3O_4 ($\text{Mn}^{2+}[\text{Mn}_2^{3+}]\text{O}_4$) - гаусманит и Fe_3O_4

$(\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4)$ - магнетит, являющиеся нормальной и обращенной шпинелями соответственно. Шпинели с промежуточными значениями t называют смешанными.

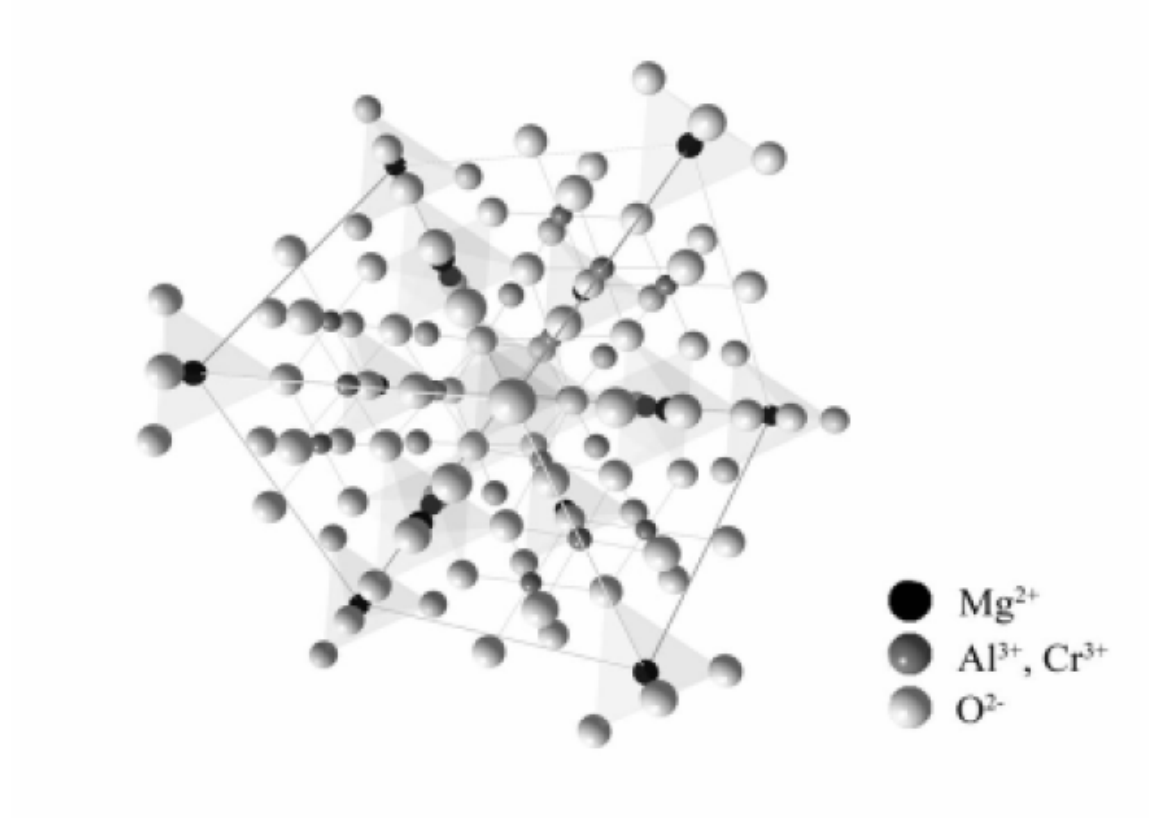


Рис. 1 Структура шпинели.

4. Экспериментальная часть

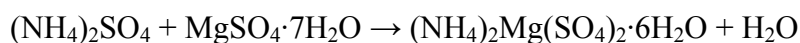
Все вещества данной системы представляют собой смешанные оксиды. Поэтому важной задачей является получение гомогенной смеси оксидов, которая при прокаливании даёт соединение необходимого состава. Использовались два пути гомогенизации: прокаливании смеси двойных аммонийных сульфатов всех требуемых металлов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

4.1. Синтез прекурсоров

Для синтеза шпинелей нам необходимо было получить прекурсоры, а именно магниевые-аммонийные шёниты и хромоаммонийные и алюмоаммонийные квасцы.

4.1.1. Получение магниевых-аммонийного шёнита

К насыщенному при 70°C раствору 24,6 г. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 40 мл. воды приливали насыщенный при той же температуре раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Полученные кристаллы были отфильтрованы и высушены. Масса полученных шёнитов 30,378 г. Выход 84,4%.



4.1.2. Получение хромоаммонийных квасцов

К подкисленному раствору 10 г. дихромата аммония в 50 мл воды по каплям добавлялся этиловый спирт ($V=5,5$ мл). При этом следилось, чтобы температура реакционной смеси не превышала 40°C, т. к. более высокие температуры приводят к разложению квасцов. Полученные кристаллы были отфильтрованы, промыты и высушены. Масса полученных квасцов 30,378 г. Выход 80.1%.



4.1.3. Получение алюмоаммонийных квасцов

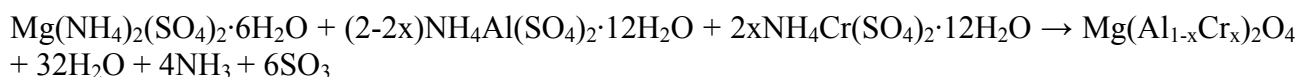
Алюмоаммонийные квасцы имелись в наличии.

4.2. Синтез шпинелей

При синтезе шпинелей из прекурсоров нами было использовано 2 метода: механическая гомогенизация и химическая гомогенизация (соосаждение).

4.2.1. Механическая гомогенизация

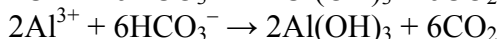
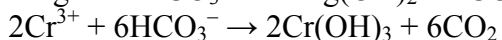
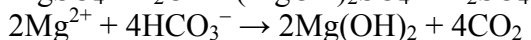
Была приготовлена смесь прекурсоров в рассчитанных стехиометрических соотношениях, которые соответствуют 5 процентам замещения алюминия на хром в магний-алюминиевой шпинели. Эти смеси перетерли в ступке, и прокаливали на газовой горелке. Сначала смесь растворялась в своей кристаллизационной воде, закипала и застывала. Эти застывшие вещества перетерли в ступке и прокаливали на воздуходувной горелке, при этом выделялись NH_3 и SO_3 – это было видно по выделяющемуся белому газу. После этого вещества помещались в печь при 900° на 2 часа, а потом при 1200° на 3 часа. После отжига полученные вещества исследовались рентгенофазовым анализом, и спектроскопией. Аналогичным образом были получены вещества с содержанием хрома 0, 5, 15, 25, и 100 процентов.



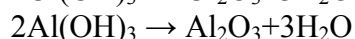
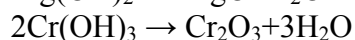
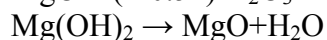
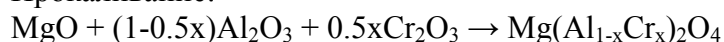
4.2.2. Химическая гомогенизация

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 бралась в небольшом избытке от рассчитанного количества, чтобы полностью осадить ионы. Полученную смесь растворяют в кипящей воде на магнитной мешалке, и после этого нагревают до закипания. Выпавший осадок промывался в среднем около 7 раз, чтобы полностью избавиться от ионов натрия и сульфат ионов. Полученный раствор (над осадком) не давал помутнения с раствором нитрата бария. Осадок отфильтровали и высушили на фильтровальной бумаге. После перетирания прокалили на газовой горелке, а затем и в печи при 900° и 1200°. Этим методом было получено вещество с содержанием хрома 15 процентов.

Осаждение



Прокаливание:



5. Результаты

Мы получили 6 образцов $\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$, по 2 г каждый 5 из которых путём прокаливании двойных солей ($x=0; 0,05; 0,15; 0,25; 1$), и один путём совместного осаждения ($x=0,15$). Разбит 1 хим. стакан на 100 мл и 2 фарфоровых тигля.

6. Исследования

6.1. Исследование данных спектроскопического анализа

На рис. 2 изображены данные спектроскопии поглощения в видимой области образцов $\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$, для $x=0; 0.05; 0.15; 0.25$, полученных методом механической гомогенизации. На них отчетливо видно, что с увеличением концентрации хрома в шпинели поглощение спектральных волн увеличивается. Это значит, что окраска шпинели зависит именно от хрома. Также тут видно, что при малом (0-30%) содержании хрома шпинель имеет розово-красный цвет, а уже при более высоком содержании хрома окраска приобретает зелёный оттенок.

На рис. 3 изображены данные спектроскопии поглощения в видимой области образцов $\text{Mg}(\text{Al}_{0.85}\text{Cr}_{0.15})_2\text{O}_4$, полученных методом химической и механической гомогенизации. На нём явно заметно, что образец, полученный методом соосаждения, даёт более интенсивную окраску

6.1. Исследование данных рентгенофазового анализа

На рис.4 и 5 изображены образцы $\text{Mg}(\text{Al}_{0.85}\text{Cr}_{0.15})_2\text{O}_4$, полученные методом химической и механической гомогенизации соответственно. На графике образца полученного методом механической гомогенизации появляется новый пик, не соответствующий ни одному из исходных элементов. Также графики показывают, что метод химической гомогенизации даёт более закристаллизованные образцы, т.к. у них более слабый фон пики расположены выше, чем у другого образца.

7. Выводы

- Мы получили образцы состава $Mg(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$, для $x=0; 0.05; 0.15; 0.25; 1$, приобретая основные навыки практической работы.
- Прослежена примерная зависимость окраски шпинелей от содержания в них хрома.
- Метод соосаждения более выгоден для синтеза шпинелей
 - Проведя спектроскопический анализ, мы можем заключить, что метод химической гомогенизации даёт образцы с более интенсивной окраской.
 - Проведя рентгенофазовый анализ, мы можем заключить, что при перетирании трудно получить смеси с хорошей гомогенностью.

8. Пожелания

- Продумайте ход работы заранее.
- Получите большее количество образцов методом соосаждения.
- Шпинели синтезируйте в небольших порциях.
- Исследуйте степень гомогенности образцов, отожжённых при разной температуре.
- Получите образцы с большим содержанием хрома ($x \in (0.5; 1)$).

*В заключении мы хотели бы поблагодарить тех, кто нам помогал, и тех, кто нам не мешал. Особую благодарность хотим выразить **Саполетовой Нине**, за её помощь в проведении спектроскопического анализа и разъяснении его сути.*

9. Список литературы

1. Практикум по неорганической химии: Учеб. пособие (под ред. В. П. Зломанова).
2. Третьяков Ю.Д. и др. Неорганическая химия: Химия элементов.
3. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник.
4. Турова Н.Я. Неорганическая химия в таблицах.
5. М.Ломаков, В.Максимов, Р.Сивов. Исследование твердых растворов хромзамещенных шпинелей $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$.
6. Волыхов А., Дирин Д. Отчет по десятинедельному практикуму, синтез шпинели $Mg(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$.

10. Приложение

10.1. Данные спектроскопического анализа

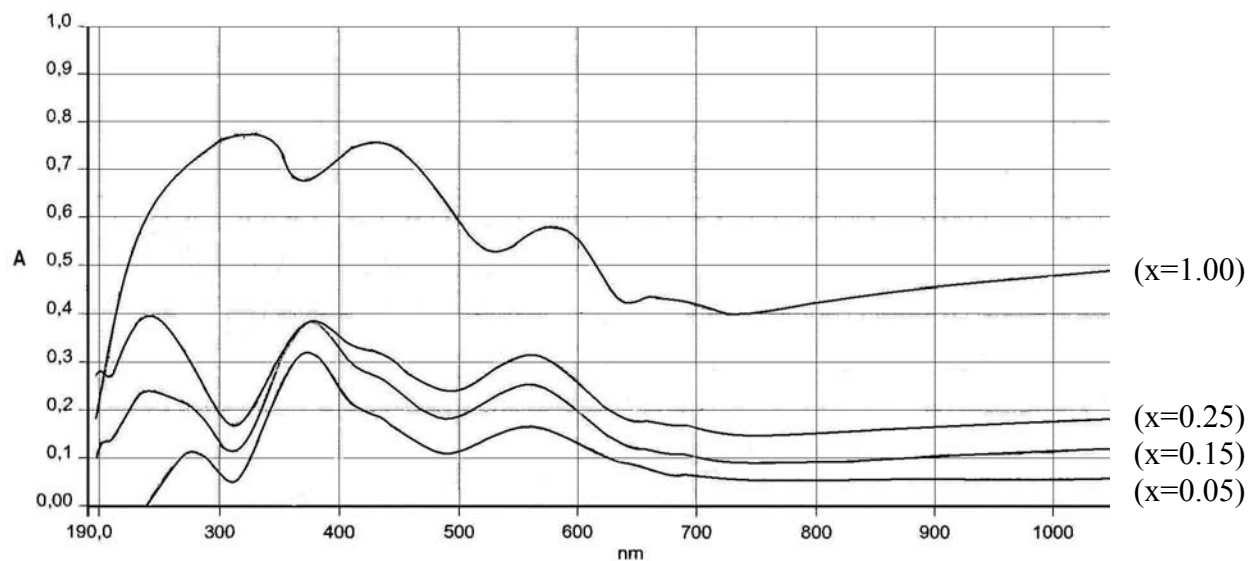


рис. 2 Сравнение спектров образцов $\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$, для $x = 0.05; 0.15; 0.25; 1$, полученных методом механической гомогенизации.

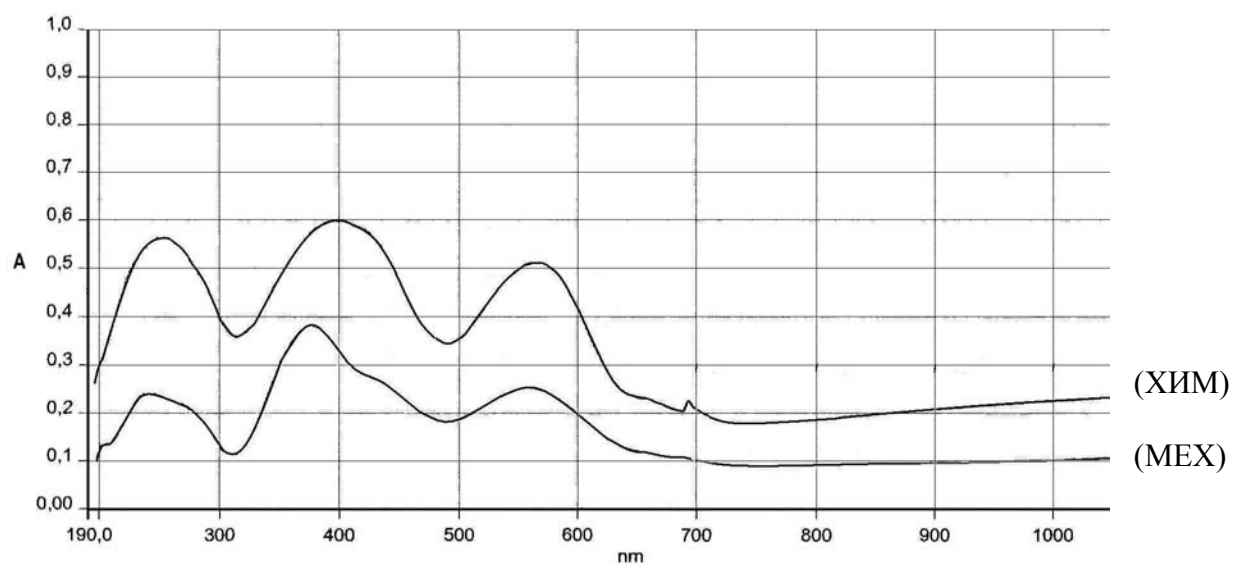


рис. 3 Сравнение спектров образцов $\text{Mg}(\text{Al}_{0.85}\text{Cr}_{0.15})_2\text{O}_4$, полученных методами химической и механической гомогенизации.

10.2. Данные рентгенофазового анализа

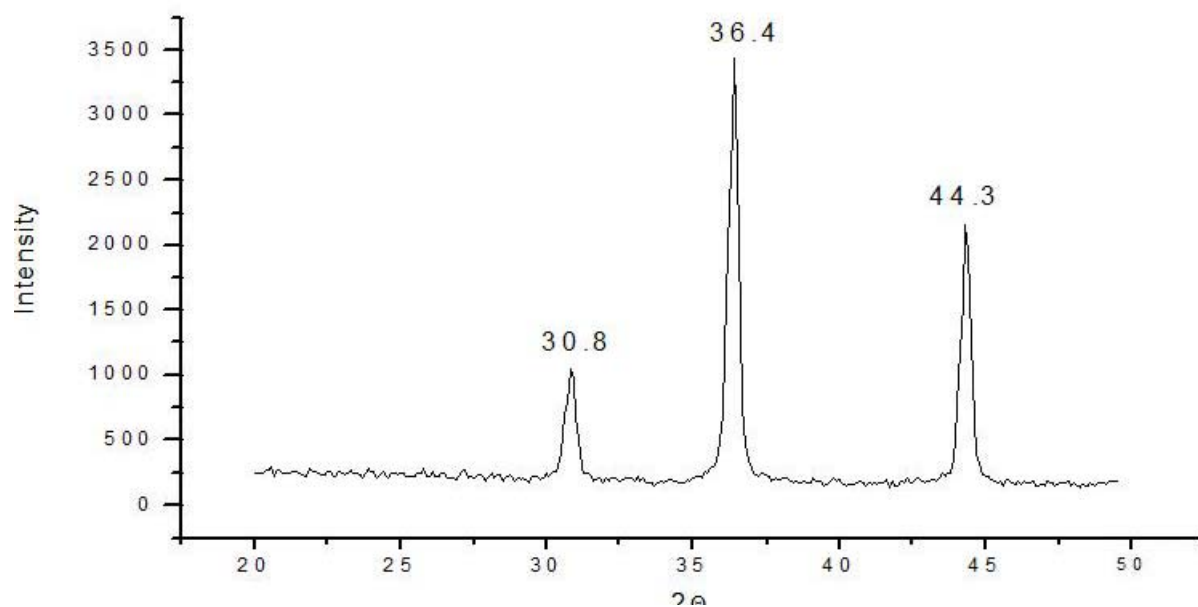


рис 4 Данные рентгенофазового анализа образца $\text{Mg}(\text{Al}_{0.85}\text{Cr}_{0.15})_2\text{O}_4$, полученного методом химической гомогенизации.

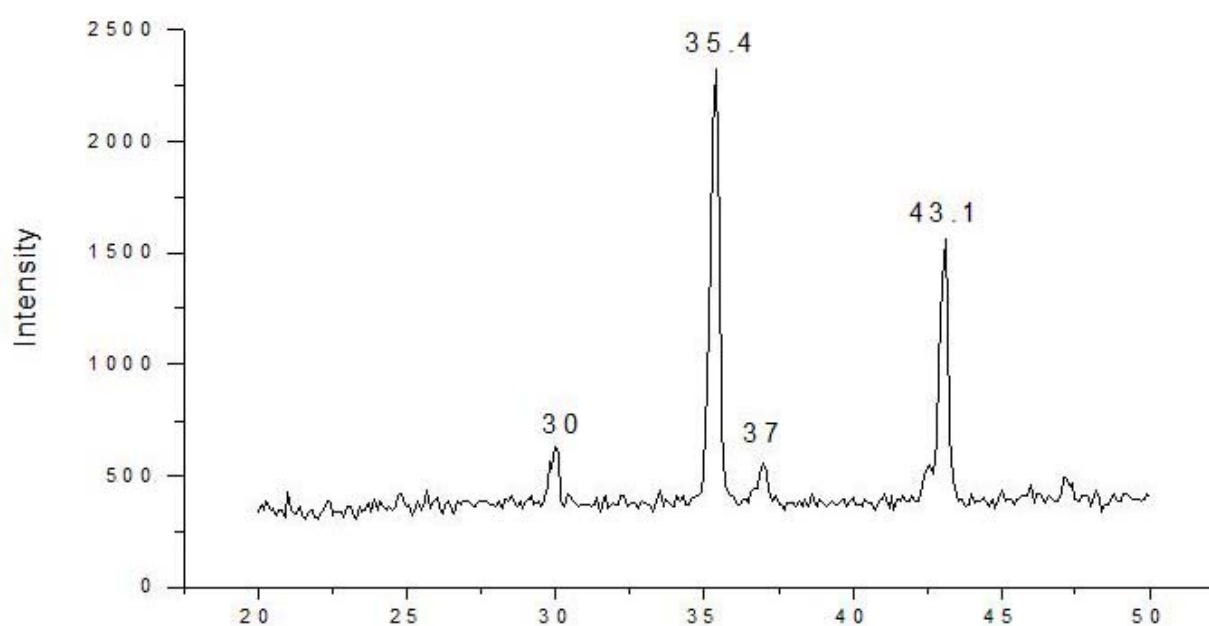


рис. 5 Данные рентгенофазового анализа образца $\text{Mg}(\text{Al}_{0.85}\text{Cr}_{0.15})_2\text{O}_4$, полученного методом механической гомогенизации.