

***Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова
Высший Колледж Наук о Материалах***

Отчет по практикуму по теме «Синтез рубина»

Цель работы:

Получение и исследование свойств твердых растворов на основе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$

Студентка 1 курса

Уточникова В. В.

Научный руководитель

Жиров А. И.



Введение	1
Введение	3
Литературный обзор	4
Строение рубина	4
Способы синтеза рубина	7
Разложение алюмоаммониевых и хромоаммониевых квасцов.	7
Разложение нитратов алюминия и хрома.	8
Разложение нитрата алюминия и бихромата аммония.	8
Разложение гидроксидов алюминия и хрома.	8
Синтез смешанных оксидов $Cr_xAl_{2-x}O_3$ с использованием золь-гель метода.	9
Ионообменный метод синтеза .	9
Экспериментальная часть	10
Получение хромоаммонийных квасцов	10
Получение оксида алюминия - хрома	12
Получение сульфата алюминия - хрома	12
Получение рубина	12
Исследование	14
Выводы	14
Обсуждение результатов	14
Библиография	14
Приложение	16

Введение

Искусственный рубин – твердый раствор Cr_2O_3 в Al_2O_3 – был получен Фойлом и Фреми в 1877 г. После того, как эта попытка увенчалась успехом, в 1902 г. Вернейлом был разработан промышленный метод получения монокристаллических рубинов, теперь в честь создателя называемый «методом Вернейла», который вскоре получил широкое распространение.

Свое применение рубин нашел не только в ювелирной промышленности. Его массовое изготовление связано с применением рубина в лазерной технике в качестве активных элементов лазеров, а также с применением порошкообразного рубина, введенного в органическую полимерную матрицу в качестве проходных усилителей. Поскольку физико-химические свойства веществ зачастую связаны с методом синтеза, моей целью было не только получить составы с содержанием Cr_2O_3 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 10%, но и сравнить свойства одинаковых составов, полученных разными способами – твердофазным способом и соосаждением.



Литературный обзор

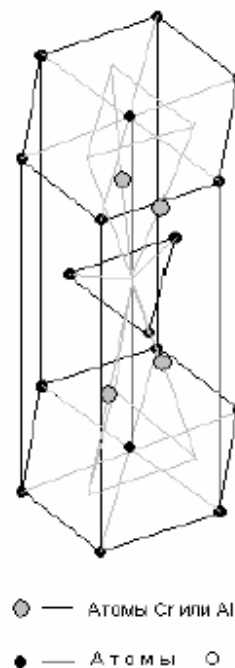
Строение рубина

Общую формулу рубина можно записать в виде $Al_{2-x}Cr_xO_3$, где $x = [0; 2]$. $\beta-Al_2O_3$ и $\beta-Cr_2O_3$ кристаллизуются в структуре корунда, в которой атомы кислорода образуют почти неискаженную гексагональную плотнейшую упаковку. Ионы алюминия или хрома занимают 2/3 октаэдрических пустот. При промежуточных значениях x ионы Al^{3+} и Cr^{3+} распределены по тем октаэдрическим позициям, что заняты в структуре чистых компонентов так, что в каждом конкретном узле решетки может существовать Al^{3+} или Cr^{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 «усреднённым» ионом, который имеет какие-то промежуточные свойства между Al^{3+} и Cr^{3+} . Есть также и другие модификации оксида алюминия, включая и метастабильные.

Несмотря на простую формулу - M_2O_3 структура этих соединений оказывается достаточно сложной, ибо в ней координационные группы MO_6 сочленены и по вершинам, и по ребрам, и по граням. Однако анализ различных плотнейших упаковок позволяет предполагать, что именно гексагональное описание структуры предпочтительнее других геометрически возможных моделей. Это следует из того факта, что при таком описании окружение атома кислорода четырьмя атомами алюминия наиболее близко к тетраэдрическому, хотя и отличается от последнего. Так, в корунде валентные углы Al-O-Al равны 85° (один), 94° (два), 120° (один), 132° (два)[6]. Впрочем, трехмерная структура соединений M_2O_3 с неискаженной октаэдрической координацией атомов M и одновременно неискаженной тетраэдрической координацией атомов кислорода неосуществима по чисто геометрическим причинам.

В структуре корунда из-за наличия общих граней у пар октаэдров AlO_6 (соответственно CrO_6) наблюдается два набора расстояний Al-O (Cr-O): для Al_2O_3 0.189 нм. и 0.193 нм.; для Cr_2O_3 0.197 нм. и 0.201 нм.

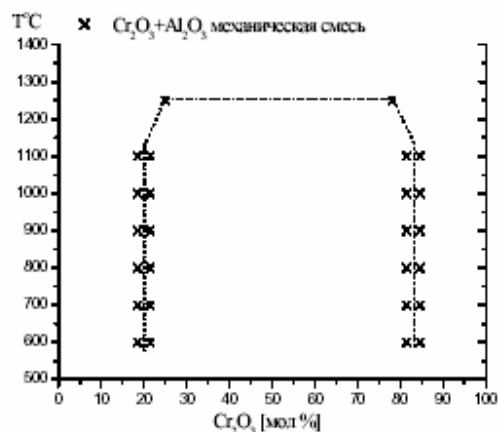
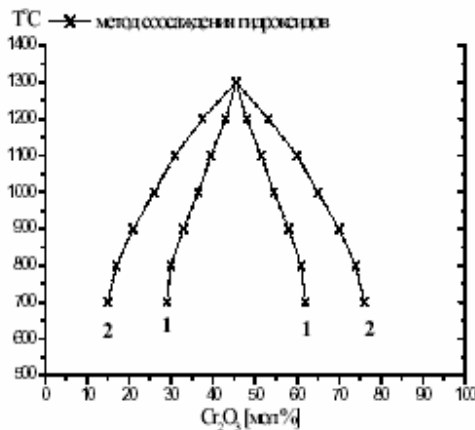
Хотя в литературе отсутствуют экспериментальные данные о значении энергии кристаллической решетки $\alpha-Al_2O_3$, очевидно, что оно превышает значение энергии кристаллической решетки Cr_2O_3 . Расчетные значения энергии кристаллической решетки



подтверждают это: для Al_2O_3 -15916 кДж/моль и для Cr_2O_3 -15276 кДж/моль. Последняя величина была определена экспериментально и составляет 14975 кДж/моль.

Общую формулу рубина можно записать в виде $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, где $x = [0;2]$. При промежуточных значениях x ионы Al^{3+} и Cr^{3+} распределены по тем октаэдрическим позициям, что заняты в структуре чистых компонентов так, что в каждом конкретном узле решетки может существовать Al^{3+} или Cr^{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 «усреднённым» ионом, который имеет какие-то промежуточные свойства между Al^{3+} и Cr^{3+} . Есть также и другие модификации оксида алюминия, включая и метастабильные.

Фазовые диаграммы этих оксидов исследовались с конца XIX века, но этого оказалось недостаточно. Разными исследователями были получены разные диаграммы.



Приведем две из них. Линия, ограничивающая область расслоения твёрдых растворов лежит где-то между кривыми 1 и 2. Очень долгое время исследователи не могли понять такого явления, что при спекании зеленого Cr_2O_3 и бесцветного Al_2O_3 получается красное вещество. позже (в 1955 году) было проведено

визуальное исследование зависимости цвета рубина от содержания в нем оксида хрома. Были получены следующие результаты:

<8% Cr ₂ O ₃	чисто красный;
8 – 15% Cr ₂ O ₃	Грязно- красный
15-20% Cr ₂ O ₃	серый;
20-30% Cr ₂ O ₃	Серо- зеленый
>30% Cr ₂ O ₃	зеленый.

Данная система обладает интереснейшим свойством – усиливать интенсивность света. Вследствие этого его используют в лазере.

Сегодня рубин используют в разнообразных механизмах, в ювелирном деле, текстильной промышленности, в качестве проходных усилителей. И все же наибольшее значение это соединение имеет в качестве материала для лазеров.

Способы синтеза рубина

Основной промышленный способ синтеза рубина состоит в непосредственном спекании оксидов хрома и алюминия при 1500-1700°C. Температуру спекания можно понизить, используя высокодисперсные оксиды.

Альтернативой является получение рубина при спекании Al_2O_3 и Cr_2O_3 , формирующихся в процессе термического разложения соединений алюминия и хрома. Этот способ 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.

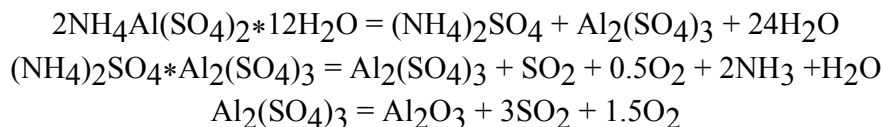
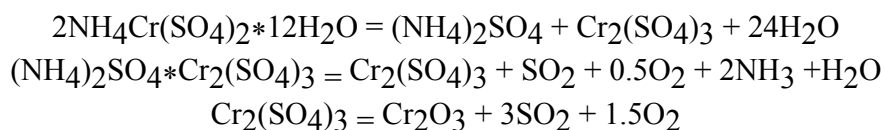
В-третьих, необходимо, чтобы разложение соединений алюминия и хрома проходило при близких температурах, иначе также может образоваться неоднородный продукт.

Все это составляет основу критериев выбора соединений для синтеза. Можно предложить несколько вариантов, которые будут рассмотрены ниже.

Разложение алюмоаммониевых и хромоаммониевых квасцов.

Это один из выбранных в этой работе методов.

Гомогенную смесь квасцов получают высаливанием из раствора с заданной концентрацией солей. Затем смесь помещают в сушильный шкаф на 2-3 часа для удаления кристаллизационной воды. Остаток измельчают, помещают в муфельную печь и прокаливают при 1200°C в течение 2 часов, при этом квасцы разлагаются до оксидов и идет спекание оксидов. Схемы химических реакций, происходящих при разложении квасцов, приведены ниже:



Преимущества:

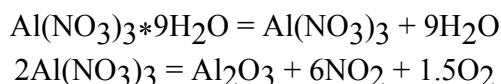
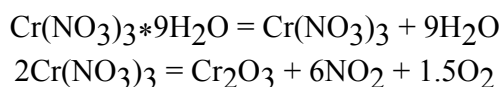
1. Разложение алюмоаммониевых и хромоаммониевых квасцов происходит при близких температурах.
2. Единственными твердыми продуктами разложения являются оксиды алюминия и хрома.
3. Ввиду изоморфности алюмоаммониевых и хромоаммониевых квасцов, в смеси достигается высокая гомогенность оксидов алюминия и хрома.

Недостатки:

1. Разложение квасцов протекает при относительно высокой температуре (~ 600 °С). Из-за этого оксиды алюминия и хрома получаются в сравнительно крупнодисперсном состоянии, что приводит к необходимости повышать температуру и время спекания образцов.

Разложение нитратов алюминия и хрома.

Гомогенную смесь нитратов получают растворением нитрата хрома в расплаве нитрата алюминия (нитрат алюминия плавится в кристаллизационной воде при достаточно низких температурах). После этого смесь прокаливают в тигле на открытом огне до полного испарения кристаллизационной воды, остаток перетирают в порошок, помещают в муфельную печь и прокаливают при 1100°С в течении 4-5 часов.

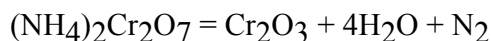


И в этом случае разложение происходит в узком интервале температур (1080-1150°С), а единственными продуктами являются оксиды алюминия и хрома. Также достигается хорошая гомогенизация исходных нитратов. В отличие от предыдущего метода, разложение протекает при относительно низкой температуре, что позволяет уменьшить температуру и время синтеза.

Основным недостатком метода является трудность получения рубина с заданным содержанием хрома. В этом случае хром(III) частично окисляется до хрома(VI). В свою очередь оксид хрома(VI) при высоких температурах характеризуется высокой степенью летучести.

Разложение нитрата алюминия и бихромата аммония.

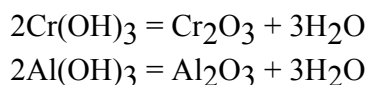
В целом метод аналогичен предыдущему, однако использование в качестве весовой формы бихромата аммония представляется более целесообразным ввиду отсутствия в нем кристаллизационной воды.



Разложение гидроксидов алюминия и хрома.

Этот способ также был использован в работе.

Гомогенную смесь гидроксидов получают взаимодействием растворов нитратов алюминия и хрома с избытком концентрированного раствора NH_3 . После этого осадок сушат в сушильном шкафу. Затем его гомогенизируют, помещают в муфельную печь и прокаливают при 1200 °С в течении 2 часов.



Преимущества:

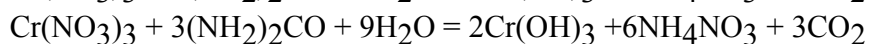
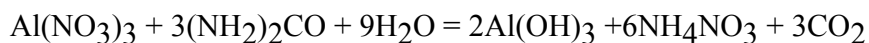
1. Использование гидроксидов, разлагающихся при относительно низких температурах, позволяет увеличить активность оксидов алюминия и хрома, участвующих в спекании.

Недостатки:

1. Несоответствие количества хрома в конечном продукте с его количеством в исходном растворе ввиду неполного осаждения гидроксидов.

Синтез смешанных оксидов $Cr_xAl_{2-x}O_3$ с использованием золь-гель метода.

Метод основан на гидролизе раствора нитратов алюминия и хрома в присутствии мочевины. При этом образуются гели на основе $Cr(OH)_3 - Al(OH)_3$. Гидролиз протекает по реакциям:



Можно предположить, что в гелях распределение атомов хрома и алюминия будет наиболее однородным. Для получения твердых растворов навески нитратов алюминия и хрома, а также мочевины растворяли в воде, помещают в термостат при $T=98^\circ C$ и выдерживают при этой температуре до момента образования геля (≈ 1 сутки). Чтобы сохранить высокую однородность гелей в твердом состоянии, их подвергают сублимационному обезвоживанию. После этого образцы выдерживали при $1050^\circ C$ в течение 3 часов.

Недостатки:

1. Возможно загрязнение посторонними продуктами,
2. Возможно окисление и частичное улетучивание $Cr(III)$ при термическом разложении нитрата аммония.

Ионообменный метод синтеза .

Ионообменный метод синтеза основан на образовании гетероядерных полигидроксокомплексов в виде коллоидных частиц в растворе. Можно предположить, что таким образом удастся достичь максимальной гомогенизации гидроксидов алюминия и хрома.

Как правило, для получения коллоидных растворов методом ионного обмена используют нитраты или (реже) хлориды металлов. Коллоидные растворы, полученные с использованием анионного обмена, значительно более стабильны по сравнению с системами, формируемыми при добавлении щелочных агентов. Так, осаждение гидроксида железа из децимолярного раствора $Fe(NO_3)_3$ аммиаком наблюдается при $pH \approx 2.2-2.3$. В то же время, одномолярный коллоидный раствор $Fe(OH)_3$, полученный с использованием анионного обмена, сохраняет стабильность до $pH \approx 4.0$. Необходимо отметить, что воспроизводимое получение устойчивых коллоидных растворов гидроксополимеров металлов оказывается возможным прежде всего благодаря существенному снижению ионной силы раствора в ходе анионитной обработки (заметим, что в случае обычного осаждения добавление осадителя, напротив, ведет к росту ионной силы раствора).

Разработанная методика получения коллоидных растворов гидроксополимеров многозарядных катионов при таких высоких значениях pH и концентраций позволила использовать их в качестве базовых для синтеза оксидных материалов.

Преимущества:

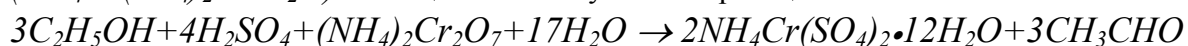
1. Возможность получения многокомпонентных порошкообразных систем с высокой степенью химической однородности.
2. Возможность контролируемого изменения свойств конечного продукта за счет варьирования концентрации коллоидного раствора и его pH.
3. Отсутствие необходимости использования органических исходных реагентов, и, как следствие, возможность избежать нежелательных загрязнений синтезируемых веществ при осмолении или образовании карбонатов.
4. Простота реализации ионного обмена и легкость контроля за ходом процесса.
5. Возможность регенерации и повторного использования ионообменной смолы.

Недостатки:

1. Длительность процесса обработки ионитом (как правило, продолжительность обработки составляет несколько суток), связанная с малой скоростью образования гидроксополимеров: «быстрая» обработка обычно приводит к выпадению осадка и большим потерям.
2. Метастабильность получаемых растворов: старение коллоидных растворов, сопровождается изменением их pH и структуры гидроксополимеров. Длительное старение может приводить к коагуляции и образованию осадка.
3. Наличие в конечном продукте небольших примесей противоионов, не удаляемых ионным обменом (по-видимому, ввиду того, что эти ионы захватываются внутрь коллоидных частиц).
4. Ограниченное количество систем, для которых возможно применение ионообменной методики.

Экспериментальная часть Получение хромоаммонийных квасцов

Для получения Раствора Al_2O_3 в Cr_2O_3 в качестве источника хрома были выбраны хромоаммонийные квасцы, т.к. они имеют единственный кристаллогидрат известного состава $(NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O)$. Квасцы были получены по реакции:



Расчет был произведен исходя из следующих данных:

$$M((NH_4)_2Cr_2O_7) = 252 \text{ г / м о л ь}$$

$$M(C_2H_5OH) = 46 \text{ г / м о л ь}$$

$$M(H_2SO_4) = 98 \text{ г / м о л ь}$$

$$M(NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O) = 478 \text{ г / м о л ь}$$

$$\rho(C_2H_5OH) = 0.8 \text{ г / с м}^3$$

$$\rho(H_2SO_4) = 1.84 \text{ г / с м}^3$$

$K_{H_2O}((NH_4)_2Cr_2O_7) = 35.6$ г при 20. С (на 100 мл H_2O)

Для получения 10 граммов квасцов необходимо:

$$n_{\text{теор}}(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 10/478 = 0.0292 \text{ моль}$$

$$n_{\text{теор}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 0.0292 = 0.0484 \text{ моль}$$

$$n_{\text{прак}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.0484 \cdot 2 = 0.0839 \text{ моль}$$

$$m_{\text{прак}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.0839 \cdot 98 = 8.2 \text{ г}$$

$$V_{\text{прак}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 8.2/1.84 = 4.457 \text{ мл}$$

$$m_{\text{прак}}((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.0157 \cdot 252 = 3.9564 \text{ г}$$

$$V_{\text{прак}}(\text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ мл}$$

$$n_{\text{прак}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1.5 \cdot 0.0292 = 0.0438 \text{ моль}$$

$$m_{\text{прак}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 46 \cdot 0.0438 = 2.15 \text{ г}$$

$$V_{\text{прак}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 2.16/0.8 = 2.51 \text{ мл}$$

Было получено 7.3 г хромоаммонийных квасцов. Выход реакции составляет $7.3/10 = 0.73 = 73\%$

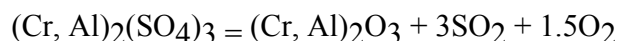
Низкий выход обусловлен неполной кристаллизацией квасцов из раствора, вследствие их хорошей растворимости в воде.

Получение оксида алюминия - хрома

Для соосаждения гидроксида алюминия – хрома необходимо точно рассчитанное количество хромоаммонийных и алюмоаммонийных квасцов в смеси со слабым основанием перетереть в ступе и при постоянном помешивании на магнитной мешалке в стакан, заполненный водой на $\frac{3}{4}$, порциями до полного прекращения газовой выделении вносить эту смесь. В качестве основания был использован бикарбонат натрия (как твердое и довольно слабое основание). Полученный осадок после очистки декантацией (достаточно 7 промываний) отфильтровывается и затем высушивается в сушильном шкафу до осушения.

Получение сульфата алюминия - хрома

Смесь хромоаммонийных и алюмоаммонийных квасцов, перетертую в ступке, помещают в тигель, где квасцы плавятся в кристаллизационной воде (на этой стадии происходит гомогенизация), а затем происходит испарение воды. После получения твердого сульфата, его снова перетирают и нагревают на воздуходувной горелки до полного разложения по схеме:



т. к. если разложение проходит в муфельной печи, выделяющийся SO_2 вызывает усиление коррозии в ней.

Получение рубина

Как в случае гидроксидов, так и в случае оксидов полученное соединение прокаливается в печи в течении 2х часов при температуре 1200⁰С. Проверено, что для кристаллизации рубина, полученного как первым, так и вторым способом недостаточно нагревания до 900⁰С. Один из полученных образцов – (Cr_{0,03}Al_{0,97})₂O₃ – был спечен при температуре ~2000⁰С, для чего предварительно спрессован. Полученный образец обладает более интенсивной окраской.

Исследование

Для образцов с содержанием хрома 5% и 7%, полученных твердофазным способом, а также для 5%-го образца, полученного соосаждением, были получены спектры поглощения (см. приложение), из которых понятно, что оба исследованных вещества действительно существуют в виде твердых растворов, а не в виде механических смесей.

Для первых двух из этих образцов был проведен рентгенофазный анализ (см. приложение), который подтвердил существование раствора. Результаты были обчислены при помощи программы Powder2 и показали, что параметры гексагональной решетки $a=b=4.772$, $c=13.01$

Выводы

Были синтезированы образцы с содержанием хрома 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 10%. Их цвет равномерно менялся в полном соответствии с литературными данными о цвете рубинов такого состава.

Исследования показали, что полученные образцы однофазны. Были найдены параметры решетки для образцов с содержанием хрома 5% и 7%.

Один из образцов был спечен.

Определено, что твердофазный метод дает лучший выход.

Обсуждение результатов

Сдано:

0.643 г хромоаммонийных квасцов.

Разбито:

Стаканов: 1

Тиглей: 5

Завещано потомкам:

1. Сравнить существующие методы синтеза рубинов с точки зрения качества и выхода.
2. Получить и исследовать спектры диффузного поглощения образцов.

Библиография

1. Дементьев А. В. Лазерная техника. – М. 1988.
2. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник, ч. 1. – Л., 1985, вып. 1.
3. Практикум по неорганической химии: Учеб. пособие / Под ред. В. П. Зломанова. – М.: Изд-во МГУ, 1994.

4. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н.
Рентгенографический и
Электроннооптический анализ. Учеб. Пособие
для вузов. – 3-е изд. Доп. и перераб. – М.: МИСИС,
1994.
5. Уэллс А. Структурная неорганическая
химия. – М.: «Мир», 1987.
6. Елисеев А.А. Синтез и исследование твердых
растворов на основе $Al_2O_3 - Cr_2O_3$. –
М.: ФНМ, 1997.

Приложение

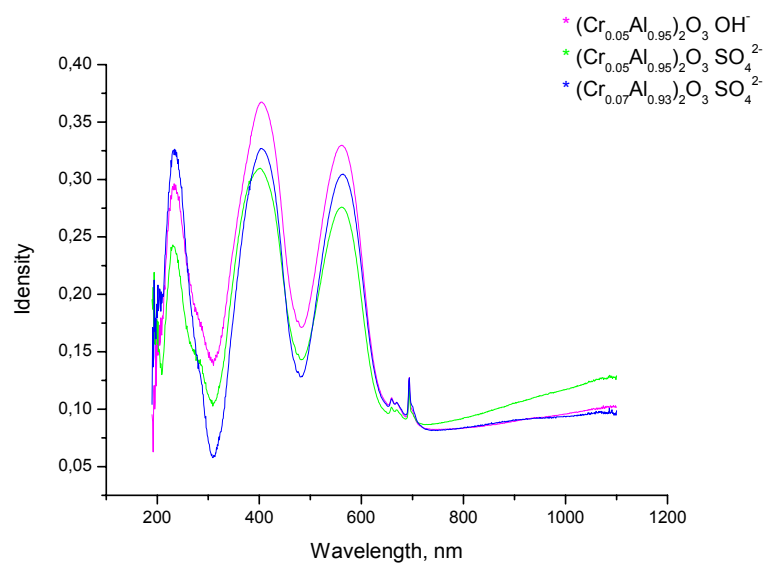


Рис. 1. Спектр диффузного поглощения

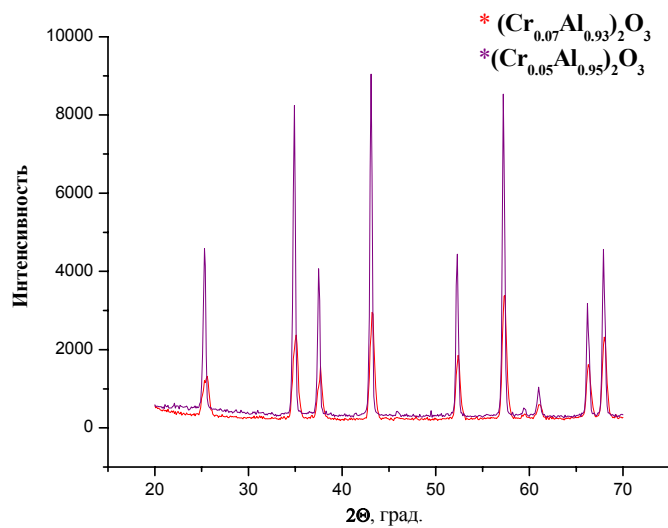


Рис. 2. Рентгенофазный анализ.