

Московский Государственный Университет
им. М. В. Ломоносова.

Факультет Наук о Материалах

Отчет о проделанной работе в ходе десятинедельного
практикума

Синтез и исследование смешанных оксидов $\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ и
 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$ с кристаллической решеткой типа шпинели.

Авторы: Бекетов П. П., Карепов Н. В., Харченко А. В.
Руководители: Жиров А. И., Вересов А. Г., Перышков Д.

МГУ, 2004

Содержание

- 1) Введение
- 2) Исторические сведения
- 3) Кристаллическое строение шпинели
- 4) Цели и задачи
- 5) Экспериментальная часть
 - А. Получение прекурсоров
 - Магниево-аммонийные шениты
 - Хромамонийные квасцы
 - Б. Получение шпинелей
 - Химическая гомогенизация
 - Механическая гомогенизация
- 6) Исследование образцов с помощью рентгенофазового анализа
- 7) Результаты
- 8) Пожелания и благодарности
- 9) Заключение
- 10) Литература
- 11) Приложение

1) Введение

В качестве основной работы наша группа выбрала синтез и исследование твердых растворов состава: $Mg(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$ и $(Mg_{1-x}Co_x)Al_2O_4$. Приступая к работе мы еще не совсем представляли и понимали цели и задачи, поставленные перед нами. Эта работа была первым этапом нашего научного исследования. Прodelав это исследование, мы получили навыки и опыт в экспериментальной части, поняли почти все, что от нас требовалось.

2) Исторические сведения

Мы решили провести краткий экскурс в историю минералов – шпинелей и рассказать наиболее интересные факты о них.

Благородная шпинель – драгоценный камень первого порядка, известна с давних времен. Она получила свое название благодаря остроконечной форме своих кристаллов (от лат. «шпинель» – шип). Известно, что в древности существовало еще одно название шпинели – Лал, по названию горы на Памире, где еще в IX веке добывали этот камень. Здесь в 1985 году был найден огромный кристалл розовой шпинели, имеющий массу 5,1! килограмма. К сожалению, достаточно крупные кристаллы благородной шпинели встречаются достаточно редко, их масса составляет около 2-2,5 г. Есть ряд исторических камней – шпинелей, имеющих сравнительно крупные размеры. Например, корона Екатерины II (находится в коллекции Алмазного Фонда) украшена крупным кристаллом темно-красной шпинели массой 79,7 г. Корона британских монархов также имеет кристаллы (72,2 г.), первым владельцем этого камня был Тамерлан и еще один овальный пятисантиметровый «Рубин Черного Принца». После исследований этих камней было доказано, что оба они являются шпинелями.

Шпинели могут быть не только розового и красного цветов (что обусловлено наличием оксида Cr_2O_3 в их составе). Темно-зеленую и черную непрозрачную шпинель называют цейлонитом (по старому названию острова Шри-Ланка – месту их добычи). Синяя шпинель чувствительна к повышению температуры. Цинковая шпинель – $ZnAl_2O_4$ называется ганитом. Очень редко встречаются кристаллы бесцветной, прозрачной шпинели.

Шпинель издавна считалась целебным камнем. Ее мелко растирали и принимали внутрь с вином, как лекарство от многих болезней «дабы придать румянец». Это лекарство было популярно вплоть до XVIII века.

Знахари считали, что благородная шпинель оказывает благоприятное воздействие на темперамент владельца и ограждает от бесов.

3) Кристаллическое строение шпинели

А теперь рассмотрим строение шпинели. Будем рассматривать решетку минерала $MgAl_2O_4$, называемого благородной шпинелью. Его структура представляет собой кубическую гранцентрированную упаковку анионов кислорода, катионы расположены в окта- и тетраэдрических пустотах, причем катионы с координационным числом 6 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: $A_1-B_t[A_tB_{2-t}]O_4$, 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 ($\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$), являющейся нормальной и обращенной шпинелью соответственно. Шпинели с промежуточными значениями t называют смешанными.

4) Цели и задачи

Целью проводимой нами работы было получение смешанных оксидов, состав которых отвечает формулам $\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ и $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$, а также исследование полученных образцов с помощью рентгенофазового анализа. Главной целью, поставленной перед нами руководителями, было получение навыков работы в практикуме и приобретение первого опыта в практической части неорганической химии.

Прежде чем приступить к синтезу образцов шпинели, мы определили для себя главные вопросы и задачи, ответы на которые были бы нам доступны по мере появления результатов нашей работы и исследований.

Вот эти вопросы и задачи:

- 1) определение окраски образцов от содержания в них оксидов Cr_2O_3 и CoO .
- 2) выявление оптимального способа синтеза шпинелей
- 3) исследование образцов, полученных методами химической и механической гомогенизации (сходства и отличия, плюсы и минусы этих способов)

В качестве основной задачи нашей группы стоял выбор наиболее рационального хода работы с оптимальными затратами времени (которого, как известно, всегда не хватает), сил, реактивов и в то же время получение навыков коллективной работы.

5) Экспериментальная часть

Очень важно было получить гомогенную смесь оксидов при прокаливании которой образуется соединение требуемого состава. Были использованы два способа гомогенизации: прокалывание смеси двойных солей на воздушодувной горелке и соосаждение, после которого осадок фильтруют и высушивают. После этого, пробы полученные обоими путями ставились в печь на 2 часа для высокотемпературного отжига при 1200 С.

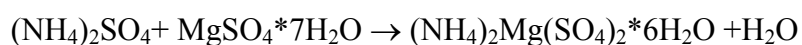
А. Получение прекурсоров.

Для получения шпинелей использовались следующие двойные соли – сульфаты:

- А) алюмоаммонийные квасцы – $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
- Б) кобальтоаммонийные шениты – $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- В) магнийаммонийные шениты – $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Г) хромоаммонийные квасцы – $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

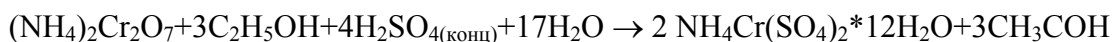
Предстояло синтезировать только вещества В и Г из этого списка, так как вещество А имелось в наличии, а Б было синтезировано другой группой и излишки они предоставили нам, за что мы очень им благодарны.

- Магниево-аммонийные шениты.



При температуре равной 80 С к насыщенному раствору $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ мы приливали насыщенный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Полученный перекристаллизационный продукт был отфильтрован и высушен. Масса полученного продукта равна 18,47 г.

- Хромамонийные квасцы



К раствору бихромата аммония сначала прилили концентрированной серной кислоты, затем по каплям добавляли этиловый спирт. Очень внимательно следили за тем, чтобы температура смеси не превышала 40 °С, особенно если это локальный перегрев, так как выше этой температуры происходит разложение квасцов. Полученный продукт отфильтровали и высушили. Его масса равна 22,37 г.

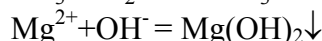
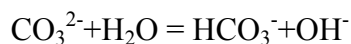
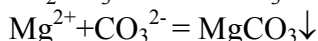
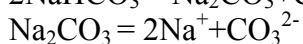
Выход в обоих случаях был порядка 75%.

Б. Синтез шпинелей

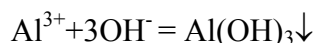
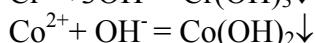
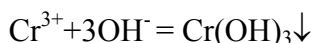
Прекурсоры были синтезированы успешно. Для получения из них шпинелей, мы могли действовать двумя методами: химической и механической гомогенизации. Об этих методах расскажем подробнее.

- Химическая гомогенизация (соосаждение)

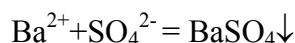
Этот метод основан на осаждении малорастворимых соединений металлов Mg, Al, Cr и Co (в данном случае гидроксидов и карбонатов) и последующей фильтрацией, просушиванием и прокаливанием осадка. Осаждение проводилось содой – гидрокарбонатом натрия NaHCO_3 , которая бралась в 10%-ом избытке по сравнению со стехиометрическим количеством для практически полного перевода ионов металлов из раствора в осадок:



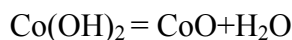
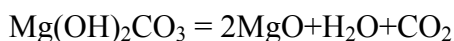
Магний осаждается в виде основного карбоната $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{CO}_3$, а Cr, Co и Al – в виде гидроксидов



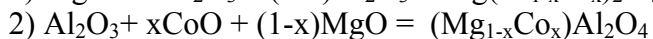
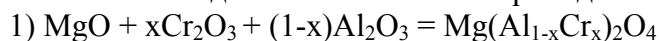
Выпадающий осадок промывали 5-6 раз, чтобы избавиться от ионов Na^+ и SO_4^{2-} . Перед промыванием бралась проба раствора над осадком для реакции с раствором $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Вследствии реакции



появлялось помутнение. При каждом последующем промывании можно было наблюдать ослабление помутнения, а после 5-го промывания раствор не давал реакции с ионами Ba^{2+} . Осадок был отфильтрован, высушен в сушильном шкафу, измельчен и затем прокален в печи. При этом происходили реакции:



Спекание оксидов металлов в печи приводило к получению шпинели:

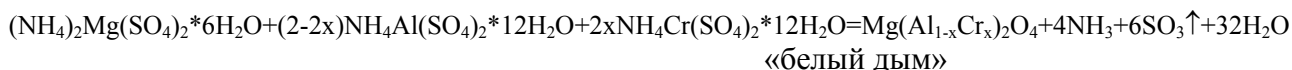


Таким способом были получены 3 образца шпинели $\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$: $\text{Mg}(\text{Al}_{0,2}\text{Cr}_{0,8})_2\text{O}_4$, $\text{Mg}(\text{Al}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})_2\text{O}_4$ и $\text{Mg}(\text{Al}_{0,8}\text{Cr}_{0,2})_2\text{O}_4$ из 6 и 3 образца $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$ с $x = 0.08$; 0.3 и 0.75.

При выборе значений x для синтеза мы решили взять составы, которые не были получены до нас, в частности: в случае $\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ мы взяли 2 значения: $x=0.5$ и $x=0.8$ и получили 4 образца, отвечающие этим составам и 2 состава с $x=0.2$. В случае $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$ мы взяли $x=0.08$; 0.3; 0.75 для того, чтобы лучше прослеживалась закономерность окраски этих шпинелей.

- **Механическая гомогенизация**

Этот способ заключается в смешении прекурсоров в необходимых количествах, которые соответствовали $\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ с $x=0.2$, $x=0.5$ и $x=0.8$. Хромо- и алюмоаммонийные квасцы и магнийаммонийные шениты перетерли в ступе до образования смеси с равномерной окраской во всем ее объеме. Полученную смесь прекурсоров прокалили на газовой горелке. Смесь начинала плавиться в своей кристаллизационной воде и закипала, после чего застывала. Эту застывшую массу измельчили перетиранием в ступе и прокалили на воздуходувной горелке. При этом наблюдалось выделение белого дыма – смесь аммиака и оксида серы (IV). После этого смесь прокалили в печи при 1200 С.



б) Рентгенофазовый анализ

Полученные шпинели с $x=0.2$, $x=0.8$ и $x=0.5$ I-ым способом и $x=0.5$ II-ым способом исследовали рентгенофазовым анализом при помощи «Трехглазого Генье», а для вывода значений и построения графиков использовались программы «POWDER» и «ORIGIN».

Первые три графика (см. приложение) отвечают образцам (первый – $x=0,2$, второй – $x=0,8$, третий – $x=0,5$), которые были получены методом механической гомогенизации. По ним можно судить, что образцы неоднородны.

Четвертый график отвечает образцу с $x=0,5$, полученному методом химической гомогенизации. Видно, что этот образец более однородный, чем все предыдущие.

Различия в двух образцах с одинаковым содержанием хрома (0,5), но полученных разными методами говорит о преимуществах одного метода над другим (химической гомогенизации над механической гомогенизацией).

Различия в гомогенности составов, полученных I способом со значениями $x=0,5$ и $x=0,8$ частично можно списать на ограниченную растворимость последнего (при увеличении содержания хрома в этих образцах понижается их растворимость). Поэтому, первый образец является более гомогенным.

Мы решили более подробно исследовать образец с содержанием хрома 0,5, полученный методом химической гомогенизации, так как он самый гомогенный. С помощью программы «POWDER» мы рассчитали параметр его кристаллической решетки – это период повторяемости структуры. Его величина равна 8,29 Å (10^{-8} см).

7) Результаты

Получено 6 образцов шпинели $\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ для значений $x=0.2$, $x=0.8$ и $x=0.5$, по 2 образца для каждого состава методами химической и механической гомогенизации и 3 образца $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$ с $x = 0.08$; 0.3 и 0.75 . Можно сделать следующие выводы:

- 1) Для шпинелей состава $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$ прослеживается зависимость окраски от содержания кобальта, при повышении x окраска становится более интенсивной
- 2) Метод химической гомогенизации оптимален для синтеза шпинелей. Образцы, полученные этим способом имеют более высокую степень гомогенности
- 3) Рентгенофазовый анализ показал, что некоторые образцы неоднородны, но однофазность больше при получении образцов методом химической гомогенизации, чем механической.
- 4) Главный результат: мы получили опыт и навыки исследовательской экспериментальной работы

8) Пожелания и благодарности

Всем, кто будет выполнять эту работу в дальнейшем, мы хотим пожелать следующее:

- продумать работу заранее
- терпения, помните, без упорного труда результат будет невысоким!
- найти общий язык и добиться полного взаимопонимания с научными руководителями – поверьте, это очень важно в исследовательской работе
- научного любопытства, попробуйте сделать то, что не успели сделать ваши предшественники – это интересно
- также не забывайте про аккуратность, которая играет очень важную роль в химическом эксперименте.
- что касается новых работ – определение растворимости оксида хрома в оксидах алюминия и марганца (очень полезная вещь!).

Мы хотим выразить благодарность А. И. Жирову за разъяснение почти каждого пункта при получении промежуточных и конечных продуктов.

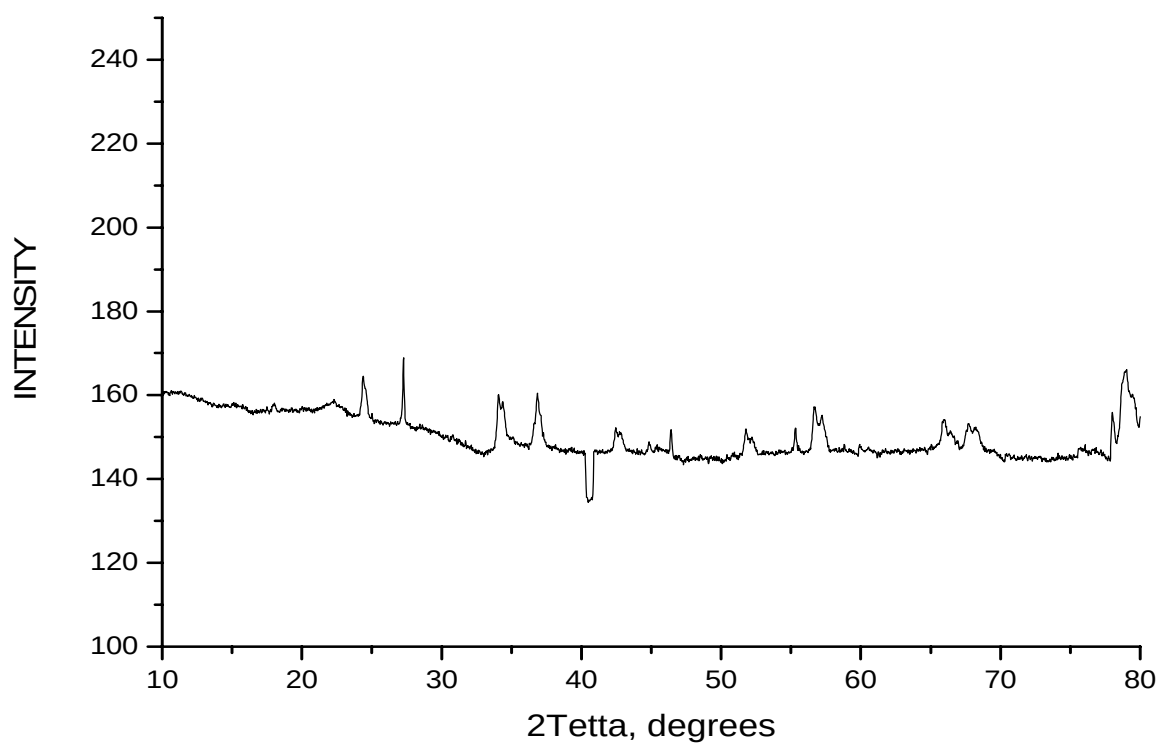
9) Заключение

Выполнена задача нашей первой экспериментальной работы. Мы получили результаты, насколько они точны, судить предстоит уже не нам. Хотим поблагодарить авторов этого задания за интересную и познавательную работу, а они имеют возможность оценить качество выполнения всех задач, поставленных перед нами. Спасибо за внимание!

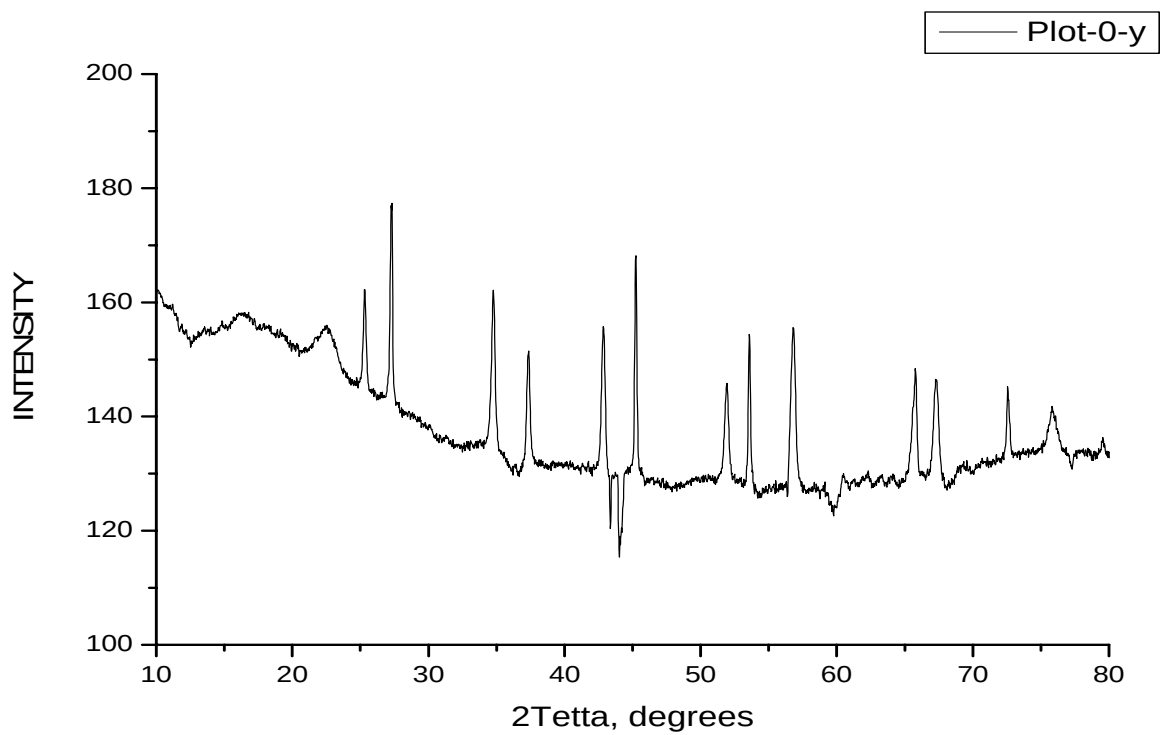
10) Литература

- 1) Отчет по десятинедельному практикуму. А. Викторов, М. Назаргулов, А. Тарасюк, МГУ, 2003
- 2) Практикум по неорганической химии / Под ред. акад. Ю. Д. Третьякова М.: Академия, 2004
- 3) Справочник химика Т. 3. 2-е изд. – М.: ГХИ, 1965
- 4) Химическая энциклопедия: В 5 т. – М.: БРЭ, 1988

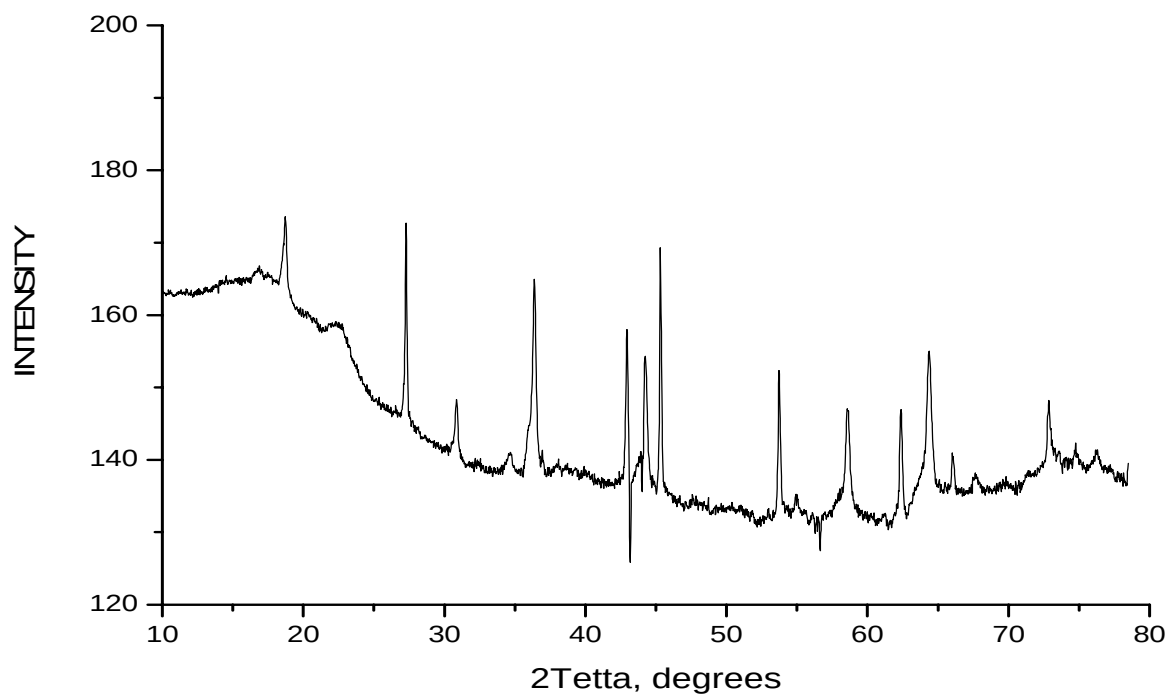
11) Приложение



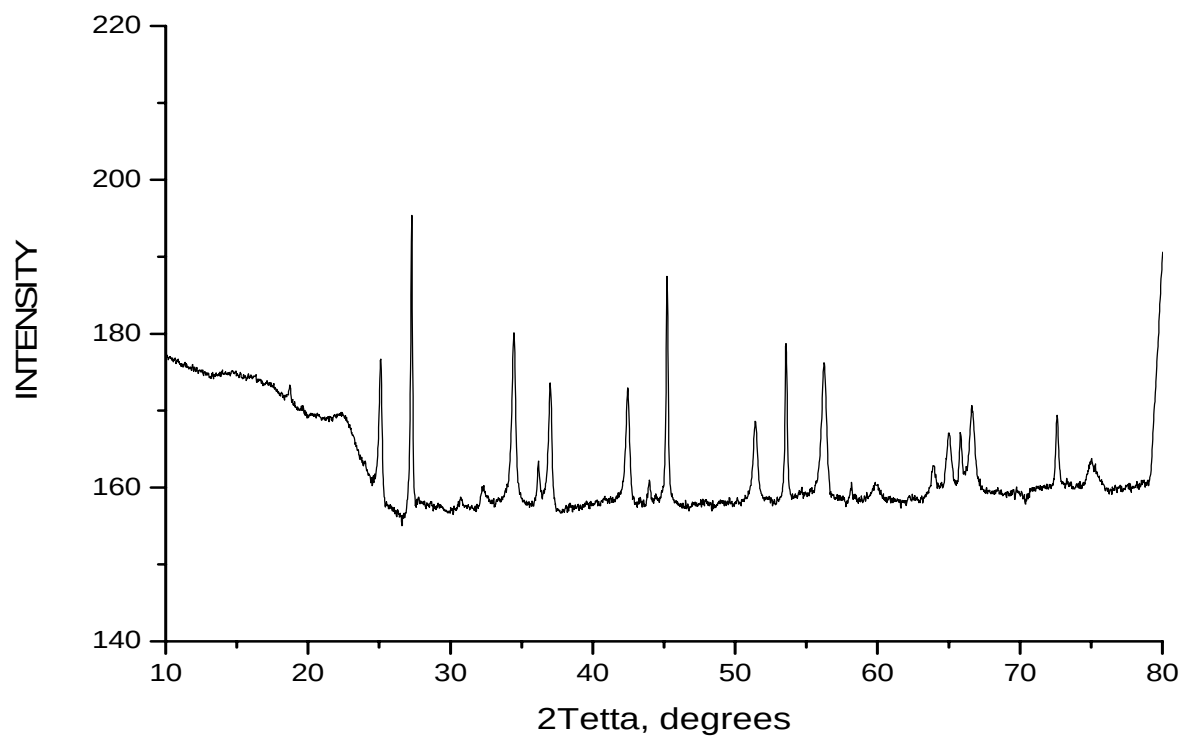
I способ с $x=0.2$



I способ с $x=0.8$



I способ с $x=0.5$



II способ с $x=0.5$