

Московский Государственный Университет

им. М. В. Ломоносова

Факультет наук о материалах

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

студентов 1-ого курса

Напольского Филиппа,

Шехирева Михаила

Научный руководитель

Вересов Александр Генрихович

Москва

2004

Содержание

Введение	3
Обзор литературы	3
Исторический экскурс	3
Научная информация	4
Экспериментальная часть.....	5
Синтез прекурсоров	5
Получение магниево-аммонийного шёнита $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	5
Получение хромоаммонийных квасцов $(NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O)$	5
Получение алюмоаммонийных квасцов $(NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O)$	5
Синтез шпинелей	6
Механическая гомогенизация	6
Химическая гомогенизация	6
Результаты и обсуждение.....	8
Рентгенофазовый анализ	8
Оптическая спектроскопия	12
Результаты	14

Введение

Целью данной работы был синтез шпинели $MgAl_2O_4$ – $MgCr_2O_4$, получение основных навыков работы в лаборатории, исследование образцов при помощи рентгенофазового и спектрографического анализов (знакомство с этими типами анализов). Так же была поставлена задача исследовать степень гомогенности образцов при различной температуре отжига.

Существует несколько способов получения твердых растворов. В нашей работе использовался высокотемпературный твердофазный синтез. Смеси, для последующего спекания, были приготовлены двумя способами: механическим измельчением компонентов, а также их соосаждением с использованием $NaHCO_3$.

Для исследования полученных образцов, отожженных при различных температурах, проводился рентгенофазовый анализ (РФА). Параллельно с этим анализировался и цвет получаемых порошков путем снятия спектров поглощения в видимой области.

В следующих главах приводится теоретическое описание некоторых аспектов синтеза и методики, выбранные нами на основании теоретических данных, а также сделанные нами выводы.

Обзор литературы

Исторический экскурс

Российскую императорскую корону, изготовленную в 1762 году, венчает ярко-красная шпинель массой 79,7г (398,72 карата), которая служит подставкой для креста из бриллиантов. Камень в конце XVI века приобрел в Пекине для царя Алексея Михайловича русский посол Николай Спафарий.

В качестве драгоценного камня шпинель известна очень давно, но древних поверий относительно этого камня нет. Видимо, его включали в число карбункулов. Ни Плиний, ни Епифаний, ни Марбод, ни Лапи-дарий Альфонсо X шпинель, как отдельный камень, не упоминают.

Примерно в IX-X веках стали различать яхонты (рубин и сапфир) и лалы – шпинели.

В 1986 году в месторождении Кухилал (Таджикистан) была найдена ярко-розовая шпинель массой 5885 г (29425 карат).

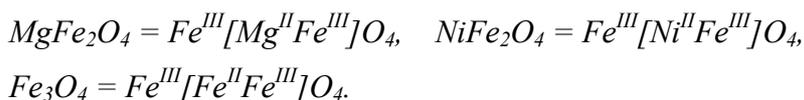
Знаменита шпинель, названная "Рубин Тимура". Ее в 1398 году в Дели захватил Тимур. Камень тогда назывался "Дань Мира", после Тимура шпинель неоднократно переходила из рук в руки. Она не огранена, а только отполирована, на ней вырезаны имена шести

владельцев. Масса камня 72,2г (361 карат), он входит в число коронных драгоценностей Великобритании, Там же хранится другая крупная шпинель, также принимавшаяся за рубин и называемая "Рубин Черного принца". Она вставлена в корону, масса ее неизвестна. Она не огранёна, длина ее около 5 см. Камень был подарен испанским королем Педро Жестоким английскому принцу Ричарду в знак благодарности за помощь в борьбе за трон.

Научная информация

К числу наиболее известных смешанных оксидов магния принадлежит шпинель $MgAl_2O_4$ ($T_{пл} = 2115^\circ C$). Строение шпинели можно представить как кубическую плотнейшую упаковку ионов кислорода O^{2-} , в тетраэдрических и октаэдрических пустотах которой размещены катионы магния и алюминия. Состав элементарной ячейки шпинели описывается формулой $Mg_8Al_{16}O_{32}$. 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 атомов с тетраэдрической и 16 атомов с октаэдрической координацией.

К шпинелям относятся и другие смешанные оксиды, содержащие элементы-металлы в степени окисления +2 и +3 в мольном соотношении 1 : 2. В шпинели $MgAl_2O_4$ тетраэдрические пустоты заняты ионами Mg^{2+} , а октаэдрические - ионами Al^{3+} . Это так называемое нормальное размещение, поэтому такую шпинель называют нормальной. В обращенных шпинелях тетраэдрические пустоты заняты половиной имеющихся трехзарядных катионов, а октаэдрические двухзарядными и второй половиной трёхзарядных катионов, например,



Получающиеся при сплавлении хроматы(III) не содержат изолированных анионов Cr: катионы Cr^{3+} и ЩЭ^+ (или ЩЗЭ^{2+}) распределены в пустотах плотно упакованных ионов O^{2-} , поэтому такие хроматы(III) принадлежат к числу смешанных оксидов. В частности, это многочисленные хромсодержащие шпинели. Как правило, шпинели $(\text{ЩЗЭ})O_4$ имеют нормальное строение: ионы Cr^{3+} располагаются в октаэдрических пустотах, ионы ЩЗЭ^{2+} в тетраэдрических. Стабилизация октаэдрического окружения Cr(III) в шпинелях связана с большой величиной ЭСКП (энергия стабилизации кристаллическим полем) и объясняется выгодностью d^3 -электронной конфигурации хрома(III) в слабом октаэдрическом поле плотно упакованных ионов O^{2-} . Примером такого соединения является природный минерал хромистый железняк $FeCr_2O_4$.

Экспериментальная часть

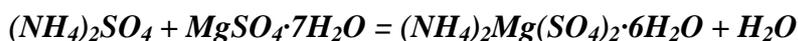
Все вещества данной системы представляют собой смешанные оксиды. Поэтому важной задачей является получение гомогенной смеси оксидов, которая при прокаливании даёт соединение необходимого состава. Использовались два пути гомогенизации: прокалывание смеси двойных аммонийных сульфатов всех требуемых металлов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

Синтез прекурсоров

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

Получение магниево-аммонийного шёнита $((NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)$

К насыщенному при 70°C раствору 12,3 г $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в 20 мл воды приливался насыщенный при той же температуре раствор $(NH_4)_2SO_4$. Полученные кристаллы были отфильтрованы и высушены.



Получение хромоаммонийных квасцов $(NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O)$

К раствору 10 г дихромата аммония в 50 мл воды приливалась серная кислота. Затем по каплям добавлялся этиловый спирт, объёмом 27 мл (брался избыток спирта для полного протекания реакции). При этом после каждой прилитой капли спирта следилось, чтобы температура раствора не превышала 40°C, так как при более высокой температуре происходит разложение квасцов с образованием сульфатного комплекса хрома и появлением зелёной окраски раствора. В процессе приливания спирта наблюдалась смена окраски с оранжевой на сине-фиолетовую. Это свидетельствовало о восстановлении дихромата аммония. Спирт добавлялся до тех пор, пока не прекратился нагрев раствора. Полученный кристаллы были отфильтрованы, промыты и высушены.



Получение алюмоаммонийных квасцов $(NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O)$

Алюмоаммонийные квасцы имелись в наличии.

Синтез шпинелей

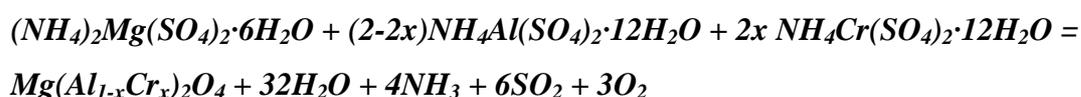
Для синтеза шпинелей было использовано 2 метода получения: химическая гомогенизация (соосаждение) и механическая гомогенизация. Стехиометрические соотношения прекурсоров для получения 0,5 г шпинели приведены в таблице 1.

Таблица 1

x	0,4	0,6	0,7	0,8	0,9
m[(NH ₄) ₂ Mg(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O], г	1,110	1,046	1,016	0,988	0,962
m[NH ₄ Al(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O], г	1,675	1,052	0,766	0,497	0,242
m[NH ₄ Cr(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O], г	1,178	1,665	1,887	2,098	2,297

Механическая гомогенизация

Смесь прекурсоров в стехиометрических соотношениях перетиралась в ступке, а затем прокаливалась на газовой горелке в фарфоровом тигле. Смесь растворялась в своей кристаллизационной воде, потом закипала и застывала. Затем смесь снова перетиралась в ступке и отжигалась в алундовом тигле на воздуходувной горелке. При этом смесь разлагалась с выделением NH₃, SO₂ и O₂, поэтому прокаливание велось в вытяжном шкафу. Прокаливание заканчивалось, когда прекращалось выделение газов (прекращение выделения газов проверялось мокрой индикаторной бумажкой). Затем смесь оксидов прокаливалась в печи при 900°C 2 часа и после этого при 1200°C 3 часа для кристаллизации с образованием шпинельной структуры.



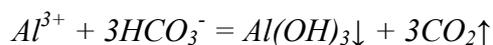
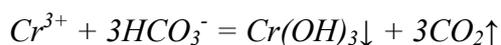
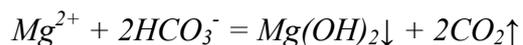
Химическая гомогенизация

Вначале готовилась смесь сухих солей: магниевое шёнита, алюминий и хром аммонийных квасцов, а также гидрокарбоната натрия в рассчитанных количествах. Гидрокарбонат натрия брался в небольшом избытке для более полного осаждения (примерно 10%). Смесь растиралась в ступке (причём соли вначале растирались поотдельности для лучшего смешивания их между собой). Затем эта смесь небольшими порциями высыпалась в большой стакан с горячей водой, стоявший на магнитной мешалке.

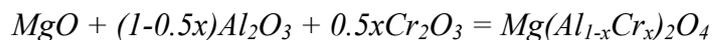
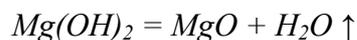
Стакан оставлялся на некоторое время, пока происходило выпадение осадка. Затем осадок промывался 5-7 раз горячей дистиллированной водой для удаления растворимых солей (карбонатов и сульфатов натрия). Наличие сульфат- и карбонат-анионов в растворе проверялось нитратом бария. Полученный раствор не давал помутнения с нитратом бария.

Осадок отфильтровывался и высушивался в сушильном шкафу. Затем его перетирали в ступке и прокаливали сначала на газовой горелке, а потом в печи при 900°C и 1200°C.

Осаждение:



Прокаливание:



Результаты и обсуждение

Рентгенофазовый анализ

Образцы, полученные методом механической гомогенизации, являются неоднородными. На рентгенограммах (см. рис. 4.2) присутствуют пики, принадлежащие оксиду магния (MgO). Из данных графиков 3 и 4 можно сделать вывод об отсутствии области распада в данной системе (так как на графиках 3 и 4 нет “плато”, отвечающего прекращению изменения параметра решётки и интенсивности, и нет выделения избытка хрома в другой фазе).

Известно, что интенсивность дифракционного максимума с индексами (hkl) зависит от координат атомов в элементарной ячейке следующим образом:

$$I_{hkl} \sim \sum f_i \exp 2\pi i(hx + ky + lz),$$

где I_{hkl} – интенсивность отражения с индексами (hkl) , f_i – рассеивающая способность i -го атома, x , y , z – относительные координаты i -го атома в элементарной ячейке. Было рассчитано, что атомы, находящиеся в октаэдрических позициях элементарной ячейки шпинели, не вносят вклад в интенсивность пика с индексами $(hkl) = (220)$. В то же время они вносят вклад в интенсивность рефлексов с индексами $(hkl) = (111)$. Следовательно, отношение интенсивностей I_{111}/I_{220} должно увеличиваться с увеличением содержания хрома в образце (т. к. ион хрома содержит больше электронов, чем ион алюминия). Так как полученная путём оценки интенсивностей дифракционных рефлексов рентгенограмм синтезированных образцов зависимость практически линейна (рис. 4), то можно сделать вывод о том, что все ионы хрома находятся в октаэдрических позициях, замещая в последних ионы алюминия, а не в тетраэдрические с замещением ионов магния.

Рост параметра решётки шпинели с увеличением содержания хрома в образце (рис. 3) происходит потому, что радиус иона Cr^{3+} больше, чем радиус иона Al^{3+} . Несовпадение полученных данных с литературными происходит либо из-за погрешности в измерениях, либо из-за систематической ошибки при измерениях.

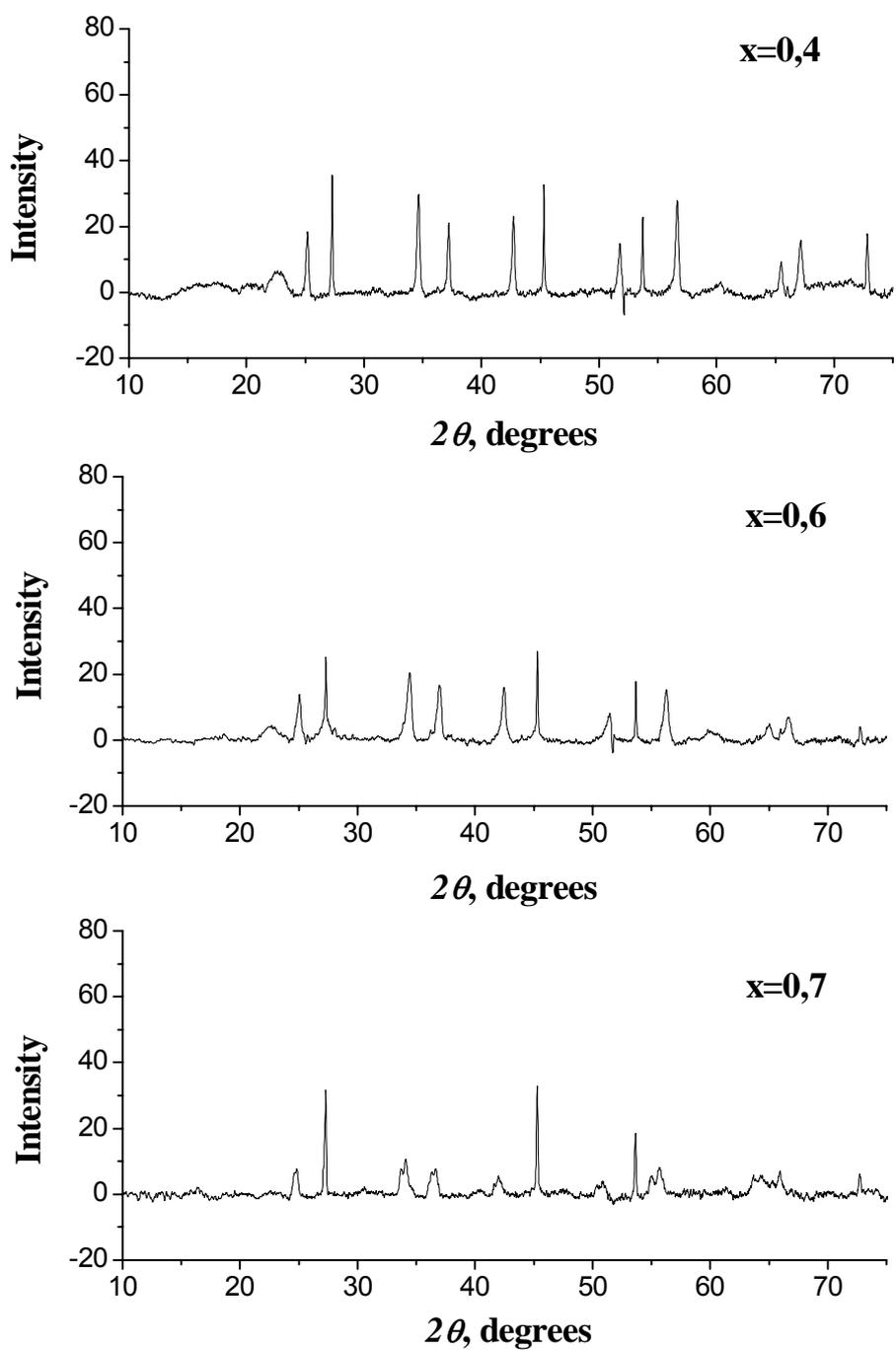


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа образцов, полученных методом химической гомогенизации.

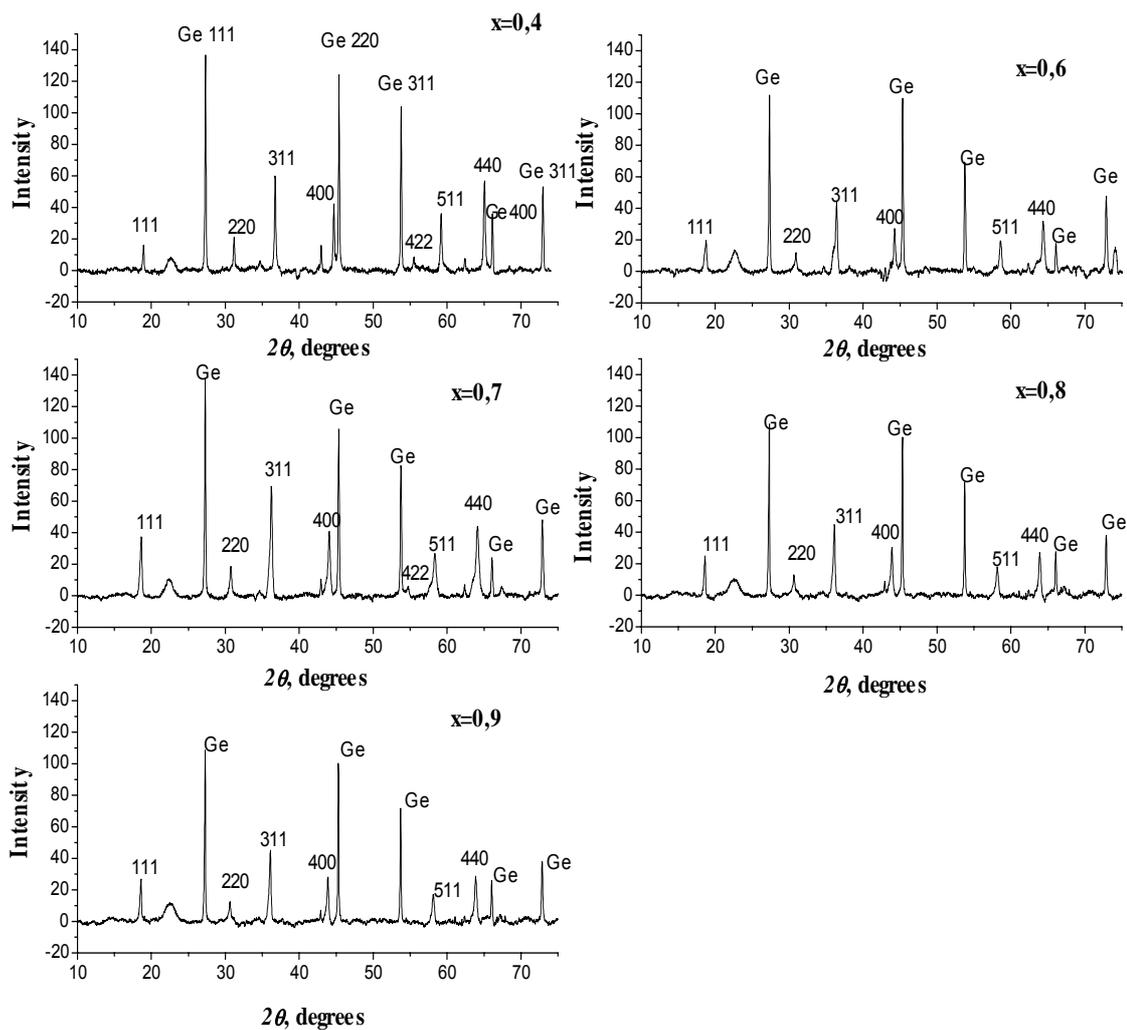


Рис. 2. Результаты рентгенофазового анализа образцов, полученных методом механической гомогенизации.

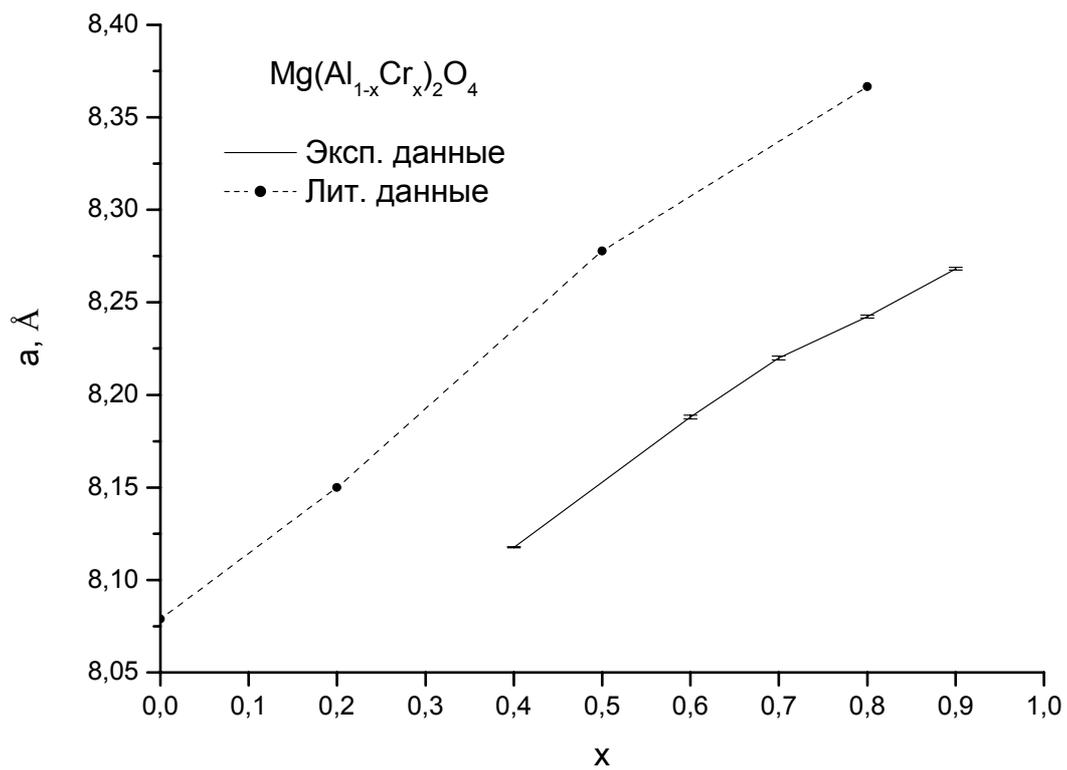


Рис. 3. Зависимость параметра решётки шпинели от состава (содержания хрома).

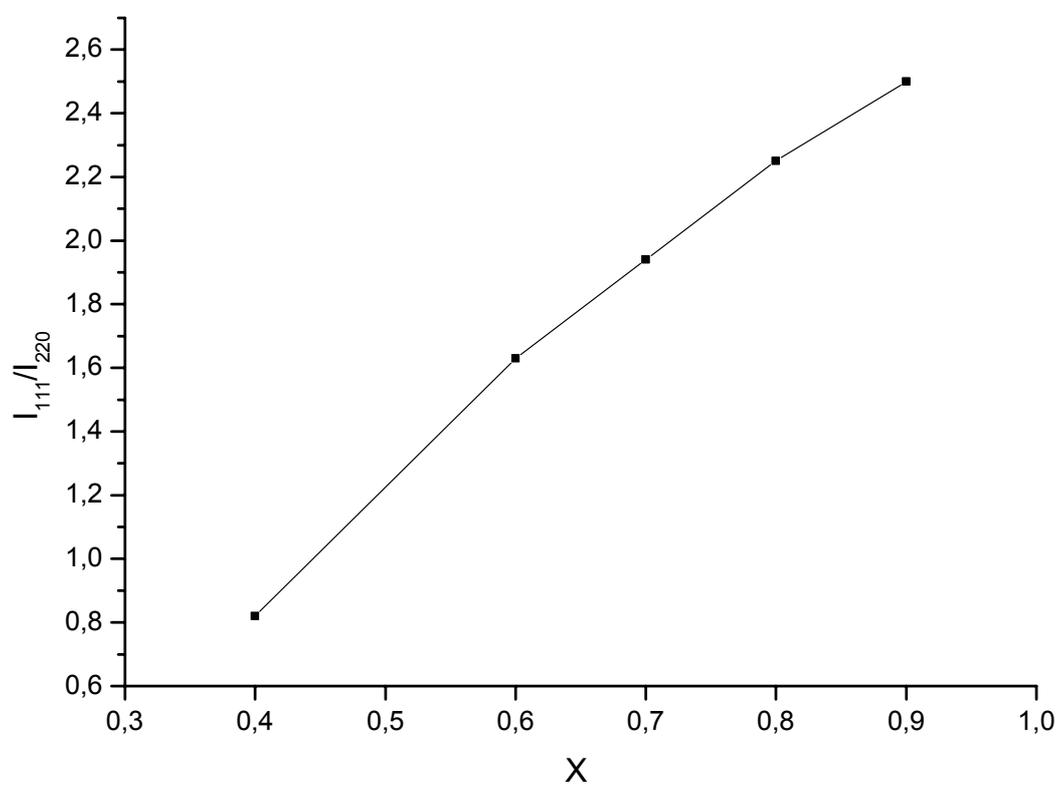


Рис. 4. Зависимость отношения интенсивностей отражений с индексами $(hkl) = (111)$ и (220) от степени замещения.

Оптическая спектроскопия

С увеличением концентрации хрома поглощение спектральных волн увеличивается (см. рис. 5), а это значит, что окраска образца зависит именно от содержания хрома.

Существование нечётких пиков свидетельствует о неоднородности данного образца. Можно установить, что образец, полученный методом химической гомогенизации даёт более интенсивную окраску (рис. 6)

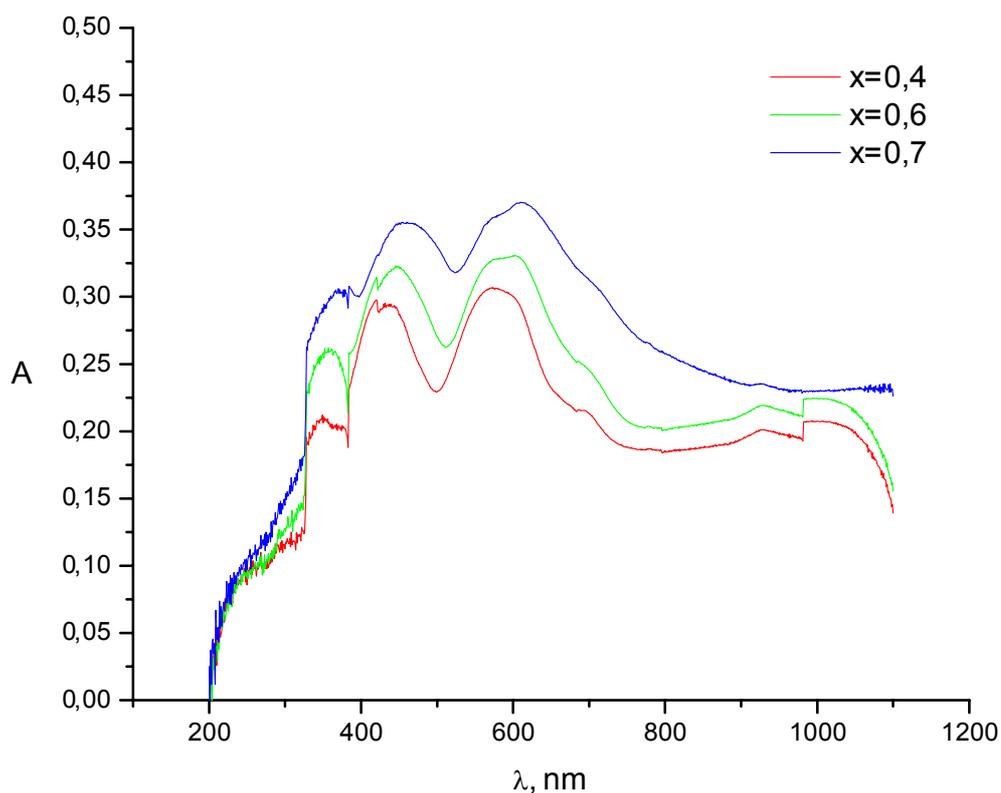


Рис. 5. Результаты спектрального анализа образцов, полученных методом химической гомогенизации.

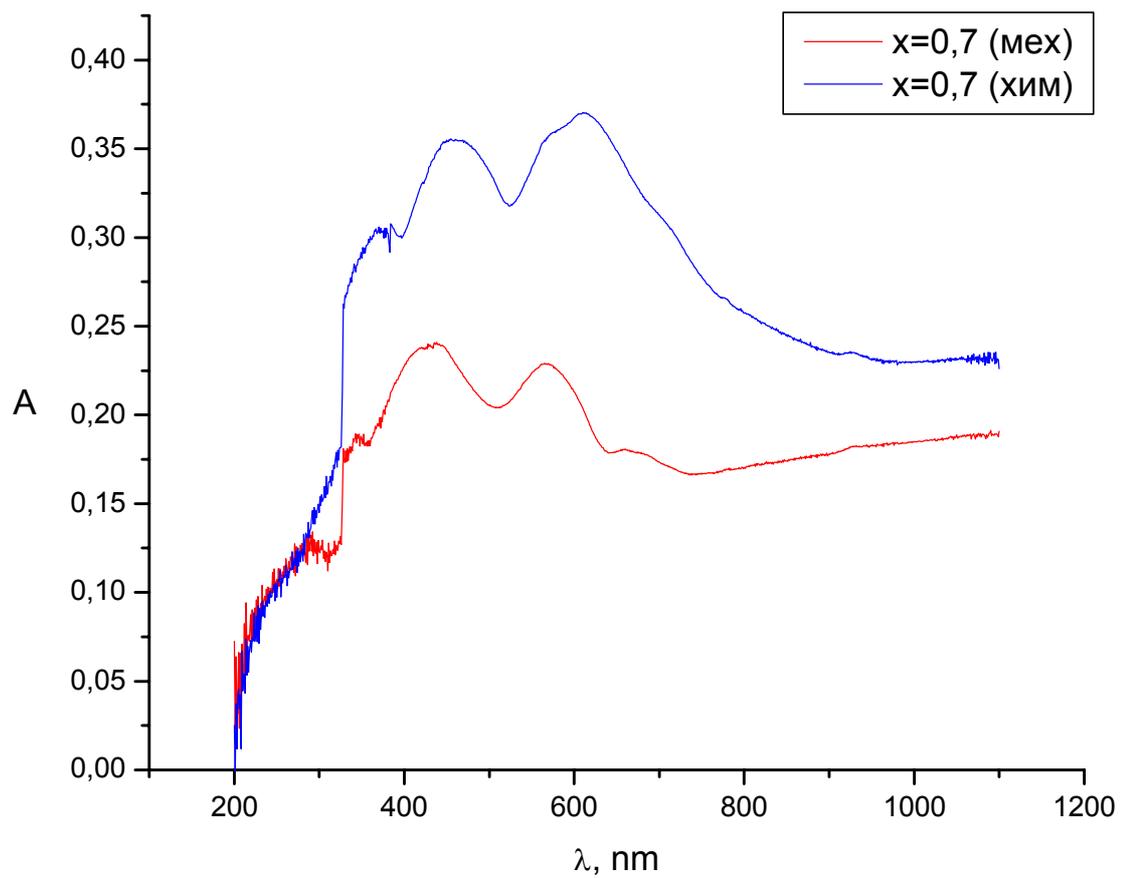


Рис. 6. Спектральный анализ образца $Mg(Al_{0.3}Cr_{0.7})_2O_4$, полученного методом механической и химической гомогенизации.

Результаты

1. Получено 8 образцов $Mg(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$, 5 из которых ($x=0,4; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9$) – прокаливанием двойных солей, 3 ($x=0,4; 0,6; 0,7$) – соосаждением.
2. Все образцы исследованы рентгенофазовым и спектроскопическим анализами.
3. Прослежена примерная зависимость окраски шпинели от содержания в ней хрома.
4. Прослежена зависимость параметра решётки шпинели от содержания хрома.
5. Доказано отсутствие области распада в данной системе.
6. Установлена неоднородность некоторых образцов, полученных методом механической гомогенизации.
7. В ходе работы получены основные навыки работы в химической лаборатории.

Разбито: ступка – 1шт.

Сдано: $NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ – 21,671г

$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ – 2,229г

$(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ – 2,308г

Выражаем благодарность:

Жирову А.И., Кореневу Ю.М., Баранову А.И., Пёрышкову Д.В.,
Напольскому К.С., Дрожжину О., Иткису Д.М., Аникиной А.В.

Список литературы

1. Практикум по неорганической химии: Учеб. Пособие / Под ред. В.П.Зломанова. – М.: Изд-во МГУ, 1994
2. Третьяков Ю.Д. и др. Неорганическая химия: Химия элементов. М.: Химия, 2001
3. Справочник по растворимости. М.-Л.: изд-во АН СССР, 1962, т.1 (книга 1 и 2)
4. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Л.: Наука, 1985, вып. 1, ч. 1
5. Справочник химика. М.-Л.: Химия, 1965, т. 1-3
6. Известия Академии Наук СССР: серия Неорганические материалы, т.1, №8, стр. 1403, 1965, Ключаров Н.В., Суворов С.А., система $MgO-Cr_2O_3-Al_2O_3$
7. А. Ливер. Электронная спектроскопия неорганических соединений.
8. Волыхов А., Дирин Д. Отчёт по десятинедельному практикуму, синтез шпинели $Mg(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$, 2002г.
9. Викторов А., Назаргулов М., Тарасюк А. Отчёт по десятинедельному практикуму, синтез и исследование шпинели $Mg(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$, 2003г.