

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Факультет наук о материалах

Отчет по десятинедельному практикуму

**Синтез и исследование твердых растворов**

**$Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$ ,  $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$ ,  $Mg_{1-x}Co_xO$**

**и рубина.**

**Выполнили: Харламова М.,**

**Самсонова Е.,**

**Лавренов И.**

**Руководители: Коренев Ю.М.,**

**Жиров А.И.,**

**Зайцев Д.Д.**

Москва, 2005 г.

## Оглавление

I. Введение	3
II. Литературный обзор	4
III. Экспериментальная часть:	9
1. Синтез прекурсоров	9
2. Твердофазный синтез	10
3. Соосаждение оксалатов	12
4. Гидрокарбонатное соосаждение	13
5. Синтез рубина	15
IV. Обсуждение результатов	17
V. Выводы	20
VI. Список литературы	21
VI. Приложение	22

## Введение

Синтез твердых растворов хромофоров в бесцветных матрицах позволяет получить ряд красителей, цвет которых непрерывно изменяется от белого к цвету чистого хромофора. Типичные примеры – твердые растворы на основе шпинели  $MgAl_2O_4$ , где Mg частично замещается на двухзарядный ион хромофора, а Al – на трехзарядный, а так же твердые растворы на основе  $Al_2O_3$  и состава  $Mg_{1-x}Co_xO$ .

Из литературных источников известно, что существуют непрерывные области твердых растворов состава  $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$ ,  $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$  и  $Mg_{1-x}Co_xO$ . Взаимная растворимость  $Al_2O_3$  и  $Cr_2O_3$  составляет около 2% с каждой стороны.

При синтезе шпинелей качество конечного продукта зависит от способов получения, температуры обжига и степени гомогенизации исходных веществ. Для каждого типа веществ оптимальны свои методы получения, а более высокая температура обжига позволяет достичь более полного превращения исходных веществ в конечные продукты.

Все это верно и для получения других твердых растворов из перечисленных выше.

Цель наших исследований – получение шпинелей общего состава  $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$  и  $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$ , а также твердых растворов состава  $Mg_{1-x}Co_xO$  и  $Al_2O_3 \cdot xCr_2O_3$ . и определение наиболее оптимальных способов их синтеза. Исследование свойств полученных образцов будет проводиться методом рентгенофазового анализа и спектроскопии в видимой области спектра.

## Литературный обзор

### Шпинели

Вещества состава  $AB_2O_4$ , где А – двухзарядный катион, а В – трехзарядный, имеют кристаллическую структуру типа шпинели. Впервые структура шпинели была изучена Брэггом и Нишикава. Сам термин «шпинельная структура» произошел от названия природного минерала  $MgAl_2O_4$  (благородная шпинель; кроме нее существуют еще цинковая и хромовая шпинели. Некоторые их разновидности считаются драгоценными камнями).

Основу шпинельной структуры составляют ионы кислорода, образующие кубическую плотнейшую упаковку. При этом на 64 атома кислорода приходится 64 тетраэдрических и 32 октаэдрических полости, в которых размещаются катионы металлов. В так называемой нормальной шпинели катионы  $A^{2+}$  занимают 1/8 всех тетраэдрических пустот, а катионы  $B^{3+}$  - 1/2 всех октаэдрических пустот. К этому типу относятся и шпинели  $MgAl_2O_4$  и  $CoAl_2O_4$ , а так же все исследуемые нами твердые растворы состава  $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$ ,  $Mg_{1-x}Co_xCr_2O_4$  и  $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$ . Также существуют обращенные шпинели, в тетраэдрических пустотах которых вместо катионов  $A^{2+}$  находятся катионы  $B^{3+}$ , а октаэдрические пустоты занимают равные доли  $A^{2+}$  и  $B^{3+}$ . (формула  $B[AB]O_4$ ). Такие шпинели образуются, если катионы  $B^{3+}$  проявляют большую склонность к расположению в тетраэдрических пустотах, например  $MgFe_2O_4$ . Следует отметить, что обращенная шпинель является крайней формой, и между нормальной и обращенной шпинелями существует непрерывный спектр переходных состояний. Они образуются, если склонность катионов  $B^{3+}$  занимать тетраэдрические и октаэдрические пустоты соизмерима. Степень обращенности характеризуется коэффициентом  $\lambda$ , равном отношению числа катионов  $B^{3+}$  в тетраэдрических пустотах, к их числу в октаэдрических пустотах. В полностью обращенной

шпинели  $\lambda = 0,5$ . На величину  $\lambda$  влияет ряд факторов. Степень предпочтения ионов к тому или иному типу позиций определяется размером ионов, степенью ковалентности связи, энергией стабилизации кристаллического поля и даже методами получения шпинели. В каждой конкретной структуре величина  $\lambda$  определяется совместным действием всех перечисленных параметров.

Шпинели имеют очень высокую температуру плавления и нерастворимы в воде, кислотах и щелочах. Поэтому их получают не из растворов, а твердофазными реакциями. Первый метод получения состоит в спекании оксидов АО и  $V_2O_3$  при температурах, близких к температуре плавления шпинели – 1400 - 1920°C. Его трудности в том, что такие температуры невозможно получить в лаборатории спецпрактикума. Чтобы понизить температуру спекания, применяют специальные методы гомогенизации оксидов, такие как соосаждение гидроксидов при помощи  $NH_4OH$  или  $NaHCO_3$  с последующим высушиванием и обезвоживанием. Кроме этого, прокаливают смеси солей соответствующих металлов, разлагающиеся при нагревании. Это могут быть сульфаты или нитраты.

Одно из применений шпинелей – стойкие неорганические красители, применяемые в керамической промышленности. Типичный пример –  $CoAl_2O_4$  темно-синей окраски («Тенарова синь»). Кроме нее, синюю окраску имеют и твердые растворы  $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$ , в структуре которых часть катионов  $Mg^{2+}$  замещена на  $Co^{2+}$ . Наша работа посвящена в том числе им.

Ион  $Co^{2+}$  также может существовать в октаэдрическом окружении, и в этом случае он имеет розово-красный цвет. Однако окраска чистого  $CoO$  настолько интенсивная, что он кажется почти черным; кроме того, при его получении неизбежно образуется примесь  $Co_3O_4$  густо-черного цвета, который делает препарат еще темнее. Этого можно избежать, если приготовить твердый раствор  $Mg_{1-x}Co_xO$  ( $MgO$  и  $CoO$  имеют одинаковую кристаллическую структуру типа  $NaCl$  и неограниченно растворяются друг в

друге). Такие твердые растворы окрашены в разные оттенки красного, интенсивность которых зависит от содержания Cr, и тоже могут применяться как красители для керамики, а также в качестве катализаторов.

### Рубины.

Минерал рубин имеет состав  $Al_{2-x}Cr_xO_3$ , где  $x = 0,01 - 0,04$ . Такой состав обусловлен тем, что одна из кристаллических модификаций  $Al_2O_3$  ( $\alpha-Al_2O_3$ ) имеет такую же кристаллическую структуру, как и  $Cr_2O_3$ , вследствие чего в кристалле  $Al_2O_3$  возможна частичная замена атомов Al на атомы Cr (см. рис.1)

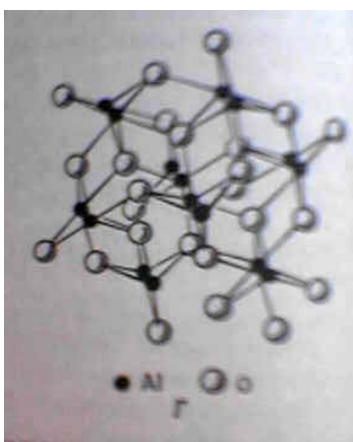


рис.1

Из-за того, что радиус иона  $Cr^{3+}$  заметно меньше такового у  $Al^{3+}$ , твердые растворы  $Al_2O_3$  в  $Cr_2O_3$  могут существовать только при содержании Cr не более 2-3 %. От содержания хрома зависит цвет рубина, изменяющийся от бледно-розового (0,01%) до насыщенного темно-красного (2%). Красный цвет рубина обуславливает структура энергетических уровней ионов  $Cr^{3+}$ . Кроме основного, невозбужденного уровня  $E_1$  существуют три возбужденных уровня  $E_2$ ,  $E_2'$  и  $E_3$ . Поглощая в сине-зеленой области спектра, ионы хрома переходят на уровень  $E_3$ . С этого уровня ионы хрома сначала переходят на уровни  $E_2$  и  $E_2'$ ; лишняя энергия при этом передается кристаллической решетке. Затем, при переходе с этих уровней на  $E_1$  энергия выделяется в виде квантов света с длиной волны 693 нм, что и наблюдается как красная окраска.

На основе этих свойств ионов хрома (а так же многих других подобных ионов, атомов и молекул) был создан прибор для усиления света путем направленного переизлучения фотонов определенной длины волны – лазер. Принцип его действия основан на том, что при достаточно высокой удельной энергии, сообщенной рабочей среде, количество возбужденных ионов  $\text{Cr}^{3+}$  может превысить количество невозбужденных (инверсия заселенностей). Это достигается разными способами, в случае рубинового лазера – путем облучения рабочей среды мощной вспышкой (например импульсной газоразрядной лампы).

Фотон, испускаемый ионом  $\text{Cr}^{3+}$  при переходе с уровня  $E_2$  на  $E_1$ , может вызывать аналогичный переход у другого иона хрома при взаимодействии с ним. В случае инверсии заселенностей кванты света, испускаемые ионами хрома при переходе  $E_2 \rightarrow E_1$ , могут вызывать цепные реакции переходов у других ионов. При достаточной длине образца могут возникать лавины

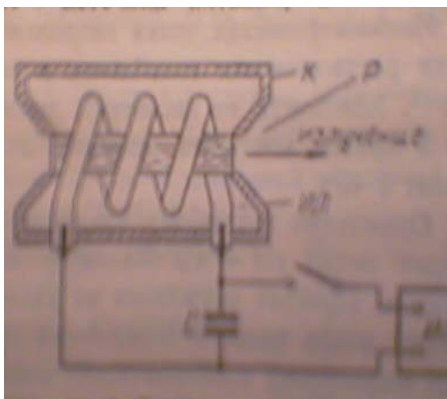


рис.3

фотонов, интенсивность которых еще больше увеличивается при многократном прохождении рабочей среды (это достигается с помощью нанесения зеркальных покрытий на торцы цилиндрического образца). Так как зеркальное покрытие на одном из торцов полупрозрачное, возникает мощный направленный импульс света со строго фиксированной длиной волны. (рис.3)

Кроме твердотельных лазеров, существуют еще газовые и жидкостные, но принцип их работы одинаков.

Область применения лазеров чрезвычайно широка.

Кроме лазеров, монокристаллы рубина применяют в ювелирной промышленности и как опорные камни в часовых механизмах.

Получить рубин можно соосаждением гидроксидов из растворов солей алюминия и хрома с последующим их прокаливанием при  $T$  до  $1200^{\circ}\text{C}$  (при этой температуре все модификации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  переходят в самую стабильную  $\alpha$ -модификацию). Монокристаллы из полученного вещества можно получить зонной плавкой. Кроме того, существуют методы выращивания монокристаллов из растворов.

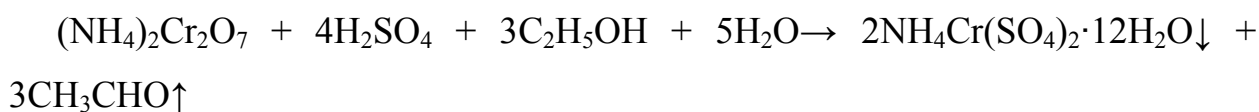


## Экспериментальная часть

В процессе получения соединений общего состава  $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$ ,  $Mg_{1-x}Co_xCr_2O_4$ ,  $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$ ,  $Mg_{1-x}Co_xO$  и рубина были использованы такие методы синтеза, как твердофазный синтез, соосаждение гидроксидом аммония или гидрокарбонатом натрия и оксалатное соосаждение. Для синтеза были первоначально заготовлены хромоаммонийные квасцы, кобальтаммонийный и магнийаммонийный шениты. В наличии также были алюмоаммонийные квасцы.

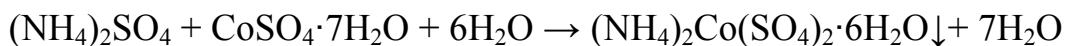
### **Синтез прекурсоров**

1. Синтез хромоаммонийных квасцов проводился в соответствии с окислительно-восстановительной реакцией:



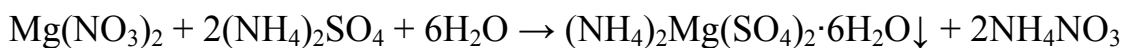
Реакция проводилась в кислой среде (40% серная кислота). Синтез проходил под тягой. Приготовили избыток 40% раствора, для этого 8,9 мл концентрированной  $H_2SO_4$  тонкой струей прилили к 7,05 мл дистиллированной  $H_2O$  при постоянном помешивании. Растертый в фарфоровой ступке бихромат аммония массой 3,78 г мелкими порциями при помешивании добавили к раствору. Смесь поместили в баню с холодной водой и по капле, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше  $40^\circ C$ , прилили 3,32 мл этилового спирта (двукратный избыток). Охлаждающую смесь меняли по мере нагревания. Выпавший кристаллогидрат отфильтровали с помощью водоструйного насоса, промывавали маточным раствором и водой. Препарат был высушен в течении двух суток на воздухе в чашке Петри. Масса продукта оказалась равной 11,98 г, что составило 75% выхода от теоретически рассчитанного. Качество препарата было проверено при помощи визуального контроля.

2. Синтез кобальтового шенита проводился по следующей реакции:



При температуре, близкой к 80°C приготовили раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (растворимость – 95 г/100 г воды), для этого потребовалось 16,5 г вещества и 17,1 мл дистиллированной воды. При той же температуре приготовили раствор  $\text{CoSO}_4$  (растворимость 49,3 г/100 г воды), для чего взяли 35,1 г семиводной соли и 13,1 мл дистиллированной воды. Растворы слили и охладили на водяной бане, в осадок выпал кристаллогидрат массой 11,2 г. Препарат отфильтровали с помощью водоструйного насоса и высушили на воздухе. Выход составил 71% от теоретического. Контроль качества образцов проводился аналогично описанному в п.1.

3. Синтез магниевого шенита проводился в соответствии с реакцией:



аналогично описанному в п.2. Для приготовления растворов потребовалось соответственно 16,1 мл дистиллированной  $\text{H}_2\text{O}$  и 14,8 г  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  (растворимость 91,9 г/100 г воды) и 30,2 мл дистиллированной  $\text{H}_2\text{O}$  и 26,4 г  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Масса конечного продукта составила 18,1 г, т.е. 72% от теоретического выхода.

## Синтез шпинелей

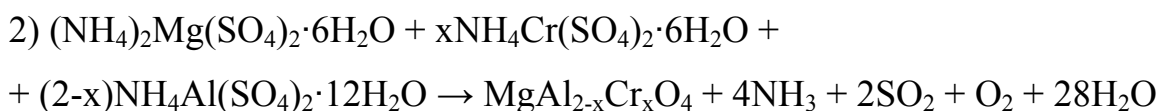
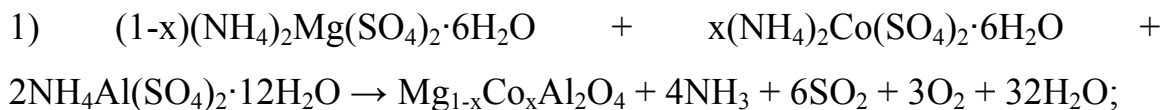
### 1. Твердофазный синтез.

Этим методом были получены шпинели:

- $\text{Mg}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$
- $\text{Mg}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$
- $\text{Mg}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4$
- $\text{MgAl}_{0,4}\text{Cr}_{1,6}\text{O}_4$
- $\text{MgAl}_{1,1}\text{Cr}_{0,9}\text{O}_4$

Также методом спекания был получен образец состава  $\text{Mg}_{0,4}\text{Co}_{0,3}\text{Al}_{0,6}\text{O}_{1,6}$ . Для синтеза использовались магнийаммонийный и кобальтаммонийный шениты, а так же алюмоаммонийные и

хромоаммонийные квасцы. В процессе получения соответствующих веществ сначала были приготовлены навески прекурсоров. Предполагалось получить по 1,5 г конечных продуктов, образующихся по реакциям:



В процессе получения конечных веществ были взяты навески:

- для  $\text{Mg}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$  :
  - 3,24 г  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,009$  моль),
  - 0,395 г  $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,001$  моль),
  - 9,06 г  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,02$  моль)
- для  $\text{Mg}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$ :
  - 0,311 г  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,00087$  моль)
  - 3,073 г  $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,00778$  моль)
  - 7,837 г  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,0173$  моль)
- для  $\text{Mg}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4$ :
  - 1,44 г  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,004$  моль)
  - 2,173 г  $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,0055$  моль)
  - 8,335 г  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,1804$  моль)
- для  $\text{MgAl}_{0,4}\text{Cr}_{1,6}\text{O}_4$ :
  - 4,68 г  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,013$  моль)
  - 2,486 г  $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,0052$  моль)
  - 9,422 г  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,0208$  моль)
- для  $\text{MgAl}_{1,1}\text{Cr}_{0,9}\text{O}_4$ :
  - 5,04 г  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,014$  моль)
  - 5,736 г  $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,012$  моль)
  - 4,711 г  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,016$  моль)

- для  $Mg_{0,4}Co_{0,3}Al_{0,6}O_{1,6}$ :  
 9,132 г  $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  ( $n=0,0087$  моль)  
 2,568 г  $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  ( $n=0,0065$  моль)  
 5,98 г  $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  ( $n=0,0132$  моль)

Смеси солей тщательно перетерли в фарфоровой ступке, после чего поместили в фарфоровые тигли и подвергли прокаливанию на газовой горелке под тягой до затвердения расплава. Затем вещества вновь перетерли и прокали на воздуходувной горелке в алундовых тиглях до полного прекращения выделения газов ( $SO_2$ ,  $SO_3$ ,  $O_2$ ), после чего подвергли обжигу в печи при температурах  $900^\circ C$  и  $1200^\circ C$ . В результате получили вещества различной окраски (см. приложение) массы которых составили, соответственно:

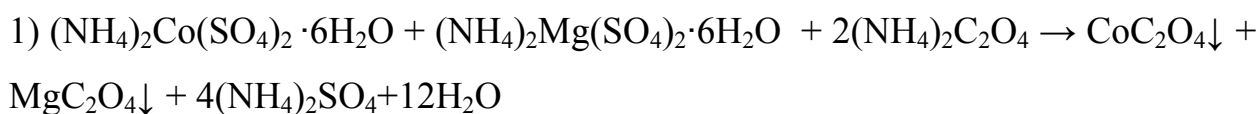
$m(Mg_{0,9}Co_{0,1}Al_2O_4)=1,096$  г, выход 73,1%  
 $m(Mg_{0,1}Co_{0,9}Al_2O_4)=1,066$  г, выход 71,1%  
 $m(Mg_{0,4}Co_{0,6}Al_2O_4)=1,052$  г, выход 70,1%  
 $m(Mg_{0,4}Co_{0,3}Al_{0,6}O_{1,6})=1,085$  г, выход 72,3%  
 $m(MgAl_{0,4}Cr_{1,6}O_4)=1,08$  г, выход 72,0%  
 $m(MgAl_{1,1}Cr_{0,9}O_4)=1,079$  г, выход 71,9%

## 2. Оксалатное соосаждение.

Данный метод позволяет синтезировать вещества, состоящие из оксидов двухвалентных металлов. Был получен образец, содержащий 50%  $MgO$  и 50%  $CoO$ , отвечающий составу  $Mg_{0,5}Co_{0,5}O$ .

Метод заключается в получении смеси малорастворимых оксалатов магния и кобальта с последующим прокаливанием с целью удаления  $CO$  и  $CO_2$ , при этом образуется оксид состава  $Mg_{1-x}Co_xO$  (в нашем случае  $x=0,5$ ). При температуре немногим меньше  $100^\circ C$  были приготовлены следующие растворы: смесь магнийаммонийного и кобальтаммонийного шенитов, растворенных в дистиллированной воде, раствор оксалата аммония.

Предполагалось получить по 1,5 г конечных продуктов, образующихся по реакциям:



Для приготовления растворов потребовалось:

4,68 г  $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

5,135 г  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

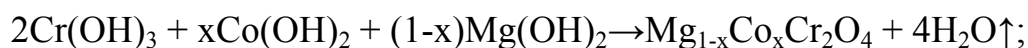
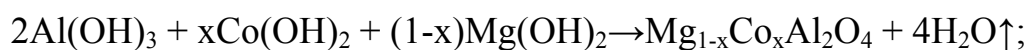
4 г  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  (с учетом двукратного избытка)

К горячему раствору  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  при постоянном перемешивании добавили раствор смеси шенитов, при этом выпал осадок, содержащий оксалаты магния и кобальта. Полученный раствор охладили на водяной бане. После выпадения осадка смесь была отфильтрована при помощи вакуумного насоса и высушена в сушильном шкафу при температуре  $60^\circ\text{C}$ . Далее смесь перетерли в фарфоровой ступке и подвергли прокаливанию на газовой горелке в фарфоровом тигле и обжигу в печи при температурах  $900^\circ\text{C}$  и  $1200^\circ\text{C}$ . В результате получили вещество, масса которого составила 1,3 г, то есть 86,7% от теоретического выхода.

### 3. Гидрокарбонатное осаждение.

Этим методом были получены следующие вещества:  $\text{Mg}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mg}_{0,4}\text{Co}_{0,3}\text{Al}_{0,6}\text{O}_{1,6}$ ,  $\text{Mg}_{0,4}\text{Co}_{0,3}\text{Cr}_{0,6}\text{O}_{1,6}$  и  $\text{Mg}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{Cr}_2\text{O}_4$ . Для синтеза были использованы прекурсоры  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Предполагалось получить по 1,5 г конечных продуктов по следующим реакциям:





Для синтезов было взято:

- для  $\text{Mg}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4$ :

1,44 г  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,004$  моль)

2,173 г  $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,0055$  моль)

8,335 г  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,1804$  моль)

6,8 г  $\text{NaHCO}_3$

- для  $\text{Mg}_{0,4}\text{Co}_{0,3}\text{Al}_{0,6}\text{O}_{1,6}$ :

9,132 г  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,0087$  моль)

2,568 г  $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,0065$  моль)

5,98 г  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,0132$  моль)

6,5 г  $\text{NaHCO}_3$

- для  $\text{Mg}_{0,4}\text{Co}_{0,3}\text{Cr}_{0,6}\text{O}_{1,6}$ :

2,556 г  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,00107$  моль)

2,113 г  $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,00535$  моль)

5,115 г  $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,0107$  моль)

5,2 г  $\text{NaHCO}_3$

- для  $\text{Mg}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{Cr}_2\text{O}_4$ :

2,48 г  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,0069$  моль),

0,304 г  $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,00077$  моль),

7,361 г  $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,0154$  моль)

5,7 г  $\text{NaHCO}_3$

Смесь прекурсоров с навесками  $\text{NaHCO}_3$  перетерли в ступке и мелкими порциями насыпали в химические стаканы с горячей водой. При этом наблюдалось интенсивное выделение газа и образование взвеси синезеленого цвета. Смеси дали отстояться, после чего ее многократно промыли дистиллированной водой до исчезновения пробы на  $\text{CO}_3^{2-}$  (выпадение осадка при добавлении  $\text{Ba}^{2+}$ ). Затем осадок отфильтровали на бумажном фильтре и высушили в сушильном шкафу при  $60^\circ\text{C}$ , после чего прокалили

на газовой горелке до прекращения выделения газов и изменения цвета. После этого вещества еще раз перетерли и подвергли обжигу в печи при температурах 900 и 1200°C. Полученные вещества имели ярко-синюю (первые два), зеленую (третье) и розовую (последнее) окраску. Цвет образцов, отожженных при 1200°C, был более интенсивным. В результате получили вещества различной окраски (см. приложение) массы которых составили, соответственно:

$$m(\text{Mg}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4) = 1,22 \text{ г, выход } 81,4\%$$

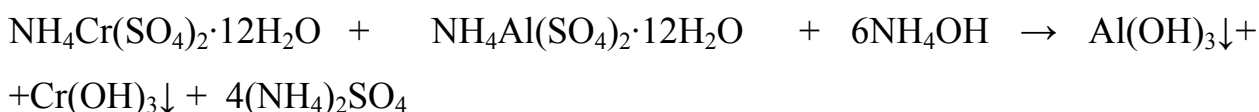
$$m(\text{Mg}_{0,4}\text{Co}_{0,3}\text{Al}_{0,6}\text{O}_{1,6}) = 1,24 \text{ г, выход } 82,7\%$$

$$m(\text{Mg}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{Cr}_2\text{O}_4) = 1,205 \text{ г, выход } 80,3\%$$

$$m(\text{Mg}_{0,4}\text{Co}_{0,3}\text{Cr}_{0,6}\text{O}_{1,6}) = 1,19 \text{ г, выход } 79,3\%$$

### 5. Синтез рубина.

Синтез рубина (состава  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1$  мольный %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) по методу гидроксидного соосаждения проводился в соответствии с реакциями:



Смесь прекурсоров тщательно перетерли в фарфоровой ступке и растворили в горячей воде (для чего потребовалось соответственно 17,75 г  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и 0,1873 г  $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ). К раствору добавили избыток раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Полученный осадок (смесь гидроксидов) многократно промыли горячей ( $t \approx 100^\circ\text{C}$ ) водой и осторожно декантировали. Затем осадок отфильтровали на бумажном фильтре, высушили в сушильном шкафу при температуре 60°C и прокалили в пламени газовой горелки до прекращения изменения цвета. Из полученного вещества (желтого цвета) сделали таблетки, содержащие соответственно 0% и 5% ПВС. Часть вещества оставили в виде порошка. Далее образцы подвергли обжигу в печи при температурах 900°C и 1200°C. После обжига окраска вещества стала бледно-розовой (возможно, из-за невысокой кристалличности образцов). Для повышения кристалличности одну из таблеток переплавили с помощью

плазмотрона, после чего она приобрела характерную для рубина насыщенную темно-красную окраску.

Суммарная масса всех образцов рубина составила 1,65 г, что составило 82,5% от теоретического выхода.



## Обсуждение результатов

В камере Гинье был проведен рентгенофазовый анализ следующих образцов:  $Mg_{0,9}Co_{0,1}Al_2O_4$ ,  $Mg_{0,1}Co_{0,9}Al_2O_4$ ,  $Mg_{0,9}Co_{0,1}Cr_2O_4$ . По результатам исследования можно сделать вывод о том, что они имеют структуру шпинели (об этом свидетельствуют четкие пики на графиках, соответствующие одной фазе - шпинели, т.е. во всех случаях образуются твердые растворы оксидов (см. рис.1, 2, 3, приложение).

При исследовании данных РФА для двух образцов состава  $Mg_{0,5}Co_{0,5}O$ , подвергавшихся обжигу при  $900^\circ C$  и  $1200^\circ C$  было замечено, что пики на графиках соответствуют одним и тем же  $2\theta$ , подтверждая тот факт, что исследуется одно и то же вещество. На графике РФА для образца, подвергавшегося обжигу при  $1200^\circ C$  пики более высокие (см. рис.5, 6, приложение). Это объясняется тем, что обжиг веществ при высоких температурах позволяет получить продукты с большей степенью превращения.

Также получен результат РФА для рубина. На графике присутствуют четкие пики, соответствующие структуре рубина, также видны пики  $Cr_2O_3$ . Отсюда можно сделать вывод, что твердый раствор  $Cr_2O_3$  в  $Al_2O_3$  образовался, но произошло неполное превращение (см. рис.4, приложение). Возможно, это связано с недостаточной температурой обжига.

По данным РФА для шпинелей типа  $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$  построены графики зависимости параметра **a** кубической кристаллической решетки от содержания Co (%) в образце (рис.9, приложение). При исследовании полученных зависимостей можно сделать вывод об увеличении параметра **a** кристаллической решетки по сравнению с чистым  $MgAl_2O_4$  и уменьшении по сравнению  $CoAl_2O_4$ . По графикам видно, что параметр **a** монотонно

увеличивается с возрастанием содержания Со в полученном образце, что свидетельствует о существовании непрерывной области твердых растворов.

Образцы  $Mg_{0,9}Co_{0,1}Al_2O_4$ ,  $Mg_{0,4}Co_{0,6}Al_2O_4$ ,  $Mg_{0,4}Co_{0,6}Al_2O_4$ , полученные методом твердофазного синтеза и обожженные в печи при  $900^\circ C$ , были исследованы методом спектроскопии видимой области спектра (см. рис.7, приложение).

Полученные данные объясняют изменение цвета образцов от светло-зеленого до темно-зеленого с синеватым оттенком (см. приложение). Интенсивность поглощения света с длиной волны 550 нм, соответствующей зеленому цвету, возрастает от  $Mg_{0,4}Co_{0,6}Al_2O_4$  к  $Mg_{0,1}Co_{0,9}Al_2O_4$ . По графикам можно заметить, что у каждого из образцов в видимой области спектра существуют максимумы поглощения света с длинами волн, соответствующими зеленому и синему цветам. Это объясняет тот факт, что цвет полученных образцов имеет синеватый оттенок.

Два образца  $Mg_{0,5}Co_{0,5}O$ , полученные методом оксалатного соосаждения и обожженные в печи при  $900^\circ C$  и  $1200^\circ C$ , также были исследованы методом спектроскопии видимой области спектра (см. рис.8, приложение).

Полученные данные объясняют изменение интенсивности цвета в полученных образцах. Поскольку было исследовано одно и то же вещество, на обоих графиках пики соответствуют одинаковым длинам волн ( $\lambda=550$  нм;  $\lambda=750$  нм), но интенсивность поглощения света различна: вещество, обжигавшееся при более высокой температуре, имеет большую интенсивность поглощения, поэтому его цвет является более насыщенным.

$MgAl_2O_4$  ( $CoAl_2O_4$ ) – нормальная шпинель, в которой атомы магния (кобальта) находятся в тетраэдрической, а атомы алюминия – в октаэдрической позиции.

Дополнительно был проведен эксперимент, позволяющий судить о сравнительной термодинамической устойчивости  $MgAl_2O_4$  и  $CoAl_2O_4$ . Для этого был приготовлен образец состава  $4/3MgO \cdot CoO \cdot Al_2O_3$ , содержащий и

магний, и кобальт в количестве, достаточном для того, чтобы образовать шпинель стехиометрического состава (в небольшом избытке оксида магния). Образец был подвергнут длительному обжигу при 1200°C. Полученное вещество имело ярко-синий цвет, что свидетельствует о том, что весь кобальт координирован тетраэдрически, а следовательно, входит в состав шпинели  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  (это было подтверждено и РФА). Данный факт означает, что  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  термодинамически устойчивее  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

Далее возникает общий вопрос о сравнительной термодинамической устойчивости шпинелей состава  $\text{AB}_2\text{O}_4$ . Интересно было бы исследовать ряд термодинамической устойчивости шпинелей, синтезируя образцы состава  $\text{AO} \cdot \text{A}'\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , в которых каждый из катионов  $\text{A}^{2+}$  и  $(\text{A}')^{2+}$  содержится в количестве, достаточном для того, чтобы образовать шпинель, при помощи РФА и визуально определить, какой из катионов вошел в состав шпинели. Аналогичную работу можно провести и с трехзарядными катионами. Образцы для этого исследования необходимо обжигать дольше и при более высокой температуре, чтобы максимально приблизиться к состоянию равновесия.

## Выводы

- В результате проведенной работы были получены шпинели общего состава  $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$ ,  $Mg_{1-x}Co_xCr_2O_4$  и  $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$ , а также соединение состава  $Mg_{0,5}Co_{0,5}O$  и рубин (состав  $Al_2O_3 + 1$  мольный %  $Cr_2O_3$ ).
- Для получения конечных продуктов применялись различные методы синтеза: твердофазный, соосаждение гидроксидом аммония или гидрокарбонатом натрия и оксалатное соосаждение. В ходе работы большинство веществ было синтезировано двумя способами и подвергнуто обжигу в печи при различных температурах. Данные о полученных веществах представлены в таблице (см. приложение).
- Полученные образцы были исследованы методами спектроскопии в УФ и видимой области спектра и рентгенофазового анализа.
- Результаты РФА подтверждают литературные данные об образовании твердых растворов при любом соотношении Mg - Co и Al - Cr в составах соответствующих шпинелей.

## Список использованной литературы

1. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник/ под ред. Ф.Я.Галахова, т.5, книга 4 - Ленинград: «Наука», 1988.
2. Практикум по неорганической химии: Учеб. Пособие для студ. высш. учеб. заведений/В.А.Алешин, К.М.Дунаева, А.И.Жиров др.; Под ред. Ю.Д.Третьякова – М.: Издательский центр «Академия», 2004.
3. Начала химического анализа. Методическая разработка к практикуму/А.И. Баранов, С.П. Бердоносков, Д.О. Чаркин – М.; 2005
4. Справочник химика/под ред. Б.П.Никольского, т.3 – М.; Издательство химической литературы, 1952.
5. Общая и неорганическая химия/Н.С.Ахметов – М.; Издательство «Высшая школа», 2003.
6. Основы аналитической химии/Д.Скуг, Д.Уэст, т.2 – М.; Издательство «Мир», 1979
7. Химия твердого тела/А.Вест – М.; Издательство «Мир», 1988
8. Современная неорганическая химия, т.2/Коттон Ф., Уилкинсон Дж. – М.; Издательство «Мир», 1969
9. Неорганическая химия/Хьюи Дж. – М.; Издательство «Химия», 1987

## Приложение

№	Формула вещества	Способ синтеза	Т обжига, °С	Цвет вещества	Выход, %
1	$Mg_{0,9}Co_{0,1}Al_2O_4$	твёрдофазный	900		73,1
			1200		
2	$Mg_{0,1}Co_{0,9}Al_2O_4$	твёрдофазный	900		71,1
			1200		
3	$Mg_{0,4}Co_{0,6}Al_2O_4$	твёрдофазный	900		70,13
			1200		
		гидрокарбонатный	1200		81,4
4	$Mg_{0,4}Co_{0,3}Al_{0,6}O_{1,6}$	твёрдофазный	900		72,33
			1200		
		гидрокарбонатный	1200		82,7
5	$Mg_{0,5}Co_{0,5}O$	оксалатный	900		86,7
			1200		
6	$Mg_{0,9}Co_{0,1}Cr_2O_4$	гидрокарбонатный	900		80,3
7	$Mg_{0,4}Co_{0,3}Cr_{0,6}O_{1,6}$	гидрокарбонатный	900		79,3
8	$MgAl_{1,1}Cr_{0,9}O_4$	твёрдофазный	900		71,9
			1200		
9	$MgAl_{0,4}Cr_{1,6}O_4$	твёрдофазный	1200		72,0
10	Рубин	твёрдофазный	1200		82,5

рис.1

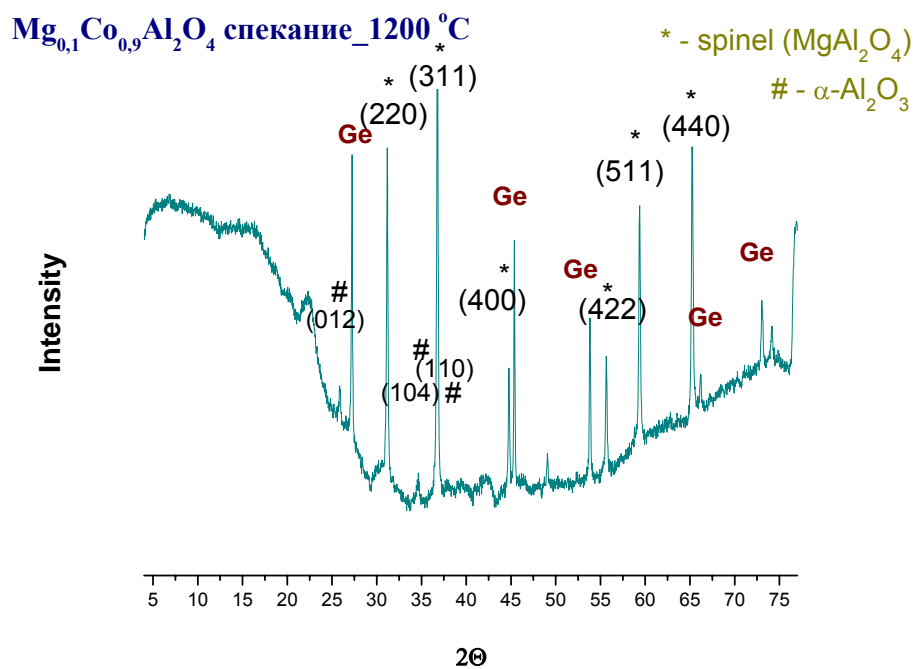


рис.2

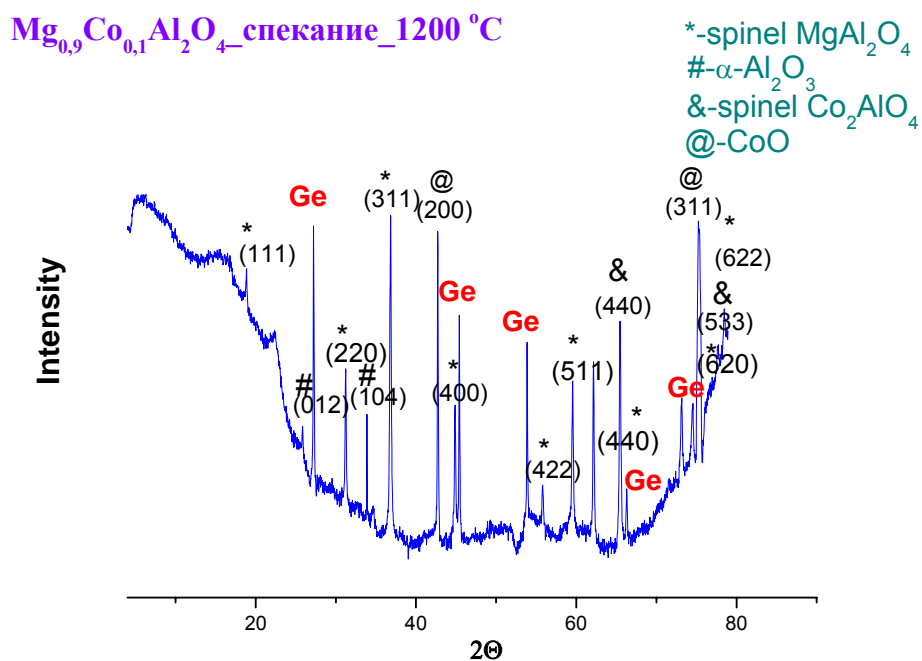


рис.3

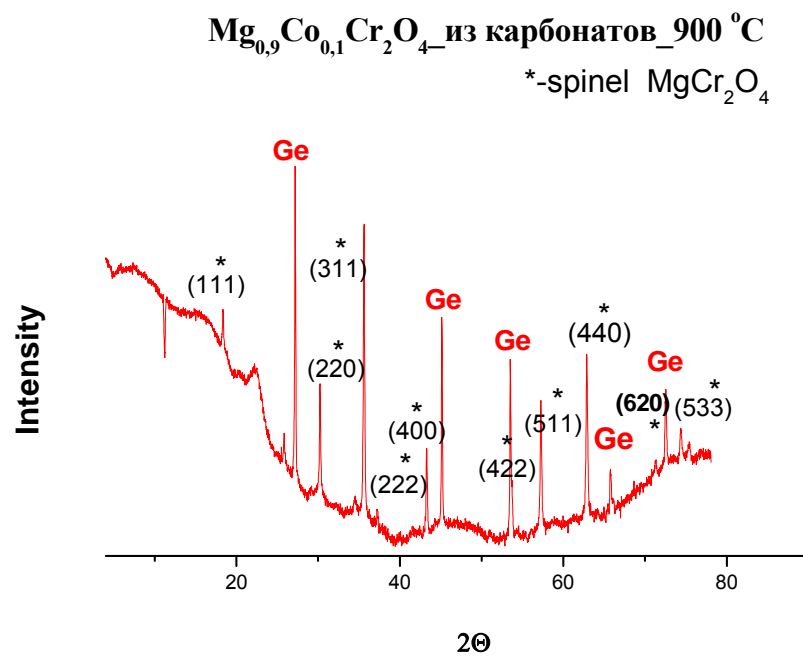


рис.4

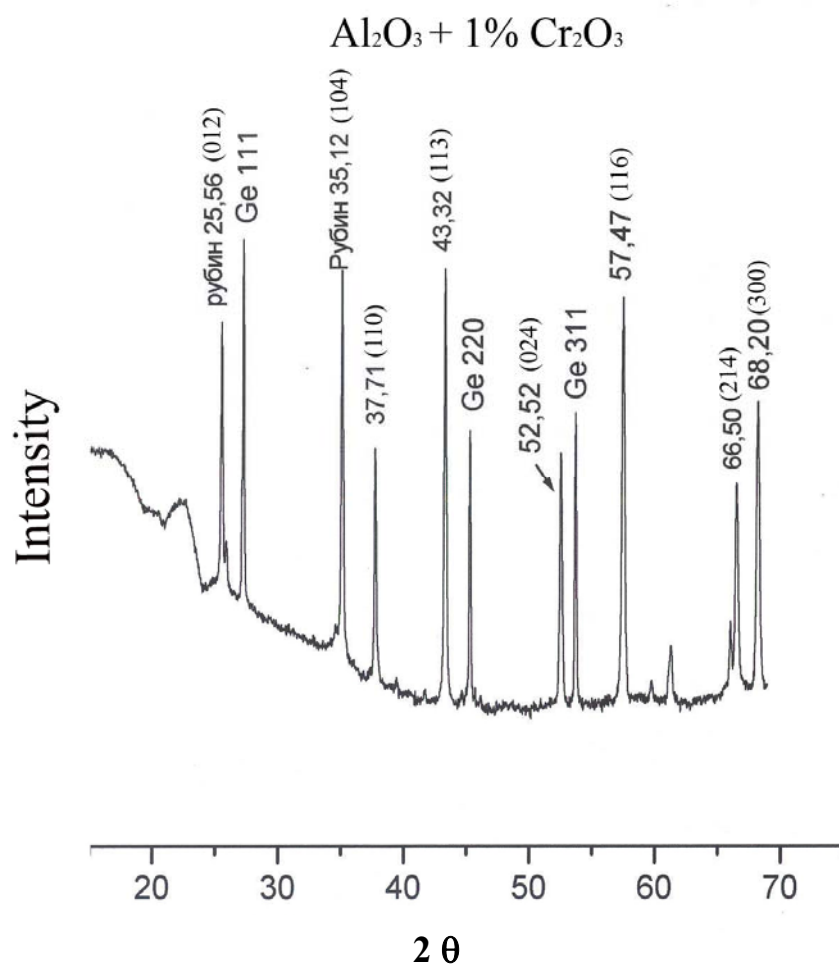




рис.5

$Mg_{0,5}Co_{0,5}O$  900°C

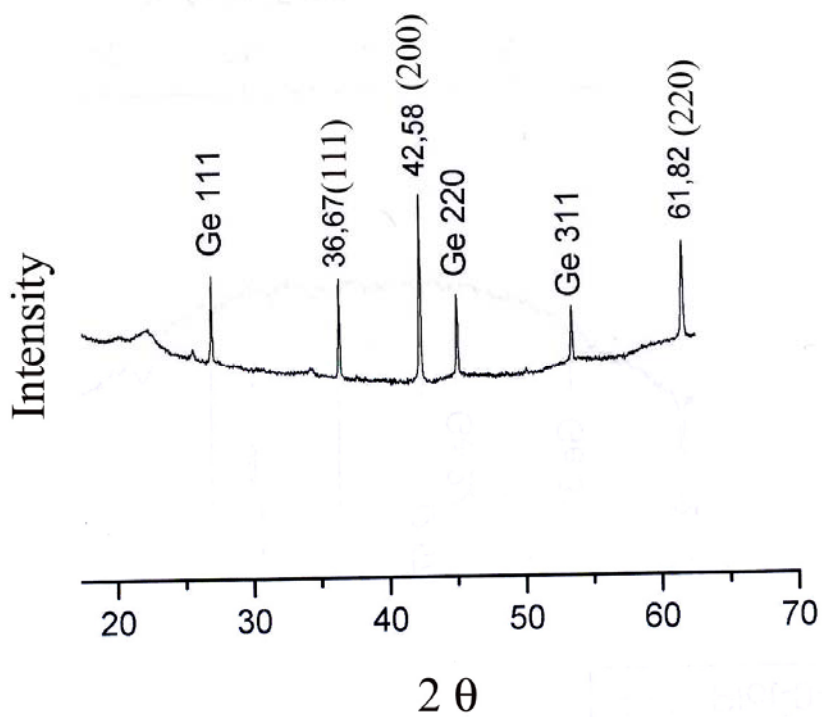


рис.6

$Mg_{0,5}Co_{0,5}O$  1200°C

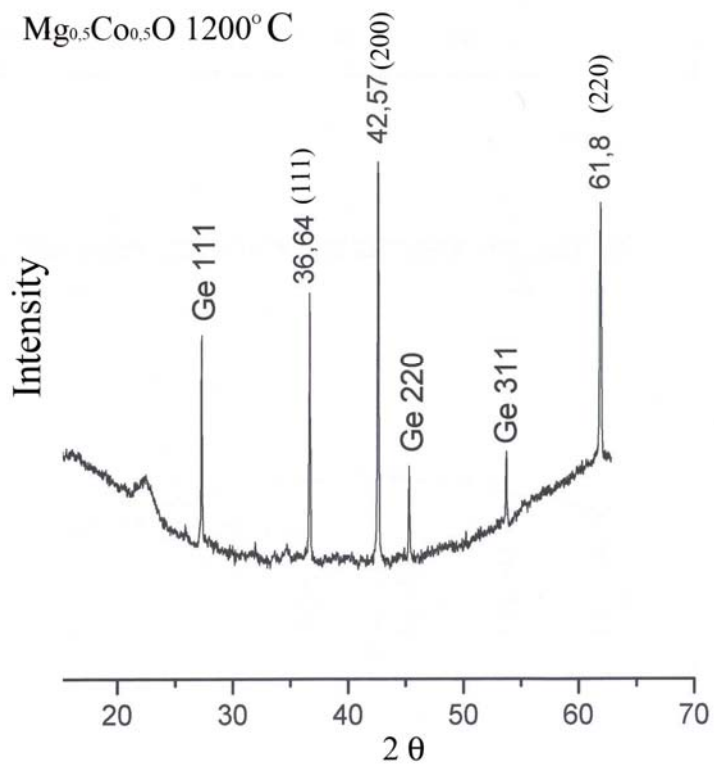


рис.7

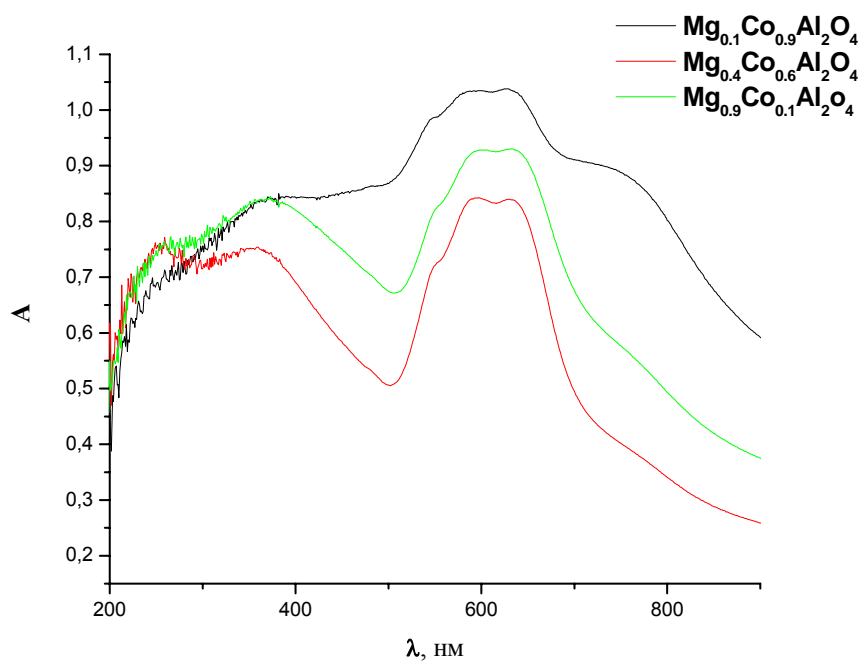


рис. 8

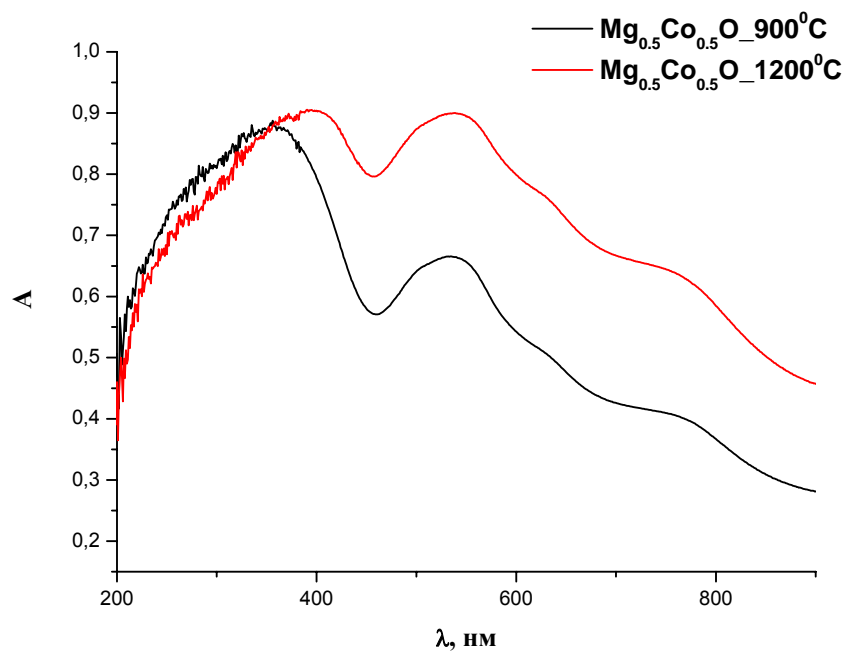
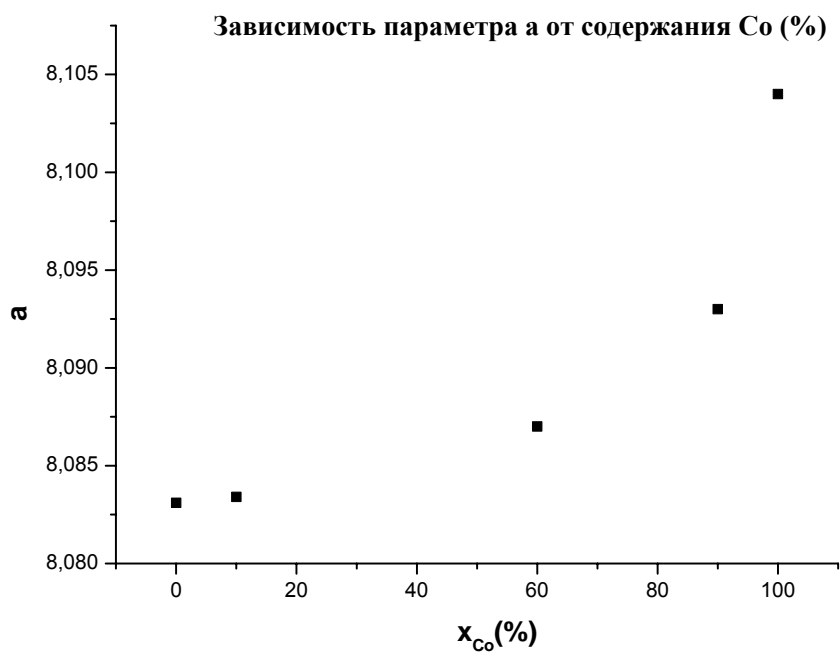


рис.9



Co(%)	0	10	60	90	100
$\alpha$	8,0831	8,0834	8,087	8,093	8,104