

Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова.

Факультет наук о материалах

Отчёт по десятинедельному практикуму:

исследование системы $\text{MgO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$

Студентов 1-го курса:

Буткиной Екатерины

Пустовгар Елизаветы

Научный руководитель:

Жиров А.И.

Москва

2006 г.

СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ.....	2
1. ВВЕДЕНИЕ	3
2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	4
2.1. Исторические сведения	4
2.2. Кристаллическое строение шпинели.....	5
3. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ.....	6
4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.	7
4.2. Твердофазный синтез	9
4.3. Гидрокарбонатное соосаждение.....	10
4.4. Соосаждение оксалатов.....	11
5. ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ С ПОМОЩЬЮ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА	12
6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	15
7. ВЫВОДЫ.....	17
8.ПОЖЕЛАНИЯ И БЛАГОДАРНОСТИ.	18
9.СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	19

1. Введение

В рамках данного практикума проводились исследования системы оксидов $\text{MgO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$. Материалы на их основе очень распространены и находят самое широкое применение в различных отраслях промышленности: строительстве, машиностроении, электронике и т. д. В качестве примера можно привести магнитные материалы, материалы лазерной оптики (рубин $(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Cr}_2\text{O}_3$; $0 < x < 1$), сегнетоэлектрики, высокотемпературные сверхпроводники, суперионные проводники. Оксиды находят применение не только в науке и технике, но и в искусстве – подавляющее большинство драгоценных камней представляют собой оксиды (например, благородная шпинель – MgAl_2O_4), а оксиды (Pb_3O_4 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2) используют в качестве пигментов для лакокрасочных составов.

В ряде случаев красители на основе оксидов незаменимы, например, при изготовлении керамических изделий (оксиды кобальта и меди используют при росписи фарфора). Большинство оксидных материалов представляет собой различные твёрдые растворы на основе бесцветных оксидов, представляющих собой так называемую матрицу, в которые вводятся добавки окрашенных ионов, называемых хромофорами. В качестве хромофоров используют ионы переходных металлов (d- и f-элементов). Например, ионы Ni^{2+} , Pr^{3+} и U^{4+} придают многим материалам различные оттенки зелёного цвета, Sm^{2+} , Nd^{3+} и Mn^{4+} - красного, Yb^{2+} и Sm^{3+} - жёлтого; ионы Co^{2+} и Cr^{3+} , в зависимости от матрицы, могут окрашивать её в различные цвета. Шпинель бывает почти всех цветов, но наиболее ценятся рубиново-красные камни, окраска которых обусловлена присутствием хрома. Однако крупные прозрачные камни встречаются очень редко, поэтому задача получения оксидных материалов одна из наиболее важных в современной науке. Особенно редка звездчатая шпинель с четырех лучевой 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).

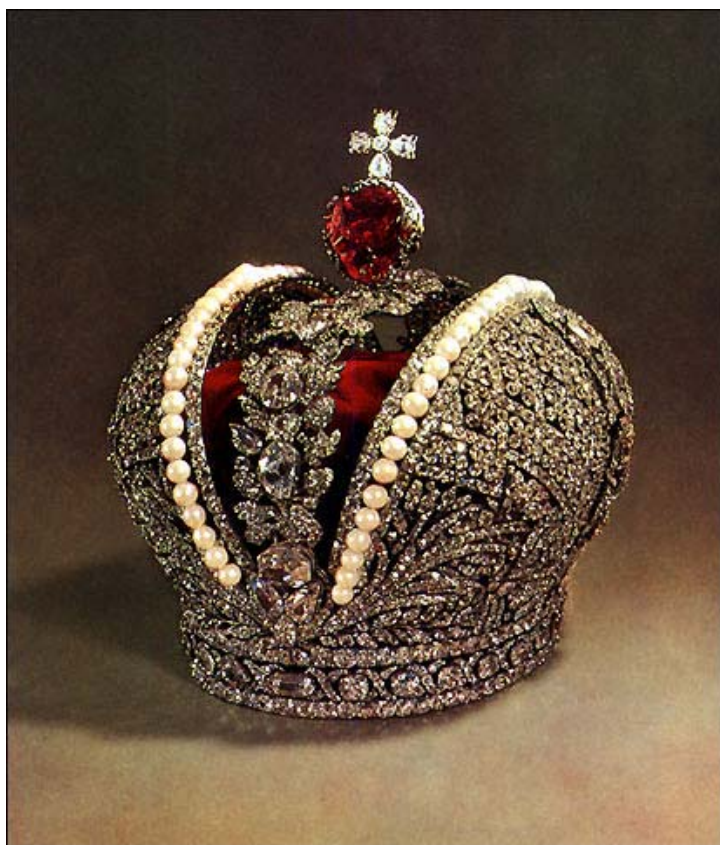
2. Литературный обзор

2.1. Исторические сведения

Шпинель свое название получила, вероятно, по форме кристаллов от латинского «шпинель» - маленький шип.

Как самостоятельный минерал шпинель стали выделять лишь полтора столетия назад. До этого ее считали рубином (тем более, что в природе они встречаются вместе). Как и рубин, шпинель относится к драгоценным камням I порядка.

Исторический камень из Большой императорской короны Екатерины II долго считался рубином. 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.



«Рис.1» Большая имперская корона.

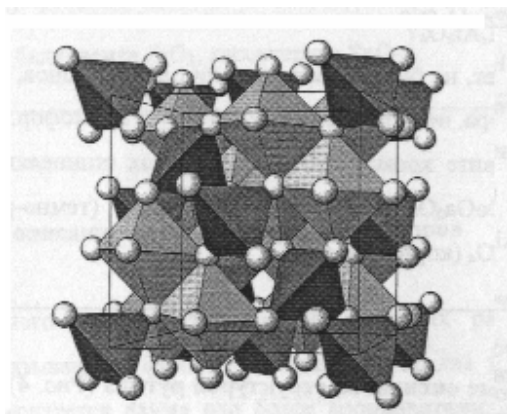
Интересны ещё несколько исторических камней – драгоценностей английской королевы – «Рубин черного принца» (овальный 5-сантиметровый камень из Британской короны) и «Рубин Тимура» (361 кар) из нагрудной цепи. В результате последних исследований было определено, что эти камни не рубины, как считалось ранее, а красная шпинель.



«Рис.2» Рубин Тимура

2.2. Кристаллическое строение шпинели

Смешанные оксиды со структурой шпинели характеризуются общей формулой AB_2O_4 (A и B – металлы). Родоначальником этого класса соединений является благородная шпинель $MgAl_2O_4$. Она не окрашена, но если заменить в ней небольшую часть атомов Al на Cr, то получается материал очень похожий по внешнему виду на рубин (состава $MgAl_{2-2x}Cr_{2x}O_4$, $0 < x < 1$).



«Рис.3» Кристаллическая структура шпинели $MgAl_2O_4$. Атомы Mg находятся в центрах тетраэдров, Al – в центрах октаэдров из атомов кислорода.

Тернарная синь представляет собой твёрдый раствор состава $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$ и окрашена в синий цвет. Окраска образца будет зависеть от значения x и типа элемента-хромофора. Таким образом, состав элементарной ячейки шпинели описывается формулой $Mg_8Al_{16}O_{32}$. Основу шпинельной структуры составляют ионы кислорода, образующие кубическую плотнейшую упаковку.

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 этого кислородные анионы сдвигаются от этих катионов в плоскости и большие ионы кислорода образуют гранецентрированную кубическую решетку. При этом на 32 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 (тетраэдры MgO_4), а катионы B^{3+} – $1/2$ всех октаэдрических пустот (октаэдры AlO_6). К этому типу относятся и шпинели $MgAl_2O_4$ и $CoAl_2O_4$, а так же все исследуемые нами твердые растворы состава $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$ и $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$. Также существуют обращенные шпинели, в которых половина катионов одного типа занимает тетраэдрические пустоты, а другая половина, как и катионы другого типа – октаэдрические, таким образом 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 $MgFe_2O_4$.

3. Цели и задачи

- получение основных навыков работы в лаборатории
- получение навыков коллективной работы
- 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 определение наиболее оптимальных способов их синтеза
- исследование изменения окраски образцов от содержания в них оксидов Cr_2O_3 и CoO

- исследование степени гомогенности образцов при различной температуре отжига
- выявление оптимального способа синтеза шпинелей
- исследование образцов, полученных методами химической и механической гомогенизации (сходства и отличия, плюсы и минусы этих способов)
- исследование свойств полученных образцов методом рентгенофазового анализа

В качестве основной задачи нашей группы стоял выбор наиболее рационального хода работы с оптимальными затратами времени, сил, реактивов.

Существует несколько способов получения твердых растворов. При выполнении данной работы использовался высокотемпературный твердофазный синтез.

Смеси, для последующего спекания, были приготовлены тремя способами: механическим измельчением компонентов, оксалатным соосаждением, а также их соосаждением с использованием $NaHCO_3$.

4. Экспериментальная часть.

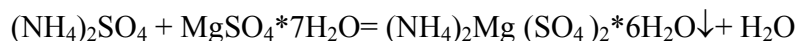
4.1. Синтез прекурсоров

На первом этапе выполнения задачи синтеза шпинели были получены прекурсоры – магнийаммониевые шениты, кобальтаммониевые шениты, хромоаммонийные квасцы. Аллюмоаммонийные квасцы брали готовыми в практикуме.

Получение магнийаммониевых шенитов.

Магнийаммониевые шениты – двойные соли, для их получения были использованы имеющиеся в лаборатории семиводный сульфат магния и сульфат аммония. Соли совместно кристаллизовались при охлаждении насыщенного раствора (примерно $70^{\circ}C$). Предварительно подготовленные насыщенные водные растворы семиводного сульфата магния (белесый раствор) и сульфата аммония (прозрачный раствор) смешивались в стеклянном стакане. После чего, полученная смесь растворов охлаждалась в водной среде до температуры $15^{\circ}C$. В процессе охлаждения наблюдалось выпадение белых кристаллов. После завершения процесса

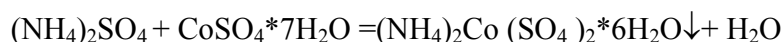
кристаллизации из раствора, осадок фильтровали под уменьшенным давлением на пористом стеклянном фильтре.



Выход синтеза составил порядка 24%, было получено 4,3 г шенита.

Получение кобальтаммониевых шенитов.

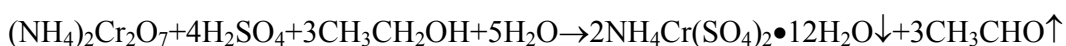
Кобальтаммониевые шениты, так же являются двойными солями, и порядок их получения аналогичен получению магнийаммониевых шенитов. Соли совместно кристаллизовались при охлаждении насыщенного раствора (примерно 70⁰С). Предварительно подготовленные насыщенные водные растворы семиводного сульфата кобальта (темно-вишневый раствор) и сульфата аммония (прозрачный раствор) смешивались в стеклянном стакане. После чего, полученная смесь растворов охлаждалась в водной среде до температуры 15⁰С. В процессе охлаждения наблюдалось выпадение розовых кристаллов. После завершения процесса кристаллизации из раствора, осадок фильтровали под уменьшенным давлением на пористом стеклянном фильтре.



Выход синтеза составил порядка 37,5%, было получено 15 г шенита.

Получение хромаммонийных квасцов.

Хромаммонийные квасцы были получены по окислительно-восстановительной реакции между дихроматом аммония и этанолом. На основе предварительно проведенных расчетов был приготовлен 40% раствор серной кислоты, процесс приготовления экзотермический. В приготовленный раствор добавляли дихромат аммония, после растворения дихромата аммония в раствор по каплям добавляли этанол, взятый в 100% избытке. Добавление этанола проводили при постоянном контроле температуры раствора не выше 40⁰С. Охлаждение раствора проводили на водяной бане. Реакция сопровождалась выпадением мелких октаэдрических серебристо-фиолетовых кристаллов. Выпавшие кристаллы фильтровали под уменьшенным давлением на пористом стеклянном фильтре.



Синтез переделывался несколько раз:

1) в первый раз сразу кристаллы не выпали и мы оставили смесь без фильтрования. Через день на дне стаканчика мы увидели очень крупные кристаллы массой 1 г, что составляет 3% от теории.

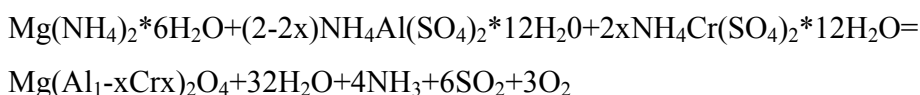
2) во второй раз раствор перегрелся, произошло разложение квасцов, наблюдалось окрашивание раствора в тёмно-зелёный цвет.

3) в третий раз делали синтез с особой тщательностью, получили кристаллы нужного размера. Выход составил 74%. Масса полученных квасцов – 17,5 г. В последующих синтезах использовали именно эти квасцы.

4.2. Твердофазный синтез

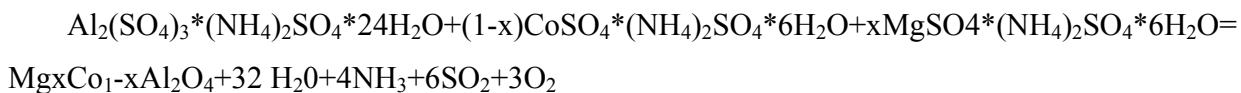
Система Mg-Al-Cr.

Тщательно высушенные исходные вещества, взятые в стехиометрическом соотношении, перетирались в ступке до получения однородной смеси. Затем наполняли тигель этой смесью и отжигали на простой горелке. При этом наблюдалась гомогенизация смеси в кристаллизационной воде – образовывалось вещество с твёрдой пористой структурой. Исходная перетёртая смесь была серого цвета, после сплавления она приобретала нежно-зелёный оттенок. Полученное вещество снова перетиралось в ступке, а затем отжигалось на горелке Бунзена до прекращения выделения газов (отжиг производился под тягой). При этом почти не наблюдалось цветоизменение. После этого производился двухступенчатый отжиг – при 900⁰С и при 1200⁰С.



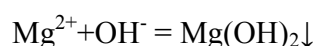
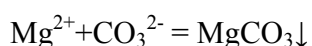
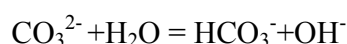
Система Mg-Co-Al.

Синтез ничем не отличается от предыдущего, только исходная смесь розовая, а в процессе отжига замечаем следующие изменения цвета: бледно-розовый->бордовый->голубой->бледно-фиолетовый.

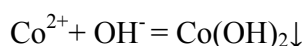
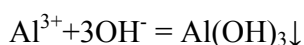
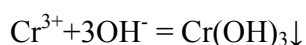


4.3. Гидрокарбонатное соосаждение

Гидрокарбонатное соосаждение является одним из типов химической гомогенизации. Этот метод основан на осаждении малорастворимых соединений металлов Mg, Al, Cr и Co (в данном случае гидроксидов и карбонатов) и последующей фильтрации, просушивании и прокаливании осадка. Осаждение проводилось содой – гидрокарбонатом натрия NaHCO_3 , которая бралась в 20%-ом избытке по сравнению со стехиометрическим количеством для практически полного перевода ионов металлов из раствора в осадок:

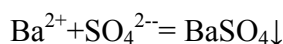


Магний осаждается в виде основного карбоната $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{CO}_3$, а Cr, Co и Al – в виде гидроксидов



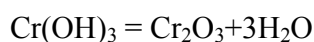
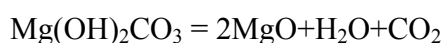
Выпадающий осадок промывается 5-6 раз, до избавления от ионов Na^+ и SO_4^{2-} . Перед промыванием берётся проба раствора над осадком для реакции с раствором $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Вследствие реакции появляется помутнение.

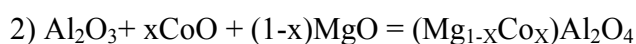
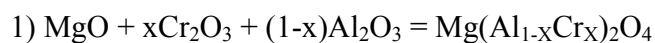


При каждом последующем промывании можно наблюдать ослабление помутнения, необходимо добиться полного исчезновения реакции с ионами Ba^{2+} . Осадок фильтруется, высушивается на воздухе или в сушильном шкафу, измельчается и затем прокаливается в печи.

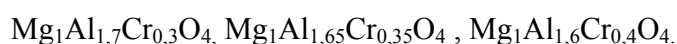
При этом происходят реакции:



Спекание оксидов металлов в печи приводит к получению шпинели:

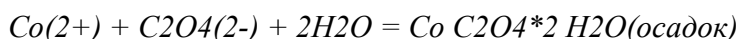
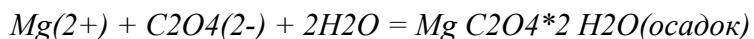


Таким способом были получены пять образцов состава: $\text{Mg}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Mg}_{0,65}\text{Co}_{0,35}\text{Al}_2\text{O}_4$,



4.4. Соосаждение оксалатов

Синтез оксалатов.



Оксалаты металлов хорошо осаждаются, а потом без проблем разлагаются, поэтому это подходящий метод для выполнения поставленной нами задачи.

Мы имеем бинарную систему, где мольные доли металлов относятся как $x/1-x$. Соответственно, шениты металлов мы берём в таком же мольном отношении, готовим насыщенные их растворы при 100°C , причём сначала кипятим воду, а потом растворяем в уже горячей воде двойные соли. Аналогично готовим насыщенный раствор оксалата аммония, потом сливаем их. Раствор сначала имеет цвет, сходный с раствором марганцовки. Затем он мутнеет, светлеет (мы в это время трём палочкой стенки стакана, стимулируя кристаллизацию), становится розово-белёсым, затем почти прозрачным. На дне и стенках наблюдаем выпадение очень мелких кристаллов нежного, розового цвета. При необходимости можно охладить раствор в бане (если раствор не становится прозрачным). Затем следует фильтрование на стеклянном фильтре с промывкой дистиллированной водой и спиртом (нужно добиться максимального высушивания).

Оксалаты малорастворимы и осаждаются количественно.

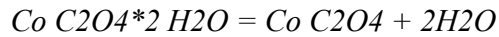
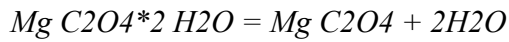
Примечание: в первый раз был приготовлен пересыщенный раствор оксалата аммония, поэтому в растворе остался кобальт. Из-за этого раствор не светлел, а так и остался цвета растворённой марганцовки. Этот опыт дал интересные результаты, использованные нами далее для получения твёрдых растворов, радующих глаз своим цветом.

Отжиг.

Делаем трехступенчатый отжиг:

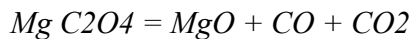
1) наполняем полученным веществом, тщательно перетёртым в ступке тигель. Так как, судя по реакции, нас ждёт интенсивное выделение газов, наполняем примерно на $1/3$. Затем отжигаем это на обычной газовой горелке. При этом наблюдаем, как розовый порошок становится постепенно (волной от краёв) ярко фиолетовым, а потом чернеет/коричневает (в зависимости от состава). Проверяем закончилось ли

газовыделение, проводя горелкой над тиглем: если газ ещё идёт, то он вздымает мелкий порошок и пламя искрит.



2) затем проводим отжиг в печи при $900^{\circ}C$. При этом порошок меняет цвет, становясь серо-голубо-зеленым.

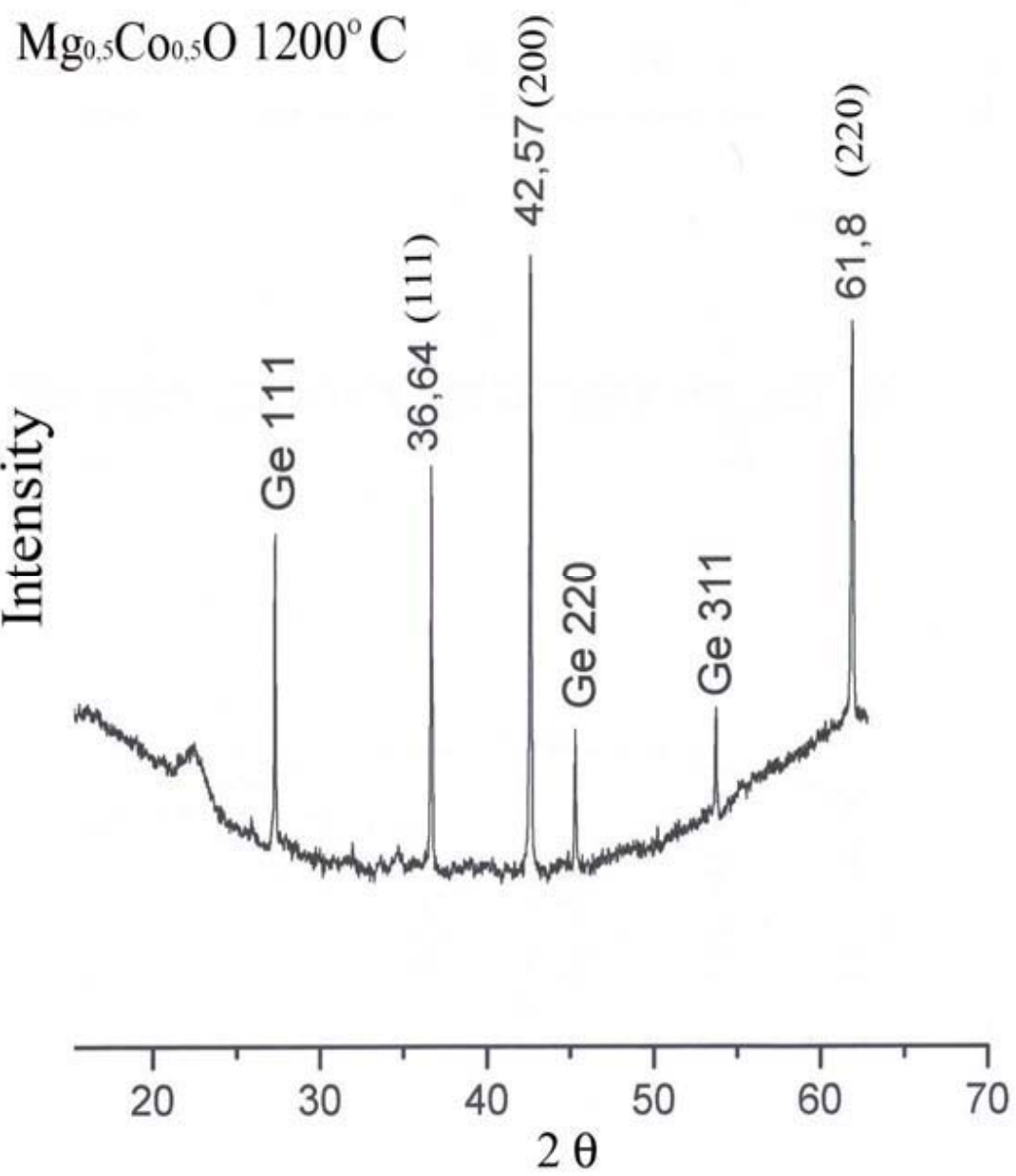
3) часть порошка оставляем на образец, а вторую ставим в печь, чтобы отжечь уже при $1200^{\circ}C$.



Здесь мы получаем весьма интересные результаты.

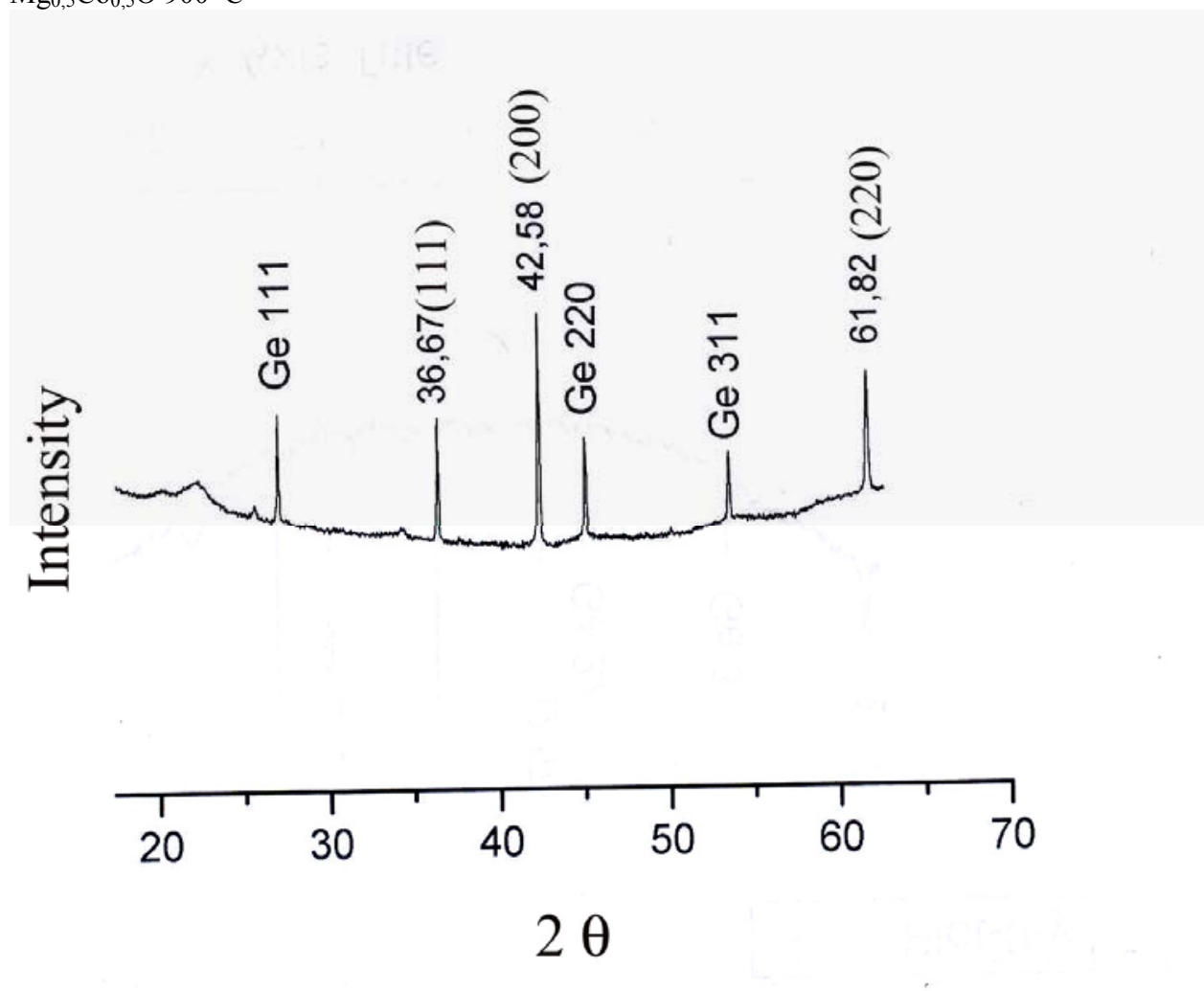
5. Исследование образцов с помощью рентгенофазового анализа

При исследовании двух образцов бинарной системы, подвергавшихся отжигу при $900^{\circ}C$ и при $1200^{\circ}C$, было замечено, что пики на графиках соответствуют одним и тем же углам. Это подтверждает тот факт, что мы исследуем одно и то же вещество. Однако стоит заметить, что пики выше на диаграмме, соответствующей отжигу при $1200^{\circ}C$, так при более высоких температурах получается вещество с более высокой степенью превращения.

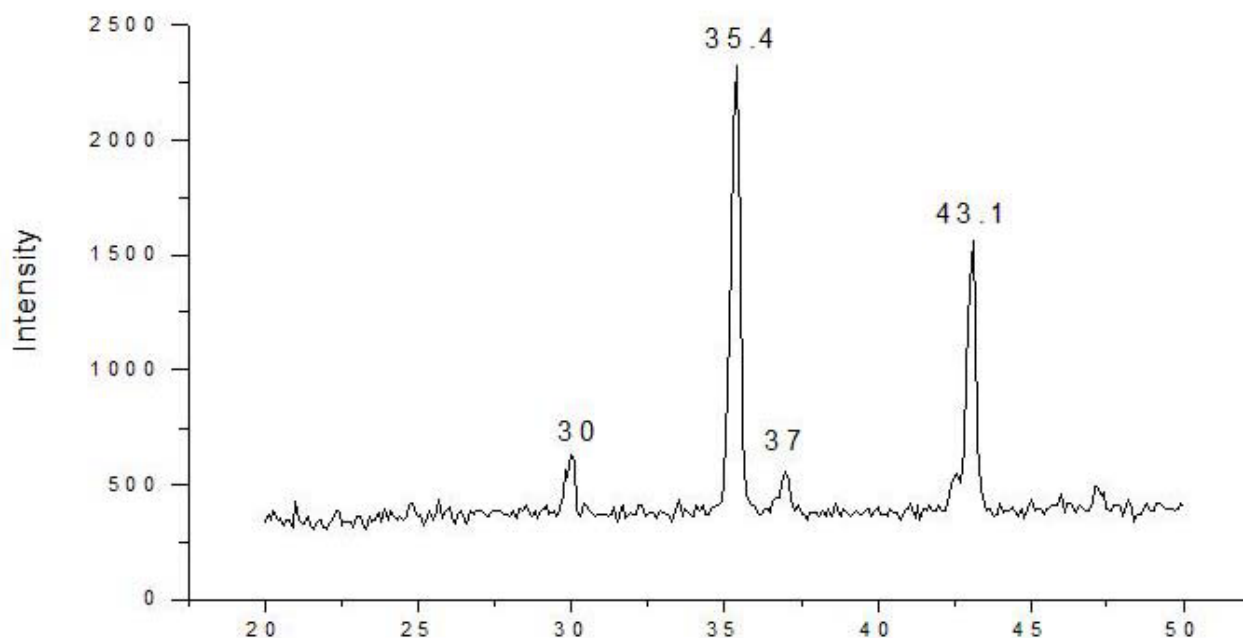
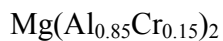


«Рис.4»

Mg_{0,5}Co_{0,5}O 900°C



«Рис.5»



«Рис.6»

6. Обсуждение результатов

Результаты синтеза бинарной системы CoO-MgO.

Во-первых, цвет раствора, где магния и кобальта "50 на 50", имеет розоватый оттенок, но он тёмный, впечатление от его оттенка весьма неприятное. Образец же, полученный из такого расчёта, но в котором при синтезе оксалатов полностью осадился кобальт, имел красивый лилово-розовый оттенок. Из этого мы сделали вывод, что нужно пытаться делать растворы с меньшей мольной долей кобальта, при этом должны получаться всё более светлые оттенки розового. Результаты этих экспериментов с цветом подтвердили наши предположения и проиллюстрированы на линейке цветов. Примечание: результаты отжига при 900°C совпали с

результатами одной из предыдущих групп, то есть оттенки получались сероватыми и невзрачными, поэтому мы пошли дальше и стали делать трёхступенчатый отжиг.

При исследовании двух образцов бинарной системы, подвергавшихся отжигу при 900°C и при 1200°C , было замечено, что пики на графиках соответствуют одним и тем же углам. Это подтверждает тот факт, что мы исследуем одно и то же вещество. Однако стоит заметить, что пики выше на диаграмме, соответствующей отжигу при 1200°C , так при более высоких температурах получается вещество с более высокой степенью превращения.

Линейка цветов



Результаты синтеза системы Cr-Mg-Al(сплавление).

Получены результаты, которые демонстрируют нам следующую зависимость изменения цвета системы: все образцы имеют розовый оттенок, но чем больше мольная доля хрома, тем темнее оттенок. Так как мы делали образцы с содержанием хрома в диапазоне от 0,3 до 0,4, то оттенки получались ненасыщенными, не было коричневых цветовых переходов, которые появляются при большем его содержании.

По данным РФА было сделано предположение, что образовавшееся вещество является твёрдым раствором двух шпинелей (MgAlO_2 MgCrO_2).

Результаты синтеза системы Co-Mg-Al(сплавление).

Полученные образцы радуют своим красивым и ярким оттенком. Диапазон содержания кобальта от 0,3 до 0,4, получили ярко синие образцы. Оттенки изменяются следующим образом: цвет морской волны->ярко-синий->ярко-голубой (с увеличением мольной доли кобальта).

Результаты синтеза системы Cr-Mg-Al(гидрокарбонатное соосаждение).

Данным методом были получены образцы с такой же мольной долей хрома, как и при сплавлении. Все образцы обладают серым оттенком по сравнению с веществами, полученными сплавлением.

Результаты синтеза системы Co-Mg-Al (гидрокарбонатное соосаждение).

Получены два образца такого же состава как и при сплавлении. Следует отметить, что цвета образцов, полученных разными методами, практически полностью совпадают.

7. Выводы

1. Методом оксалатного осаждения получены 4 образца бинарной системы MgO-CoO.
2. Образцы представлены линейкой цвета, которая ярко иллюстрирует зависимость цвета от состава.
3. Методом сплавления получены 3 образца системы Cr-Mg-Al с шагом 0,5.
4. Выявлена зависимость цвета от состава шпинели.
5. Методом сплавления получены 3 образца системы *Co-Mg-Al* с шагом 0,5.
6. Выявлена зависимость цвета от состава шпинели.
7. Методом гидрокарбонатного соосаждения было получено пять веществ: 3 образца системы Cr-Mg-Al с шагом 0,5 и 2 образца системы *Co-Mg-Al* с шагом 0,5.
8. Всего получено 16 шпинелей различными методами.
9. Полученные образцы были исследованы методом РФА.
10. По окончанию выполнения работы сданы остатки прекурсоров:
 - 33 грамма хромаммонийных квасцов
 - 1,25 грамма кобальтовых шенитов.

8. Пожелания и благодарности.

Пожелания.

Студентам, которые будут работать с бинарной системой, советуем сделать более полную линейку цветов с шагом в 0.1, чтобы лучше была видна зависимость цвета от мольной доли. А также стоит сделать полную линейку тройной системы с кобальтом, так как там получаются очень красивые цвета.

Благодарность.

Выражаем огромную благодарность Александру Ивановичу Жирову за "метод разумного лентя" и неоценимые практические советы, предыдущим курсам за избыток прекурсоров и лаборантам за внимательное отношение к студентам.

9.Список литературы

1. 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.
2. Начала химического анализа. Методическая разработка к практикуму/А.И. Баранов, С.П. Бердоносов, Д.О. Чаркин – М.; 2005
3. 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.Энциклопедический словарь «Электроника»; главный редактор В.Г.Колесников Москва «Советская Энциклопедия» 1991.