

*Московский Государственный Университет  
имени М. В. Ломоносова  
Факультет наук о материалах*

**ОТЧЕТ ПО ДЕСЯТИНЕДЕЛЬНОМУ ПРАКТИКУМУ**

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ШПИНЕЛИ  $Mg(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$   
И РУБИНА  $(Al,Cr)_2O_3$**

Руководители:  
Ю.М. Корнев  
А. И. Жиров  
Д. Д. Зайцев  
А. Г. Вересов

Студенты:  
Матвеева Мария  
Охупкина Дарья

Москва  
2006

## *Содержание.*

1. Содержание
2. Введение
3. Исторический экскурс
4. Цели и задачи
5. Экспериментальная часть
  - 5.1 Получение прекурсоров
    - 5.1.1 Магниево-аммонийный шенит
    - 5.1.2 Хромоаммонийные квасцы
  - 5.2 Получение шпинелей
    - 5.2.1 Механическая гомогенизация
    - 5.2.2 Химическая гомогенизация
6. Результаты
7. Благодарности

## *Введение.*

Очень долгое время исследователи не могли понять такого явления: при спекании зеленого  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и бесцветного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  получается красное вещество. Позже (в 1955 году) было проведено визуальное исследование зависимости цвета рубина от содержания в нем оксида хрома. Были получены следующие результаты:

< 8 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – чисто красный;

8-15 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – грязно-красный;

15-20%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – серый;

20-30%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – серо-зеленый;

>30%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – зеленый.

Данная система обладает интереснейшим свойством – усиливать интенсивность света. Вследствие этого его используют в лазере. Сегодня рубин используют в разнообразных механизмах, в ювелирном деле, текстильной промышленности. И все же наибольшее значение это соединение имеет в качестве материала для лазеров.

Одной из главных задач в работе было получение порошкообразного рубина  $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$  с некоторой степенью замещения алюминия на хром,, и исследование чистоты полученных соединений методом рентгенофазового анализа.

## *Исторический экскурс*

В старину рубин называли яхонтом. Великий ученый-энциклопедист Аль-Бируни, живший в Хорезме в XI веке, начинает описание этого красного камня торжественно: "Яхонт - первый среди драгоценных камней, наиболее красивый и дорогой". Детально и скрупулезно перечисляет Аль-Бируни оттенки цвета яхонтов и среда них не только оттенки тычинок цветов шафрана или пурпурный, багряный, фиалковый, но и яхонт цвета тлеющих углей, цвета раскаленного уголька, цвета пламени свечи.

С точки зрения минеролога, рубин - красная разновидность минерала корунда, распространенного природного соединения оксида алюминия. После алмаза это второй по твердости драгоценный камень.

С древних времен во многих легендах и сказках говорится, что рубин не просто ал, а светится в темноте ярче огня. А в пакистанской сказке "О семи рубинах" рассказывается такое: "Достал он из кармана три рубина, положил их на блюде на кусочек мягкой материи, и они засверкали, как факелы". В чем же причина такого фантастического явления? Или это только сказки? Да нет! В рассказах о свечении рубинов есть доля правды. Хром в них не только носитель цвета - хромофор, но и носитель света - люминофор. Ультрафиолетовые и инфракрасные лучи, присутствующие в солнечном и электрическом свете, "возбуждают" ионы трехвалентного хрома, как бы заряжают их дополнительной энергией, и те начинают сами излучать видимый свет - люминесцировать. Их красный свет действительно светящийся.

Что же касается сокровищ восточных владык, то сведения о них, почерпнутые из рассказов современников - торговцев драгоценностями, представляются

фантастическими. Например, рукоятка ножа из целого кристалла рубина! Какова же масса такой вещи? Рассказывают, что у царя Серендиба подобная рукоятка достигала веса около 250 граммов.

Особенно поднялся в цене этот камень в эпоху Возрождения. Он был любимым самоцветом итальянского скульптора и ювелира Бенвенуто Челлини и русского царя Ивана Грозного. "Вот рубин, - говорил царь, показывая сокровища английскому послу Горсею, - он врачует сердце, мозг и память человека".

Есть у рубина и еще одно замечательное свойство: при всей своей твердости он оказался необычайно "податлив" на синтез. Синтез рубинов - первая осуществленная мечта алхимика. Их получают очень много. Самый удачный и принятый сейчас метод Вернейля был открыт еще в 1091 году. Его суть заключается в том, что химически чистый оксид алюминия в виде тончайшей пудры с необходимыми добавками разных хромофоров обрабатывают пламенем гремучего газа. Температура пламени выше +2000 °С. Оксид алюминия расплавляется и каплями падает на дно печи, в которое вставлена "затравка" - маленький, заранее, выращенный кристалл корунда. Постепенно, капля за каплет, вырастает длинненький цилиндрок на ножке - гулька.

Среди страничек многовековой истории лала первая будет из рыцарских времен. Принц Валлийский Эдуард был храбр и воинствен. Блестящие латы из вороненой стали, наводившие страх на врагов, снискали ему прозвище "Черного принца". Едва принц вошел в силу, отец его Эдуард III поспешил отправить юношу подальше от двора, за Пиренеи, на помощь союзнику королю Кастилии. В битве при городе Нахера победа Черного принца вернула королю Кастилии место на престоле, за что принц Эдуард удостоился славной награды - дивного алого камня около 6 сантиметров диаметром - почти с детскую ладонь. "Рубин" принес принцу немало побед, хотя королем этот забияка так и не стал, еще молодым умер от многочисленных боевых ран. На портрете художника Джорджа Вердю принц Эдуард запечатлен в черных латах и с алым талисманом на груди. С той поры и по сей день камень зовут не иначе, как "Рубин Черного принца", хотя принца нет давным-давно, да и камень, как оказалось, вовсе не рубин! Но талисманом английских королей был и впредь! В ходе Столетней войны, в победной для Англии битве при Азенкуре, рубин Черного принца сиял на шлеме английского короля Генриха V. Француз герцог Алансонский нанес мечом удар такой силы, что шлем британца раскололся, как скорлупка, однако королевская голова, равно как и "рубин Черного принца", уцелели!

Колесо истории подчас поворачивается резко: спустя двести с лишним лет суд Республики признал другого короля - Карла I - изменником Англии, голова его скатилась с плахи, а "рубин Черного принца" вместе с другими королевскими сокровищами пошел с торгов за бесценок - всего за 4 фунта, ведь республиканскому лидеру Кромвелю надо было платить жалованье солдатам. Однако Республика не продержалась и десяти лет. Англия вернулась к монархии через девять лет, и больше английские короли не расставались с чудесным камнем, возвратившимся в королевскую казну заботами кого-то из роялистов. Новый монарх Карл II повелел вставить алый талисман в свою корону, а позже, к коронации короля Георга IV, "рубин Черного принца" нашел почетное место в центре переднего алмазного креста

имперской короны Великобритании, где он воссиял прямо над колоссальным алмазом Кохинором.

XX век, опровергший многие незыблемые истины, позволил установить, что исторический "рубин Черного принца" вовсе не рубин, а другой минерал - благородная красная шпинель, тоже драгоценный камень, хотя и похожий на рубин, но иной и по составу, и по структуре, и по свойствам, да и по цене.

Среди сокровищ российской короны шпинели принадлежит одно из самых почетных мест. Лал вместе с рубином украшает российскую святыню - легендарную шапку Мономаха. По легенде это был венец Великого князя Киевской Руси - Владимира Мономаха.

Вероятно, само слово "шпинель" происходит от латинского "шпинелла" - маленький шип, шипик (что соответствует форме кристаллов шпинели), или от греческого "спинос" - искра (что отражает цвет и блеск камня).

Под названием "балаш" шпинель упоминается в записках Марко Поло. На Востоке и в России шпинель называли лалом. Причем различия между лалом и рубином были подмечены уже в XI веке. Например, в трактате Аль-Бируни о пале сказано: "Этот камень красный, прозрачный, чистый, походит на превосходный яхонт (то есть рубин) по цвету, а иногда и превосходит его по красоте и блеску, но уступает ему в твердости, так что легко поддается порче на углах и ребрах от соприкосновения и трения с другими предметами.

## ***Цели и задачи***

Задача нашей работы заключалась в следующем: получить смешанные оксиды, состав которых отвечает формулам  $Mg(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$ ; определить окраску образцов в зависимости от содержания в них оксидов  $Cr_2O_3$ ; исследовать образцы, полученные методами химической и механической гомогенизации (сходства и отличия, плюсы и минусы этих способов), а также исследовать полученные образцы с помощью рентгенофазового анализа. Главной целью было получение навыков работы в практикуме и приобретение первого опыта в практической части неорганической химии. В ходе работы мы также должны были найти наиболее оптимальный метод синтеза шпинели.

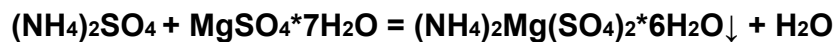
В данном отчете мы попытались кратко изложить весь ход работы: начиная от синтеза и заканчивая исследованием шпинели  $Mg(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$ .

## ***Экспериментальная часть***

### **Получение прекурсоров**

#### **1. Магниево-аммонийный шенит**

Синтез магниево-аммонийного шенита проводился в соответствии с реакцией:



$M((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 152 \text{ г/моль}$

$M(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 246 \text{ г/моль}$

$M((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 360,3 \text{ г/моль}$

$K_{\text{H}_2\text{O}}((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 35,6 \text{ г при } 20^\circ\text{C (на } 100 \text{ мл } \text{H}_2\text{O)}$

Нужно получить 20-30г хромоаммонийных квасцов.

$n_{\text{теор}}((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 30/360,3 = 0,083 \text{ моль}$

$n_{\text{теор}}(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 0,083 \text{ моль}$

$n_{\text{прак}}((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 0,083 \text{ моль}$

$m_{\text{прак}}((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 0,083 \cdot 152 = 12,7 \text{ г}$

$m_{\text{прак}}(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 0,083 \cdot 246 = 20,4 \text{ г}$

$m_{\text{прак}}(\text{MgSO}_4) = 120/246 \cdot 20,4 = 10 \text{ г}$

При  $20^\circ\text{C}$  в 100 г воды растворяется 35,5 г  $\text{MgSO}_4$ .

Следовательно добавим воды 17,8 г.

При  $20^\circ\text{C}$  в 100 г воды растворяется 75,4 г  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Растворим  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в 16,8 г  $\text{H}_2\text{O}$

Фактически было получено 20,15г хромоаммонийных квасцов.

$m_{\text{теор}}(2\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 30 \text{ г}$

$m_{\text{прак}}(2\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 20,15 \text{ г}$

$\eta = m_{\text{прак}}(2\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) / m_{\text{теор}}(2\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 20,15/30$

Полученные кристаллы были отфильтрованы и высушены.

## 2. Хромоаммонийные квасцы

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 0,277 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  тонкой струей прилили к 1,27 мл дистиллированной  $\text{H}_2\text{O}$  при постоянном помешивании. Растертый в фарфоровой ступке бихромат аммония массой 0,33 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  $40^\circ\text{C}$ , прилили 0,18 г этилового спирта (двукратный избыток). Раствор принял фиолетовую окраску. При этом наблюдалось существенное разогревание раствора, и ощущался запах уксусного альдегида. Охлаждающую смесь меняли по мере нагревания. Выпавший кристаллогидрат фиолетового цвета отфильтровали с помощью водоструйного насоса, промывали маточным раствором и водой. Препарат был высушен в течении двух суток на воздухе в чашке Петри. Масса продукта оказалась равной 0,8 г, что составило 80% выхода от теоретически рассчитанного. Качество препарата было проверено при помощи визуального контроля.



## Получение шпинелей

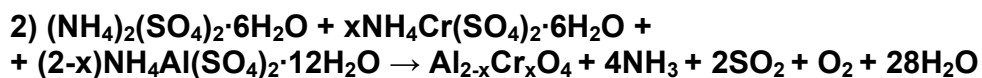
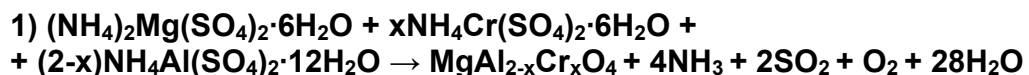
### 1. Механическая гомогенизация

а)  $\text{Al}_{1,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_{1,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_3$  В ступке перетирали смесь алюмоаммонийных и хромоаммонийных квасцов. Пересыпали полученную смесь в фарфоровый тигель и нагреваем на газовой горелке, а затем на воздуходувной до полного прекращения выделения газа. Полученную смесь спекали в муфельной печи сначала при температуре  $900^\circ\text{C}$ , а затем при температуре  $1200^\circ\text{C}$  от 2 до 6 часов. До прокаливания образцы имели серо-зеленый цвет, а после приобрели розовый цвет, оттенок которого зависел от концентрации Cr.

б)  $\text{MgAl}_{1,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_4$ ,  $\text{MgAl}_{1,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_4$ ,  $\text{MgAl}_{1,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_4$  В ступке перетирали смесь алюмоаммонийных, хромоаммонийных квасцов и магниево-аммонийного шенита, далее процесс получения совпадает с описанным в 1.

в)  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  В ступке перетирали смесь алюмоаммонийных квасцов и магниево-аммонийного шенита, далее процесс получения совпадает с описанным в 1. Полученный образец имел бледно-розовую, близкую к белой, окраску.

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



В процессе получения конечных веществ были взяты навески:

• для  $\text{Al}_{1,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$ :

8,24 г  $(\text{NH}_4)_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,0182$  моль),

0,457 г  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,000957$  моль),

• для  $\text{Al}_{1,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_3$ :

0,2316 г  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,00048$  моль)

8,66 г  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,0189$  моль)

• для  $\text{MgAl}_{1,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_4$ :

2,34 г  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,0065$  моль)

1,55 г  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,003$  моль)

4,399 г  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,0097$  моль)

• для  $\text{MgAl}_{1,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_4$ :

2,48 г  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,00069$  моль)

0,33 г  $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,00069$  моль)

5,89 г  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,013$  моль)

• для  $\text{MgAl}_{1,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_4$ :

2,45 г  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,0068$  моль)

0,65 г  $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,0136$  моль)

5,5 г  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,01224$  моль)



• для  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ :

2,39 г  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,007$  моль)

6,31 г  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,014$  моль)





## 2.Химическая гомогенизация

Вначале готовилась смесь сухих солей: магниевого 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.

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

$m[(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ , г 2,48

$m[\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ , г 5,89

$m[\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ , г 0,33

- для  $\text{MgAl}_{1,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_4$ :

$m[(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ , г 2,45

$m[\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ , г 5,5

$m[\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ , г 0,65

- для  $\text{Al}_{1,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$ :

$m[\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ , г 8,24

$m[\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ , г 0,457

Стакан оставлялся на некоторое время, пока происходило выпадение хлопьевидного осадка. Затем осадок промывался 5-7 раз горячей дистиллированной водой для удаления растворимых солей (карбонатов и сульфатов натрия). Содержание карбонат иона проверяли добавлением соляной кислоты в раствор с сульфатом бария. Если осадок частично растворялся, то содержание карбонат иона было еще велико. Потом полученную смесь прокаливали на газовой горелке до прекращения видимых изменений. После этого смесь измельчали и ставили в печь на 900С, затем на 1200°С.



## ***Результаты***

Мы получили  $\text{MgAl}_{1,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_4$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_{1,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_{1,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_3$  прокаливанием двойных солей,  $\text{MgAl}_{1,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_4$ ,  $\text{MgAl}_{1,9}\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_{1,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$  совместным осаждением.

Полученные первым способом образцы (кроме  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) после прокаливания на горелке и в печи при  $900^\circ\text{C}$  имели зеленоватую окраску, по-видимому, обусловленную оксидом хрома. Отсюда можно сделать вывод, что для образования структуры шпинели нужна более высокая температура. И действительно, после прокаливания при  $1200^\circ\text{C}$  образцы меняли окраску на розовую.

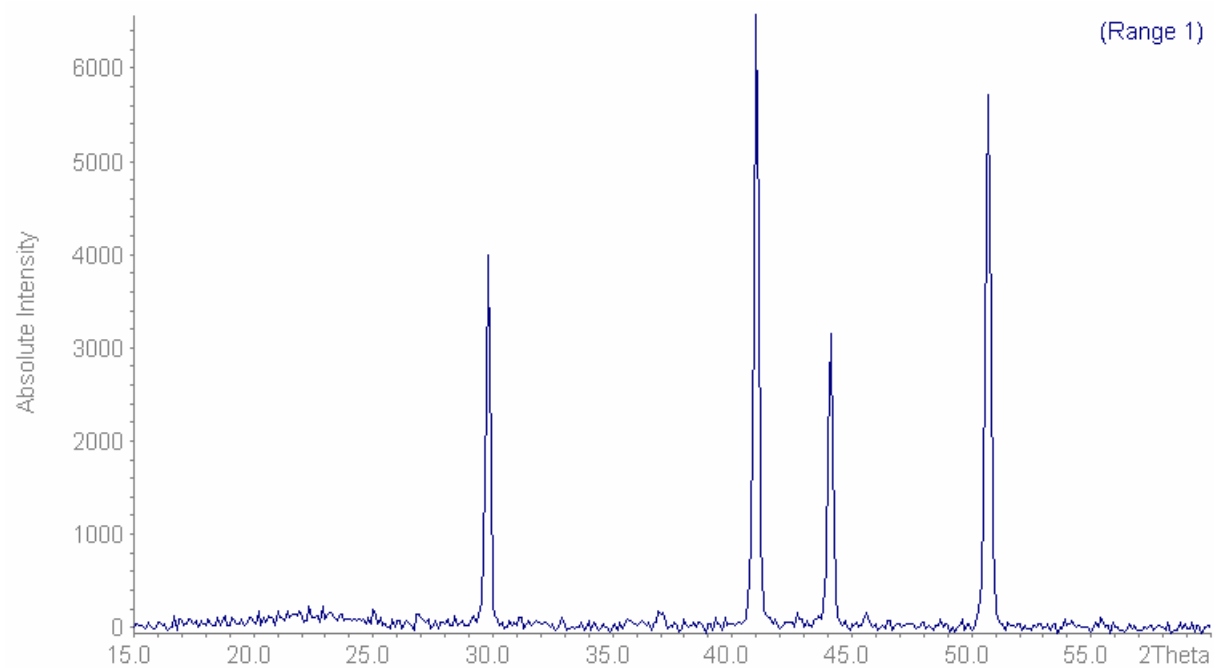
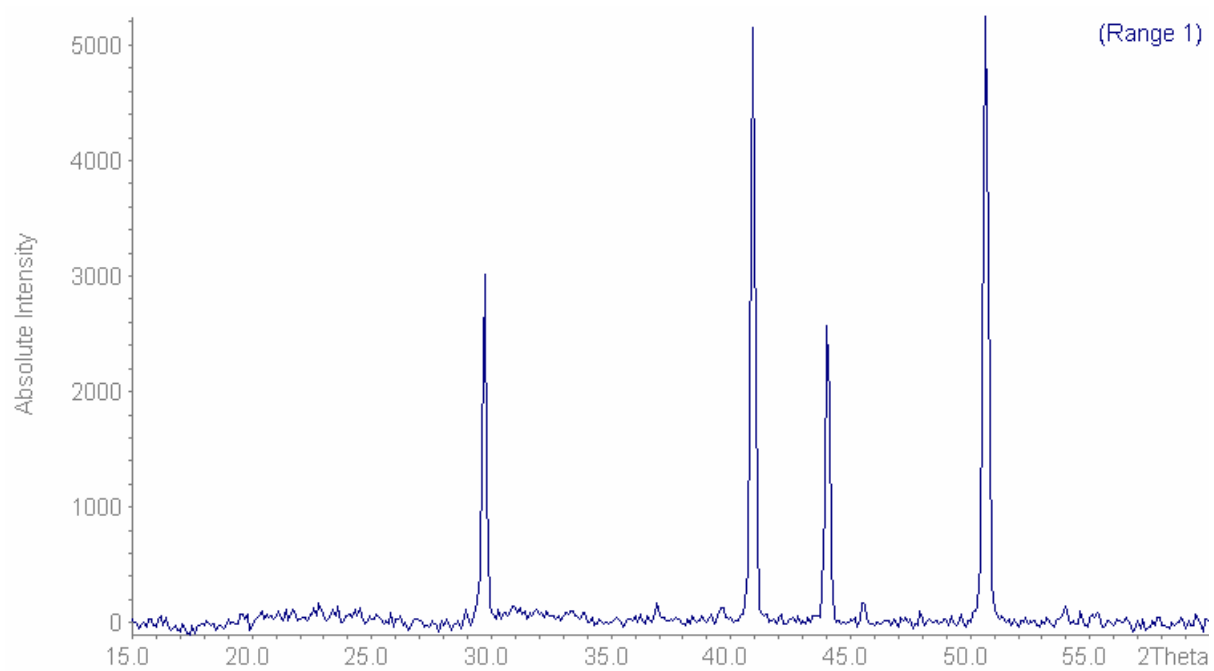
Образцы, полученные вторым способом, имели более насыщенно-зеленую окраску после прокаливания на горелки и в печи при  $900^\circ\text{C}$ . Однако после прокаливания в печи при  $1200^\circ\text{C}$  они приобрели розовую окраску.

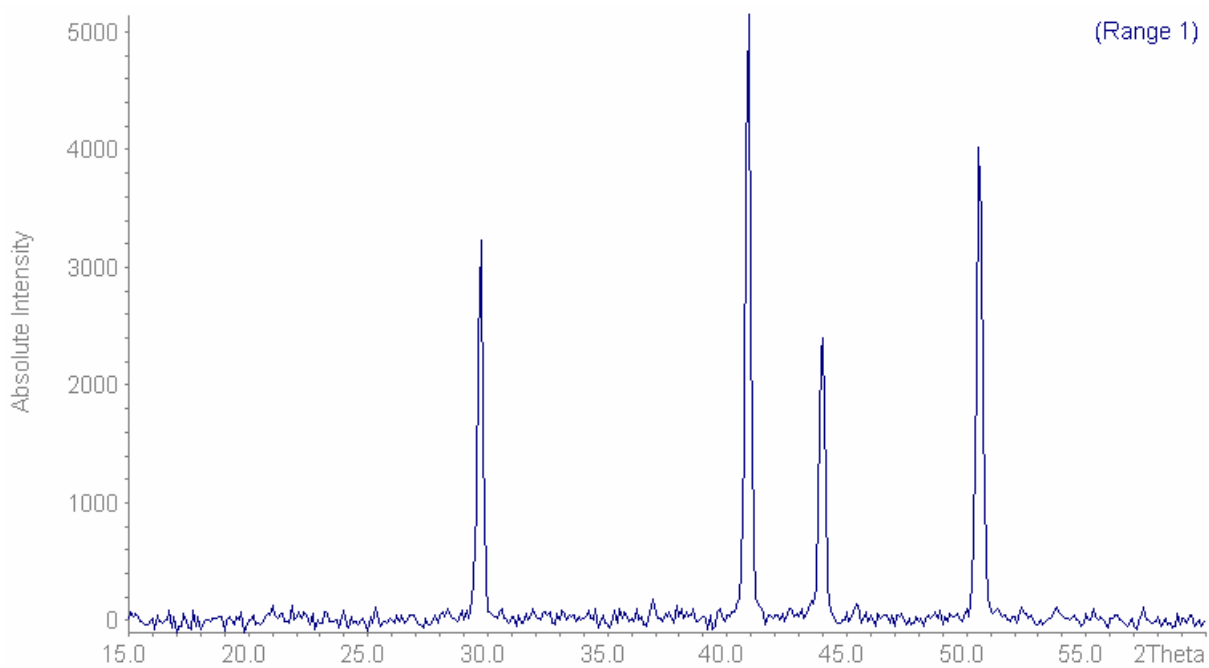
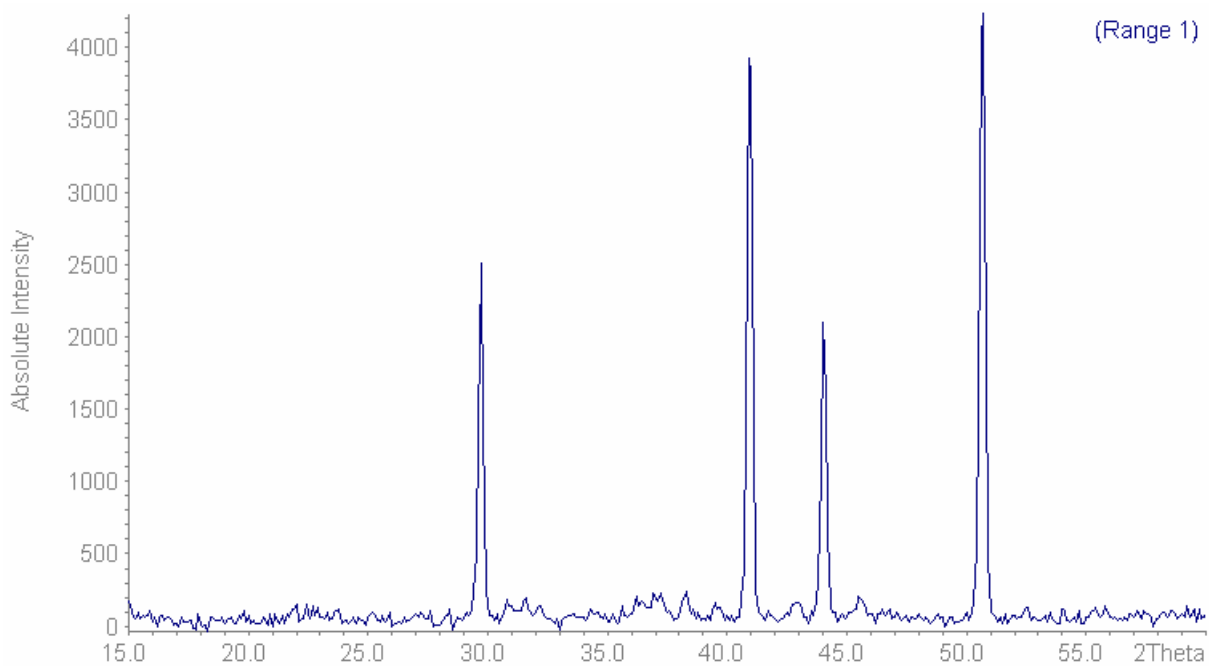
Изменения в структуре можно проследить при помощи РФА. Данные РФА для образцов, прокаленных при  $900^\circ\text{C}$  указывают на наличие аморфной фазы, однако данные РФА для образцов, прокаленных при  $1200^\circ\text{C}$ , указывают на их гомогенность.

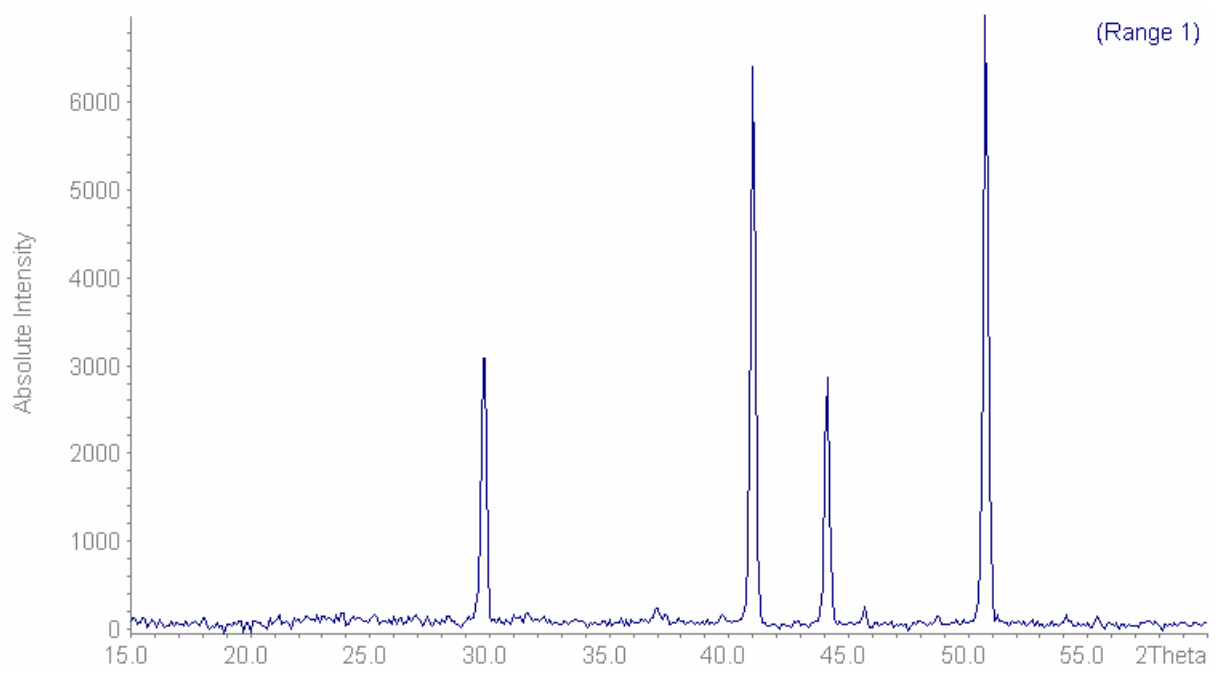


#### Благодарности

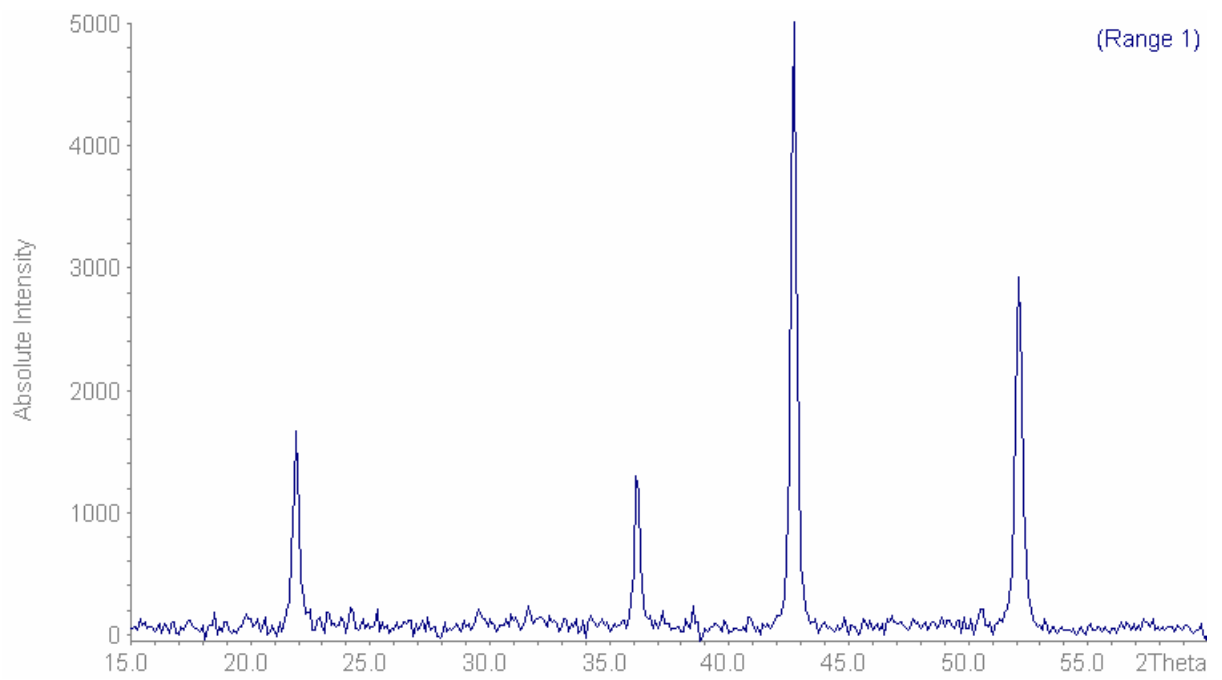
- ☺ Большое спасибо Юрию Михайловичу Кореневу за разъяснение многих непонятных нам вещей и постоянную помощь и поддержку
- ☺ Спасибо Дмитрию Дмитриевичу Зайцеву за содействие нашей работе и моральную поддержку
- ☺ Спасибо Александру Ивановичу Жирову за помощь в нашей работе.
- ☺ Спасибо Феликсу Максвичу Спиридонову за помощь в исследовании образцов методом РФА
- ☺ Спасибо Даниле Иткису, Ване Саматову и Леше Курлову за прекрасные фотографии
- ☺ Спасибо всем-всем, кто нам помогал и не мешал

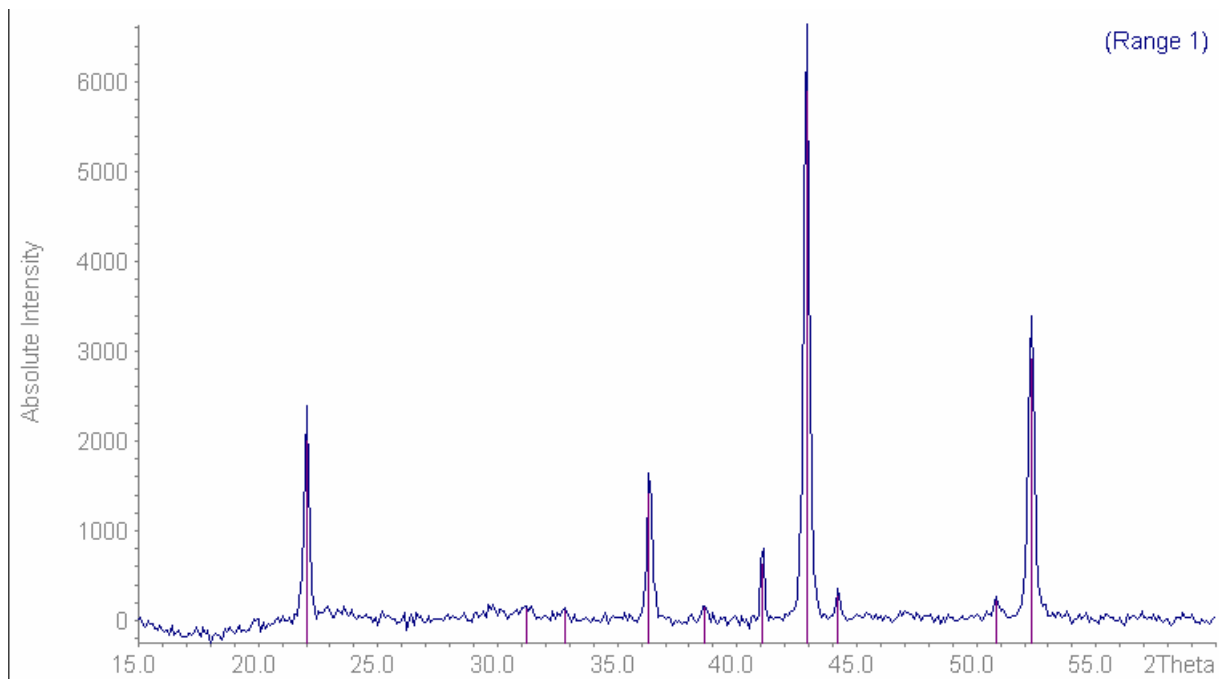




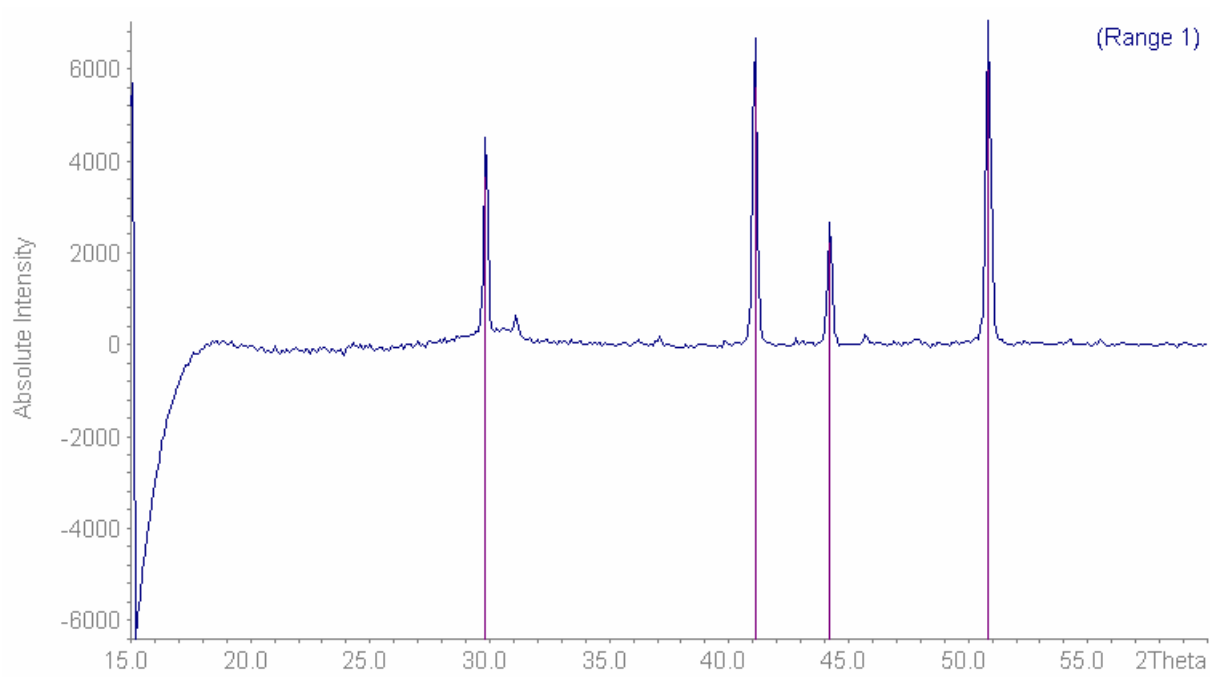


Kop 6





Kop 13



13mel

