

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА
ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

ОТЧЕТ ПО ДЕСЯТИНЕДЕЛЬНОМУ ПРАКТИКУМУ
СИНТЕЗ ШПИНЕЛЕЙ $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$ И $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$.

Выполнили:
студенты 1-ого курса
Петухов Илья
Щукина Екатерина

Руководители:
Вересов А.Г.
Жиров А.И.

Москва
2006

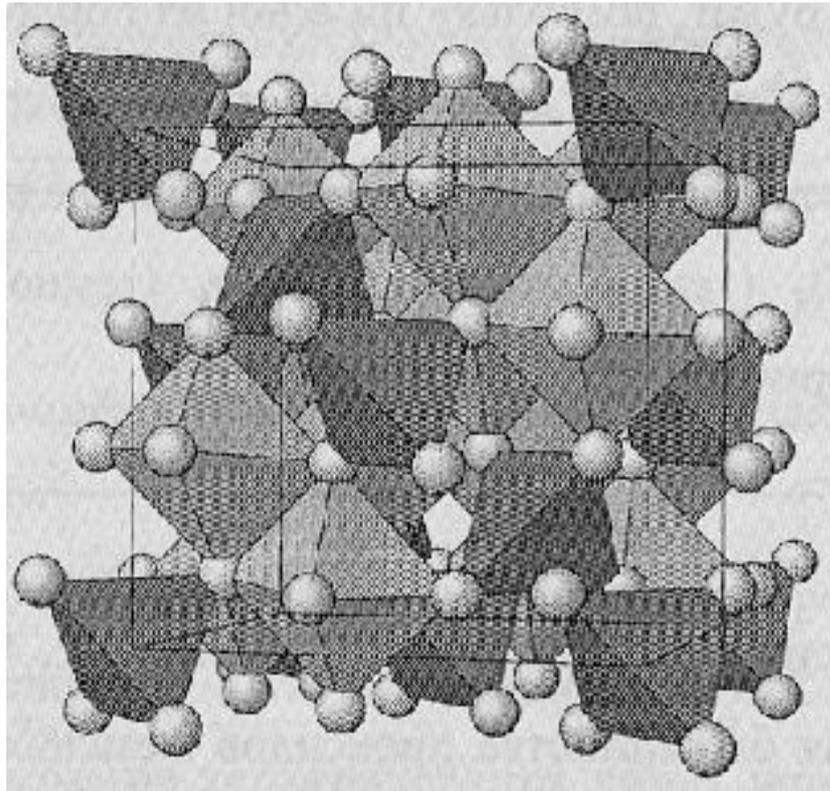
Содержание.

1. Введение.....	3
2. Литературный обзор.....	4
3. Экспериментальная часть.....	5
1.Синтез прекурсоров.....	5
2.Синтез шпинелей.....	6
4. Результаты.....	9
1.Рентгенофазовый анализ.....	10
2.Расчет параметров ячейки.....	11
5. Выводы.....	12
6. Пожелания и благодарности.....	13
7. Список литературы.....	13

Введение.

Целью нашей работы был синтез веществ, имеющих структуру шпинелей состава $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$ и $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$, получение основных навыков работы в лаборатории, исследование образцов при помощи рентгенофазового анализа. Для приготовления шпинелей использовали два способа: механическую гомогенизацию и химическую гомогенизацию (карбонатное соосаждение). Для исследования полученных образцов оценивался их цвет и проводился рентгенофазовый анализ.

Литературный обзор.



Шпинели – это смешанные оксиды состава AB_2O_4 (A, B – металлы).

Благородная шпинель $MgAl_2O_4$ – драгоценный камень, родоначальник класса шпинелей. Сама благородная шпинель не окрашена, но если частично заместить ней часть атомов Al в октаэдрических позициях или атомов Mg в тетраэдрических позициях на атомы хромофора, то появляется окраска. Кристаллическая решетка $MgAl_2O_4$ - кубическая с плотной упаковкой атомов. Атомы Mg находятся в центрах тетраэдров, атомы Al – в центрах октаэдров из атомов кислорода. Элементарная ячейка благородной шпинели имеет состав $Mg_8Al_{16}O_{32}$, т. е. имеет 8 тетраэдрических пустот и 16 октаэдрических пустот. В т. н. нормальной шпинели тетраэдрические пустоты заполнены ионами A^{2+} , а октаэдрические пустоты – ионами B^{3+} . Существует т. н. обращенные шпинели, в которых 8 тетраэдрических позиций заняты не атомами A, а половиной атомов B, а остальная половина атомов B вместе с атомами A размещена в 16 октаэдрических позициях. Такие шпинели обозначают формулой $B(AB)O_4$.

Экспериментальная часть.

1. Синтез прекурсоров

Для синтеза шпинелей необходимы: магнийаммониевый и кобальтоаммониевый шениты, хромоаммонийные и алюмоаммонийные квасцы.

Готовые *алюмоаммонийные квасцы* имелись в практикуме.

Получение хромоаммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.



Сначала приготовили 10 мл 40% раствора серной кислоты в воде. К теплomu раствору при перемешивании добавили 3.276 г дихромата аммония, поставили в баню с холодной водой и при перемешивании небольшими порциями добавили 4.485 мл этилового спирта. При этом следили, чтобы температура не поднималась выше 40°C, так как при более высокой температуре в растворе образуются ионы состава $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)]^+$, окрашенные в зеленый цвет. Окраска раствора стала фиолетовой и выпали кристаллы. Они были отфильтрованы, промыты (сначала маточным раствором, затем холодным 10% раствором серной кислоты и небольшим количеством холодной воды), высушены и собраны в бюкс.

Расчеты.

H_2SO_4 : желаемый объем 40% раствора кислоты $V=10$ мл, плотность 40% раствора 1,307 г/мл.

Масса 10 мл раствора составляет 13.07 г.

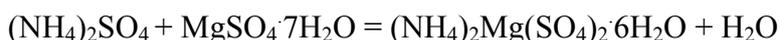
Масса серной кислоты в растворе $m=0.4 \cdot 13.07=5.23$ г.

Тогда для получения раствора необходимо взять $5.23/0.96=5.45$ г 96% серной кислоты (плотность 1.84 г/мл), или $5.45/1.84=3$ мл.

В 10 мл 40% раствора серной кислоты содержится 0.053 моль этого вещества, необходимое количество дихромата аммония $0.053/4=0.013$ моль, т.е. $0.013 \cdot 252=3.276$ г.

Необходимое количество спирта (берут в 100% избытке) $0.013 \cdot 3 \cdot 2=0.078$ моль, т.е. $0.078 \cdot 46=3.588$ г, или $3.588/0.8=4.485$ мл (плотность 0.8 г/мл).

Получение магнийаммонийного шенита $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



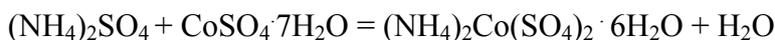
К насыщенному при 100°C раствору $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (растворимость 215 г на 100 г воды) приливался насыщенный при той же температуре раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (растворимость 102 г на 100 г воды). Полученные кристаллы были отфильтрованы, промыты и высушены.

Расчеты.

Для получения насыщенного раствора на 10 г (0.076 моль) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ необходимо взять $10 \cdot 100/102=9.8$ г воды.

Необходимая масса $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ равна $0.076 \cdot 246 = 18.6$ г, и масса воды для получения насыщенного раствора $18.6 \cdot 100 / 215 = 8.7$ г.

Получение кобальтоаммонийного шенита $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



К насыщенному при 100°C раствору $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (растворимость 101.4 г на 100 г воды) приливался насыщенный при той же температуре раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (растворимость 102 г на 100 г воды). Выпавшие кристаллы были отфильтрованы, промыты и высушены.

Расчеты.

Для получения насыщенного раствора на 10 г (0.076 моль) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ необходимо взять $10 \cdot 100 / 102 = 9.8$ г воды.

Необходимая масса $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ равна $0.076 \cdot 281 = 21.3$ г, и масса воды для получения насыщенного раствора $21.3 \cdot 100 / 101.4 = 21$ г.

2. Синтез шпинелей.

Было использовано два метода получения шпинелей: механическая гомогенизация и химическая гомогенизация (карбонатное соосаждение).

Механическая гомогенизация.

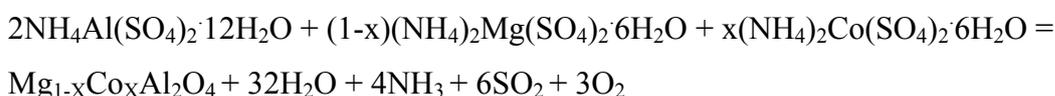
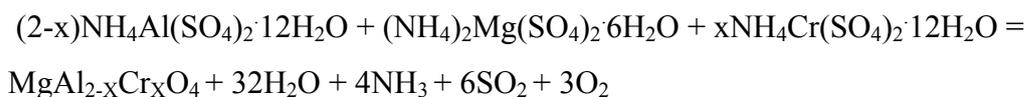
Методом механической гомогенизации получено 6 образцов шпинелей.

Соотношения прекурсоров для получения шпинелей с общей формулой $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$:

x	0.15	0.1	0.05
$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, г	1	1	1
$\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, г	0.086	0.06	0.03
$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, г	0.43	0.42	0.4

Соотношения прекурсоров для получения шпинелей с общей формулой $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$:

x	0.15	0.2	0.4
$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, г	1	1	1
$(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, г	0.055	0.09	0.17
$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, г	0.34	0.32	0.24



Взвешивали необходимые массы прекурсоров, перетирали смесь в ступке и прокаливали (под тягой) в фарфоровом тигле на газовой горелке. Смесь растворялась в кристаллизационной воде, затем застывала. Ее перетирали и еще раз прокаливали сначала на газовой горелке (в фарфоровом тигле) до прекращения выделения воды, потом на воздуходувной горелке (в алундовом тигле) до прекращения выделения газов. Затем смесь прокаливалась в печи при 1200°C.

Преимущества этого способа перед карбонатным соосаждением (см. ниже) в том, что не требуется проводить промывание осадка (с целью удаления сульфатов), фильтрование и не нужно сушить вещество. Недостатки способа в том, что требуется воздуходувная горелка, время на прокаливание в ней, а также время на прокаливание смеси шенитов с целью удаления воды.

Химическая гомогенизация (карбонатное соосаждение).

Методом химической гомогенизации получено 4 образца шпинелей.

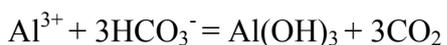
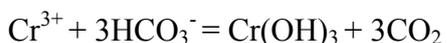
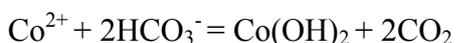
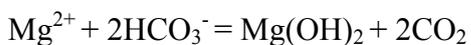
Соотношения прекурсоров для получения шпинелей с общей формулой $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$:

x	0.05	0.1
$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, г	2.45	1
$NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, г	0.07	0.06
$(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, г	1	0.42
$NaHCO_3$	1.87	1

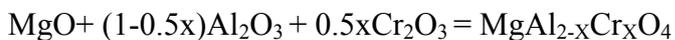
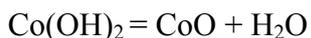
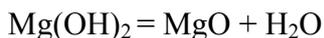
Соотношения прекурсоров для получения шпинелей с общей формулой $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$:

x	0.2	0.4
$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, г	1	1
$(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, г	0.09	0.174
$(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, г	0.32	0.24
$NaHCO_3$	0.9	0.9

Осаждение:



Прокаливание:



Взвешивали необходимые массы прекурсоров и гидрокарбоната натрия (в 20% избытке).

Смесь растирали в ступке. В стакане нагревали воду до кипения, затем ставили его на магнитную мешалку и небольшими порциями высыпали в воду приготовленную смесь.

Затем стакан переставали нагревать, происходило выпадение осадка, который 4-5 раз промывали дистиллированной водой для удаления карбонатов и сульфатов натрия.

Полученный раствор не давал помутнения с нитратом бария. Осадок отфильтровывали, высушивали, перетирали в ступке и прокаливали (сначала на газовой горелке, затем в печи при 1200°C).

Преимущества этого способа в том, что в ходе работы не требуется высокая температура для разложения веществ с целью удаления воды (достаточно обычной газовой горелки), кроме того, прокаливаемая смесь получается более гомогенной, чем при механической гомогенизации. Недостатки способа в том, что он требует продуманного планирования времени, т. к. требуется немало времени для кипячения большого объема воды, а также для промывания осадка.

Результаты.

Нами было получено 10 однофазных образцов веществ, 6 из которых получены методом твердофазного синтеза ($Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$ для $x = 0.15, 0.2, 0.4$; $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$ для $x = 0.05, 0.1, 0.15$), 4 образца - методом карбонатного соосаждения ($Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$ для $x = 0.2, 0.4$; $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$ для $x = 0.05, 0.1$).

Окраска полученных образцов.

$Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$	0.15	0.2	0.4
Механическая гомогенизация			
Химическая гомогенизация			

$MgAl_{2-x}Cr_xO_4$	0.05	0.1	0.15
Механическая гомогенизация			
Химическая гомогенизация			

Окраска образцов, полученных карбонатным соосаждением (химическая гомогенизация), оказалась ярче, чем при механической гомогенизации.

Учитывая цвета полученных нами образцов, можно проследить закономерность: в образцах состава $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$ при увеличении x цвет образца меняется от белого до темно-синего. В образцах состава $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$ при увеличении x цвет образца меняется от белого до розового.

Рентгенофазовый анализ.

Рентгенофазовый анализ образцов, полученных методом твердофазного синтеза, проводился в камере Гинье (медный антикатод, 1.541 Å). Обработка данных проводилась при помощи программы POWDER и Origin. При помощи программы POWDER были получены наборы отражений (2Θ , d , I/I_0) основных пиков, при помощи программы Origin были вычислены параметры элементарной ячейки.

$MgAl_{2-x}Cr_xO_4$	X = 0.05		X = 0.1		X = 0.15		$MgAl_2O_4$	
	D, Å	I/I ₀	D	I/I ₀	D	I/I ₀	D	I/I ₀
	4.6797	20	4.6898	30	4.6969	30	4,66	35
	3.4284	5	3.4317	5	3.4319	5	2,858	100
	2.8607	50	2.8647	70	2.8663	60	2,437	40
	2.5859	5	2.5884	5	2.5928	5	2,335	4
	2.4386	80	2.4427	100	2.4454	95	2,02	65
	2.0216	70	2.0241	80	2.0263	80	1,65	10
	1.6519	5	1.6535	10	1.6529	5	1,5554	45
	1.5571	70	1.5579	75	1.5593	70	1,4289	55
	1.4310	80	1.4315	97	1.4321	95		
	1.3686	3	1.3686	3	1.3697	3		

$Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$	X = 0.15		X = 0.2		X = 0.4	
	D	I/I ₀	D	I/I ₀	D	I/I ₀
	4.6784	15	4.6828	10	4.6807	30
	3.4579	5	3.4279	5	3.4316	5
	2.8608	50	2.8585	50	2.8600	70
	2.5816	5	2.5887	5	2.5887	5
	2.4384	100	2.4381	80	2.4391	100
	2.0219	70	2.0209	40	2.0213	80
	1.6502	10	1.6501	10	1.6500	20
	1.5565	70	1.5558	40	1.5563	80
	1.4298	70	1.4295	50	1.4291	90

Основные пики на рентгенограммах полученных нами образцов близки к основным пикам $MgAl_2O_4$, хотя присутствуют неяркие пики примесей. Из этих данных можно сделать вывод о том, что полученные нами образцы в основном содержат одну фазу и имеют структуру шпинели.

Расчет параметров ячейки

Параметры ячеек для образцов были рассчитаны по формуле

$$a = d * \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}$$

с помощью программы ORIGIN. Значения **h**, **k**, **l** для каждого пика были взяты из эталонной карточки MgAl₂O₄.

x	0.15	0.2	0.4
Mg _{1-x} Co _x Al ₂ O ₄	8,0845	8,0849	8,0856

x	0.05	0.1	0.15
MgAl _{2-x} Cr _x O ₄	8,08792	8,10006	8,10845

Параметр ячейки увеличивается с ростом X и для кобальтовой, и для хромовой шпинели.

Выводы.

1) Было получено 6 шпинелей составов $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$ и $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$, четыре из которых было получено двумя способами – твердофазным синтезом (механическая гомогенизация) и карбонатным соосаждением (химическая гомогенизация).

2) Была прослежена зависимость: окраска вещества становится интенсивнее при увеличении содержания хромофора (в пределах растворимости вещества, содержащего хромофор в белом веществе). При карбонатном соосаждении окраска получается интенсивнее.

3) Образцы полученных веществ были исследованы с помощью рентгенофазового анализа, который показал, что полученные соединения действительно имеют строение шпинели, хотя содержат небольшие доли примесей.

4) Были получены основные навыки работы в лаборатории.

Пожелания.

1. Организуйте свою работу и распределите время заранее.
2. Приготовьте больше веществ методом карбонатного соосаждения. Это занимает немало времени, поэтому желательно готовить параллельно несколько образцов.
3. Берите небольшие количества прекурсоров при механической гомогенизации, иначе понадобится много времени для прокаливания на воздуходувной горелке.

Благодарности.

Мы благодарим А. И. Жирова за ценные советы на каждом этапе работы, Дорофеева Сергея Геннадьевича за проведение отжига веществ в печи, а также сотрудников практикума.

Литература.

1. Практикум по неорганической химии (под. ред. В. П. Зломанова), Москва, изд-во МГУ, 1994
2. Начало химического эксперимента (А. И. Баранов, П. С. Бердоносов, Д. О. Чаркин), изд-во МГУ, Москва, 2005
3. Справочник химика под ред. Б. П. Никольского, второе издание, том третий, изд-во «Химия», Москва, 1965, Ленинград.
4. Ковба Л. М., Трунов В. К.. Рентгенофазовый анализ. Москва, Изд-во МГУ, 1976