

Московский государственный университет им.

М.В.Ломоносова

Факультет наук о материалах

Отчёт по десятинедельному практикуму
«Синтез и исследование шпинелей
 $\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ и $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ »

студентов 1 курса:

Пушкарёв Евгений,

Беляевой Любове

Научные руководители:

Гаршев А.В.

Жиров А.И.

Корнев Ю.М.

Зайцев Д.Д.

Москва – 2007

Оглавление

Введение.....	3
Исторический экскурс	3
Общая информация о шпинели	4
Кристаллическое строение шпинели.....	5
Экспериментальная часть.....	6
Получение прекурсоров	6
1. Магниево-аммонийный шенит $((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	6
2. Хромоаммонийные квасцы $(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$	7
3. Алюмоаммонийные квасцы $(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$	7
4. Никель-аммонийный шенит $((\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	8
Получение шпинелей	9
1. Получение методом гомогенизации сплавлением	9
2. Получение методом химической гомогенизации.....	10
Результаты работы.....	11
Благодарности.....	17
Список использованной литературы	18

Введение

Целью данной работы был синтез шпинелей $\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ и $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ и получение основных навыков работы в лаборатории. Мы исследовали степень гомогенности образцов при различных температурах отжига. Также была поставлена задача исследования изменения цвета образцов в зависимости от мольной концентрации оксида хрома. Так, например, при $x < 0,4$ образец состава $\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ должен был получиться красного цвета, а при $x > 0,6$ – зеленого.

Синтез шпинелей проводили методами и химической гомогенизации (соосаждение с использованием NaHCO_3) и гомогенизации сплавлением.

Для исследования однофазности образцов проводился рентгенофазовый анализ (РФА).

Таким образом, главной целью было получение навыков работы в химическом практикуме.

Исторический экскурс

Российскую императорскую корону, изготовленную в 1762 году, венчает ярко-красная шпинель массой 79,7г (398,72 карата), которая служит подставкой для креста из бриллиантов. Камень в конце XVI века приобрел в Пекине для царя Алексея Михайловича русский посол Николай Спафарий. В качестве драгоценного камня шпинель известна очень давно, но древних поверий относительно этого камня нет. Видимо, его включали в число карбункулов. Ни Плиний, ни Елифаний, ни Марбод, ни Лапи-дарий Альфонсо X шпинель, как отдельный камень, не упоминают.

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

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

названная "Рубин Тимура". Ее в 1398 году в Дели захватил Тимур. Камень тогда назывался "Дань Мира", после Тимура шпинель неоднократно переходила из рук в руки.

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

Общая информация о шпинели

Шпинель — минерал кубической сингонии. Образует прекрасные кристаллы (октаэдры, ромбические додекаэдры), которые редко бывают соединены в друзы, обыкновенно это одиночные вросшие или выросшие на породе кристаллы. Размером кристаллы обыкновенно не велики, но иногда встречаются более фута длиной, весом около пуда (Южный Урал, Северная Америка).

Твердость по шкале Мооса — 8. Удельный вес 3,5-4,1. Очень редко шпинель прозрачна, обычно кристаллы бывают окрашены в различные цвета: бурый, чёрный, розовый, красный, синий. Блеск стеклянный. Некоторые разновидности шпинели считаются драгоценными камнями, носящими в продаже очень разнообразные названия. По химическому составу — алюминат магния $MgAl_2O_4$, причем часть магния замещается часто железом или реже цинком, а часть алюминия — железом или реже хромом.

Среди очень разнообразных разновидностей шпинели различают:

1) Благородную шпинель — прозрачные кристаллы шпинели, окрашенные в красивые цвета. Главные месторождения благородной

шпинели — острова Цейлон, Борнео, Индия. Вместе с рубином добывается на высокогорном месторождении Кугеляль (Памир, Таджикистан).

2) Обыкновенную шпинель, плеонаст или цейлонит — шпинель, с большим содержанием железа, темно-бурого, чёрного или темно-зелёного цвета. Встречается часто, иногда в очень больших кристаллах. В России много плеонаста на Урале, в Шишимских и Назямских горах.

3) Хромовую шпинель — пикотит, чёрного цвета, часть алюминия замещена хромом.

4) Ганит — цинковая шпинель, где магний замещен железом и цинком.

Кристаллическое строение шпинели

Будем рассматривать решетку минерала $MgAl_2O_4$, называемого благородной шпинелью. Его структура представляет собой кубическую гранецентрированную упаковку анионов кислорода, катионы расположены в окта- и тетраэдрических пустотах, причем катионы с координационным числом 6 располагаются в октаэдрической подрешетке и занимают $1/2$ октаэдрических пустот, а с координационным числом 4 — в тетраэдрической, занятой оказывается $1/8$ часть тетраэдрических пустот. 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 кислородные анионы сдвигаются от этих катионов в плоскости (111). Для описания распределения двух сортов катионов по различным типам узлов в решетке вводится так называемый параметр катионного распределения. С учетом этого формулу шпинели AB_2O_4 можно записать следующим образом: $A_{1-t}B_t[A_tB_{2-t}]O_4$, где записанные в квадратных скобках катионы находятся в октаэдрическом окружении. С учетом катионного распределения можно ввести понятия нормальной ($t=0$) и обращенной ($t=1$) шпинелей. В качестве примеров можно привести Mn_3O_4

$(\text{Mn}^{2+}[\text{Mn}_2^{3+}]\text{O}_4)$ - гаусманит и Fe_3O_4 ($\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$), являющейся нормальной и обращенной шпинелью соответственно. Шпинели с промежуточными значениями t называют смешанными.

Экспериментальная часть

Получение прекурсоров

В качестве исходных веществ для получения целевых продуктов использовались хромоаммонийные $(\text{CrNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ и алюмоаммонийные $(\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ квасцы и магниевое-аммонийный шенит $((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$.

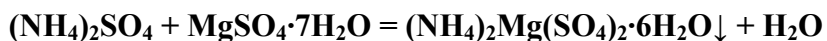
1. Магниевое-аммонийный шенит $((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$

15,5 г кристаллогидрата $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ было растворено в 14,5 мл (растворимость $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ равна 107г на 100г воды) воды при температуре 20°C. Полученный раствор был смешан с насыщенным при той же температуре раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Для приготовления насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ потребовалось 8,2г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и 8 мл горячей воды (растворимость $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ равна 102г на 100г воды при 100°C) По мере остывания раствора, стали выпадать белые кристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Рис. 1) Они были отфильтрованы и высушены.



Рис. 1. Осадок $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Уравнение реакции:



2. Хромоаммонийные квасцы $(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$

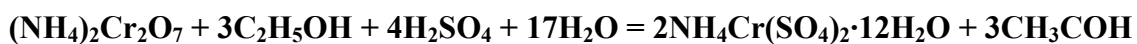
К раствору 15г дихромата аммония в 42мл воды (растворимость $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ равна 35,6 г на 100 г воды при 20°C) была прилита концентрированная серная кислота, взятая в избытке (20мл). Затем добавлялся по каплям этиловый спирт, взятый в избытке (20мл).

Полученный раствор постепенно охлаждали в кристаллизаторе до выпадения кристаллогидрата. Он был отфильтрован и высушен.



Рис.2. Хромоаммонийные квасцы $(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$

Уравнение реакции:



3. Алюмоаммонийные квасцы $(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$

Алюмоаммонийные квасцы имелись в готовом виде.

4. Никель-аммонийный шенит $((\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$

Никель-аммонийный шенит имелся в готовом виде.

Получение шпинелей

1. Получение методом гомогенизации сплавлением

- **формулы получаемых шпинелей: $Mg(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$, где $x=0,1;0,2;0,3;0,7$.**

Полученные ранее магний-аммонийный шенит и хромоаммонийные квасцы и алюмоаммонийные квасцы были перетерты в ступке, затем смесь помещалась в фарфоровый тигель и нагревалась на газовой горелке. Затем мы ещё раз прокаливали смесь на воздуходувной горелке до полного прекращения выделения газов. Полученный порошок спекали в муфельной печи при температурах 900°C и 1200°C. Необходимые массы квасцов и шенитов мы рассчитывали согласно формулам

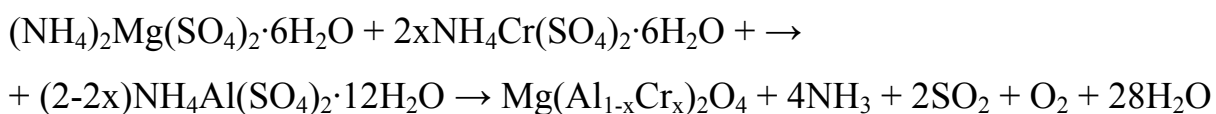
$$m((NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) = \frac{360}{142+50x} \text{ Г,}$$

$$m(NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O) = \frac{740x}{142+50x} \text{ Г,}$$

$$m(NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) = \frac{906-906x}{142+50x} \text{ Г, где } x \text{ принимал значения } 0,1; 0,2; 0,3;$$

0,7. Массы исходных веществ брались в стехиометрическом соотношении из расчёта получения 1г шпинели.

Уравнение реакции:



- **формулы получаемых шпинелей $Ni_xMg_{1-x}Al_2O_4$, где $x=0,1;0,3; 0,7$.**

В фарфоровой ступке перетирались никель-аммонийный шенит, магний-аммонийный шенит и алюмоаммонийные квасцы. Дальнейшие действия проводились так же, как и в предыдущем случае. Массы квасцов и шенитов рассчитывались по формулам

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{295x}{142+35x} \text{ г},$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{360-360x}{142+35x} \text{ г},$$

$$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = \frac{906}{142+35x} \text{ г}, \text{ где } x \text{ принимал значения } 0,1; 0,3; 0,7.$$

Массы исходных веществ брались из расчета получения 1г шпинели.

Уравнение реакции:

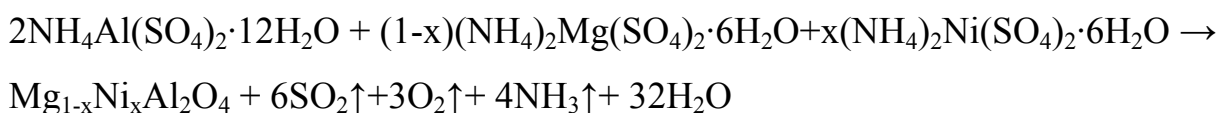


Рис. 3. Нагревание смеси прекурсоров на газовой горелке.

2. Получение методом химической гомогенизации.

- *формулы получаемых шпинелей: $\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$, где $x=0,1;0,2;0,3;0,7$.*

Смесь магний-аммонийного шенита, алюмоаммонийных и хромоаммонийных квасцов и гидрокарбоната натрия (последний брался в избытке примерно 10 весовых процентов) перетиралась в ступке, причем квасцы и шениты сначала перетирались по отдельности – для лучшей гомогенизации. Затем смесь небольшими порциями высыпалась в литровый стакан с горячей водой, стоявший на магнитной мешалке. Потом стакан оставлялся на некоторое время – пока не выпадет хлопьевидный осадок. Далее, для удаления растворимых карбонатов и сульфатов натрия осадок

несколько раз промывался горячей дистиллированной водой. Полученную смесь фильтровали, затем высушивали, потом снова перетерли в ступке. Полученный порошок нагревали на газовой горелке до прекращения видимых изменений, потом смесь измельчали и ставили в муфельную печь на 900°C или на 1200°C на 5 часов.

• *формулы получаемых шпинелей* : $Ni_xMg_{1-x}Al_2O_4$, где $x = 0,1; 0,3; 0,7$.

В ступке перетиралась смесь никель-аммонийного и магний-аммонийного шенитов, алюмоаммонийных квасцов и гидрокарбоната натрия, также взятого в избытке. Затем проделали со смесью то же, что и в предыдущем случае.

Результаты работы

В процессе работы были синтезированы шпинели состава $Ni_xMg_{1-x}Al_2O_4$, где $x = 0,1; 0,3; 0,7$ и $Mg(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$, где $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,7$, отожженные при разных температурах (900°C, 1200°C). В итоге было синтезировано 24 образца. Было прослежено изменение цвета образцов в зависимости от мольной концентрации оксида хрома.

При увеличении мольной концентрации в шпинели $Mg(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$ цвет менялся от нежно розового до зеленого (Рис. 4).



Рис. 4. Шпинель $Mg(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$ – слева направо $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,7$.

Все образцы состава $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ получились сине-зелёного цвета с различными оттенками (Рис. 5).

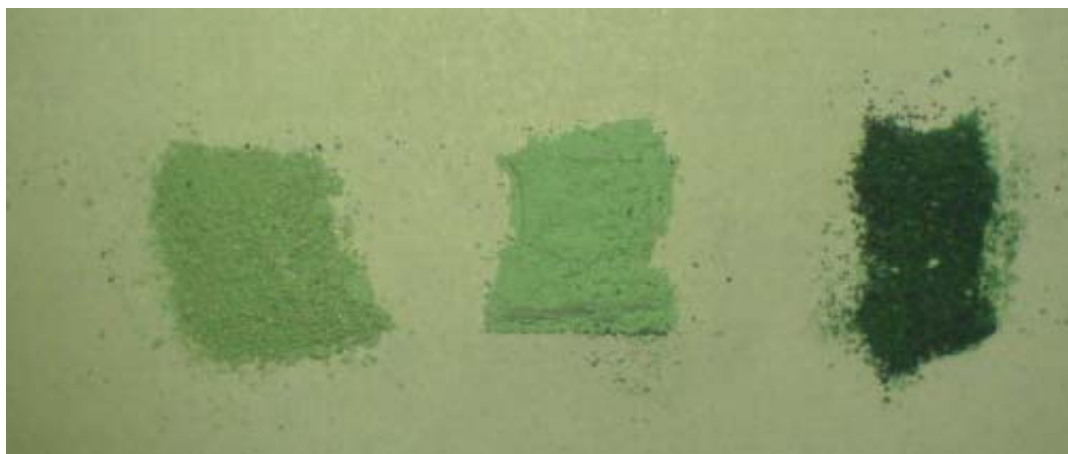


Рис. 5. Шпинель $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ – слева направо $x = 0,1$; $0,3$; $0,7$.

9 образцов были исследованы с помощью рентгенофазового анализа. Из данных РФА (см. рентгенограммы ниже) видно, что:

Образец 1 получился неоднотазный. На рентгенограмме присутствуют пики, принадлежащие Al_2O_3 . Вероятно, алюмоаммонийные квасцы были взяты в избытке.

Образец 2 также получился неоднотазным. На его рентгенограмме присутствуют пики, принадлежащие как MgO , так и Al_2O_3 .

Образец 3 оказался двухфазным, имеется примесь MgNiO_2 .

Образцы 4, 8, 9 однофазные.

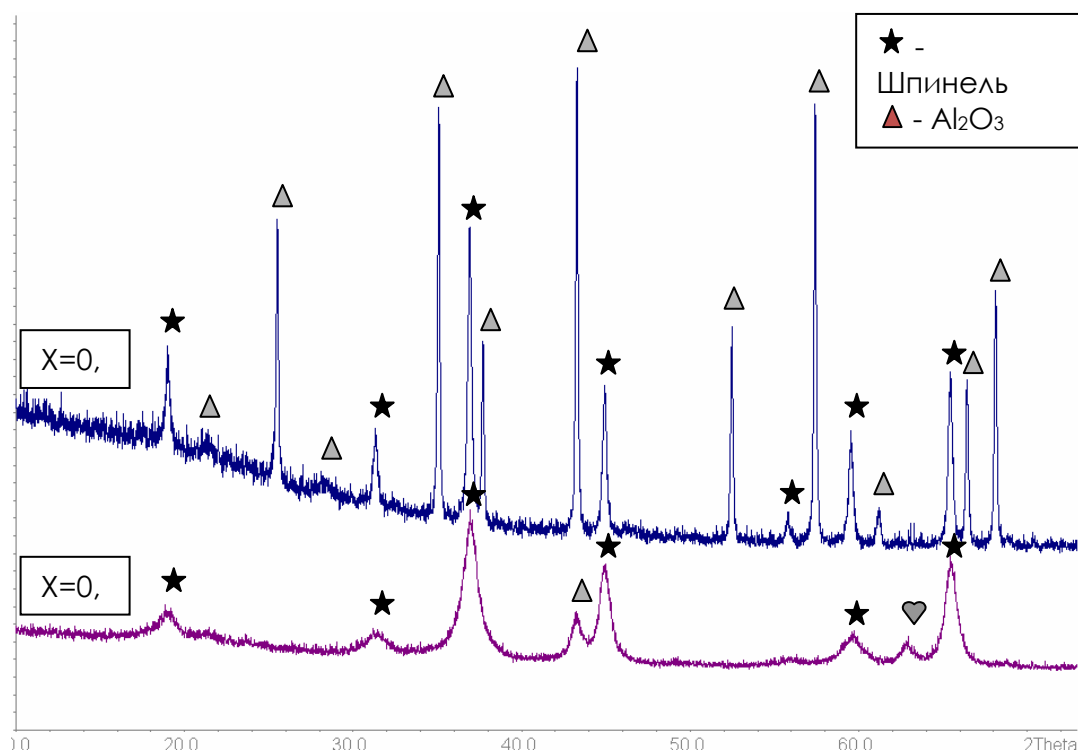
На рентгенограмме образца 5 присутствуют пики Cr_2O_3 .

Пики на рентгенограмме образца 6 мало интенсивные и размытые, что не позволяет точно определить состав и степень гомогенности данной шпинели.

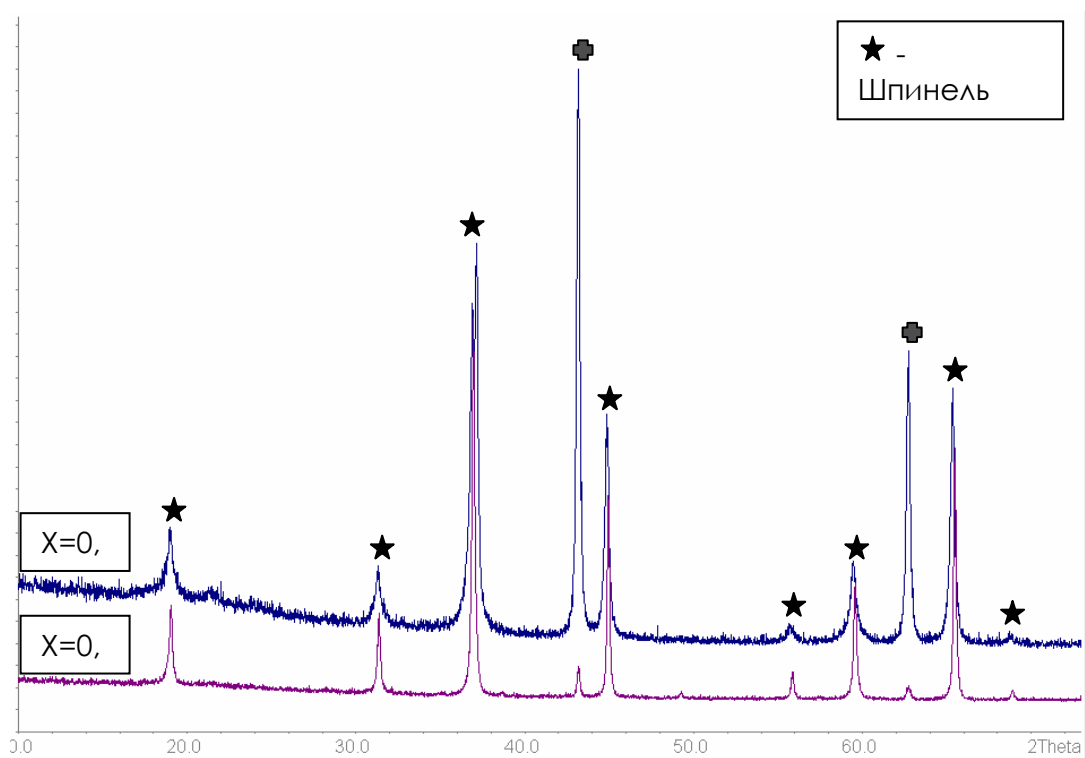
На рентгенограмме образца 7 практически все пики принадлежат Al_2O_3 . Вероятно, алюмоаммонийные квасцы были взяты в большом избытке.

Заметим, что большинство из получившихся однофазными образцов были синтезированы методом гомогенизации сплавлением. Из всех исследованных шпинелей, полученных методом химической гомогенизации,

однофазной оказалась только та, которая была отожжена при температуре 1200°C.

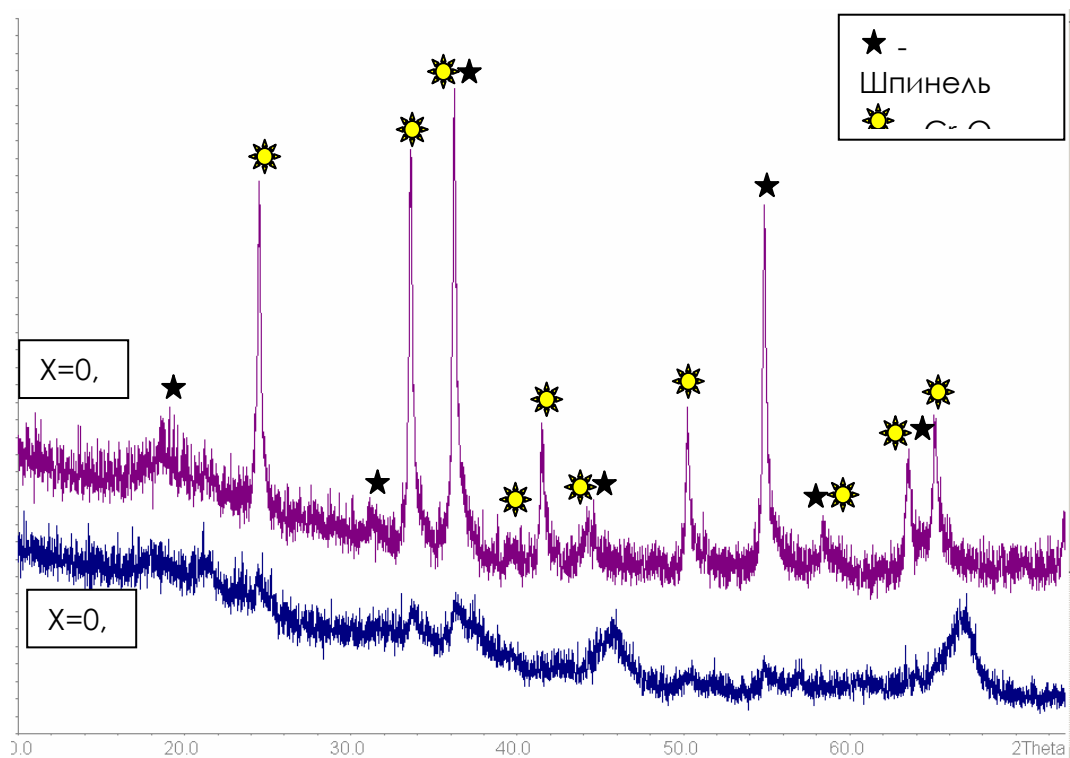


1. $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, полученный методом химической гомогенизации, отжиг при температуре 900°C для $x = 0,1$
2. $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, полученный методом химической гомогенизации, отжиг при температуре 900°C для $x = 0,7$



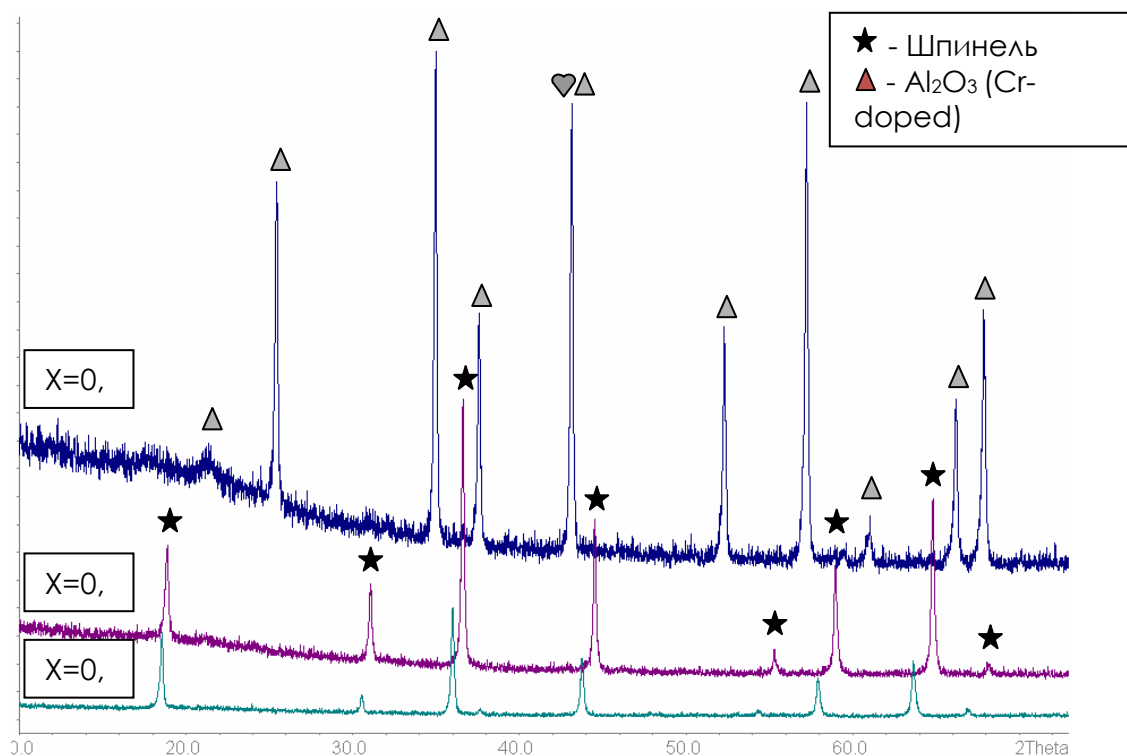
3. $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, полученный методом гомогенизации сплавлением, отжиг при температуре 1200°C для $x = 0,3$

4. $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, полученный методом гомогенизации сплавлением, отжиг при температуре 1200°C для $x = 0,7$



5. $\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$, полученный методом химической гомогенизации, отжиг при температуре 900°C для $x = 0,1$

6. $\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$, полученный методом химической гомогенизации, отжиг при температуре 900°C для $x = 0,7$



7. $\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$, полученный методом химической гомогенизации, отжиг при температуре 1200°C для $x = 0,1$

8. $\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$, полученный методом гомогенизации сплавлением, отжиг при температуре 1200°C для $x = 0,2$

9. $\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$, полученный методом гомогенизации сплавлением, отжиг при температуре 1200°C для $x = 0,7$

Можно отметить, что образцы, полученные методом гомогенизации сплавлением на рентгенограммах имеют хорошо выраженные пики высокой интенсивности с малой полушириной. Для образцов, полученных методом химической гомогенизации, наблюдаются рефлексы с большой полушириной. Это происходит потому, что в первом случае образцы получают хорошо закристаллизованными.

Благодарности

Выражаем благодарность всем преподавателям неорганической химии, а именно Жирову А.И., Гаршеву А.В., Кореневу Ю.М., Зайцеву Д.Д., а также всем сотрудникам практикума, ассистентам и т.д. Отдельное спасибо Напольскому Филиппу и Ефремовой Марии за неоценимую помощь и поддержку. И совсем отдельное спасибо всему нашему первому курсу:

- Чепикову Севе и Курносову Никону за то, что нередко уступали нам горелки и треноги
- Гилю Диме за помощь при эксплуатации воздуходувной горелки и за фотографии наших образцов
- Евстафьеву Ване за гуманитарную помощь в виде целлофановых пакетиков для образцов
- Ирхиной Насте, Бархатову Кириллу, Пыховой Насте, Кушнину Алёше, Визгалову Вите, Дубовой Ксюше, Лебедеву Диме, Дзубану Саше, Гордеевой Орнелле, Соколиковой Маше, Ширяеву Мише, Бородину Коле, Самойловой Наташе, Ермоленко Павлу, Диденко Жене, Сибгатуллину Тимофею, Булдакову Диме, Трошину Алёше и Шуваеву Сергею за то, что они всегда были рядом или, наоборот, рядом не были.

Список использованной 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. Справочник химика/под ред. Б.П.Никольского, т.3 – М.; Издательство химической литературы, 1952.
3. Общая и неорганическая химия/Н.С.Ахметов – М.; Издательство «Высшая школа», 2003.
4. Химия твердого тела/А.Вест – М.; Издательство «Мир», 1988
5. Неорганическая химия/Хьюи Дж. – М.; Издательство «Химия», 1987
6. Практикум по неорганической химии: Учеб. пособие (под ред. В.П. Зломанова). Изд-во МГУ, 1994
7. Справочник по растворимости. М.-Л.: изд-во АН СССР, 1962
8. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Л.: Наука, 1985, вып. 1, ч. 1
9. Справочник химика. М.-Л.: Химия, 1965, т. 1-3