

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М. В. ЛОМОНОСОВА

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

## Отчет по десятинедельному практикуму

**Синтез шпинелей состава:  
 $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgAl}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ .**

Выполнили:

Гордеева Корнелия

Дубова Ксения

Соколикowa Мария

Руководители:

Жиров А.И.

Гаршев А. В.

Москва 2007.

# Оглавление.

---

Введение.....	3
Литературный обзор.....	4
<b><i>Синтез прекурсоров.</i></b> .....	6
Синтез хромоаммонийных квасцов.....	6
Синтез магнийаммониевого шенита.....	7
Синтез кобальтового шенита.....	7
<b><i>Получение шпинелей.</i></b> .....	8
Твердофазный синтез.....	8
Химическая гомогенизация (карбонатное соосаждение).....	8
Обсуждение результатов.....	10
Пожелания и благодарности.....	14
Список использованной литературы.....	15

# Введение.

---

Основные задачи нашей работы заключались в следующем: синтезировать вещества, имеющие структуру шпинелей состава  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgAl}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$  и  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ , исследовать изменение окраски образцов в зависимости от содержания в них хромофора, сравнить два метода получения шпинелей (твердофазный синтез и гидрокарбонатное соосаждение) и выбрать наиболее оптимальный и, конечно, получить основные навыки работы в лаборатории. Для исследования полученных образцов оценивали их цвет и фотографии, полученные под микроскопом.

# Литературный обзор.

Шпинели – это смешанные оксиды состава  $AB_2O_4$  (A – двухзарядный катион, B – трехзарядный). 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

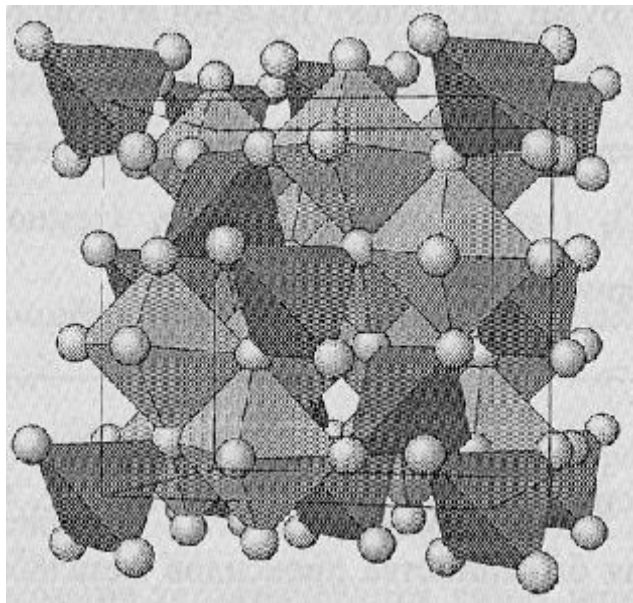


Рисунок 1. Кристаллическая структура шпинели  $MgAl_2O_4$ . Атомы Mg находятся в центрах тетраэдров, Al – в центрах октаэдров из атомов кислорода.

в тетраэдрических позициях на атомы хромофора, то появляется окраска. 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 зеленого цвета,  $Sm^{2+}$ ,  $Nd^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  – красного,  $Yb^{2+}$  и  $Sm^{3+}$  – желтого,  $Mn^{2+}$ ,  $Rh^{3+}$  и  $Er^{3+}$  – розового; ионы  $Co^{2+}$  и  $Cr^{3+}$ , в зависимости от матрицы, могут окрашивать ее в различные цвета. Так, твердый раствор  $CoO$  в  $ZnO$  окрашен в зеленый цвет, а раствор  $CoAl_2O_4$  в  $ZnAl_2O_4$  – в синий; твердый раствор  $Cr_2O_3$  в  $Al_2O_3$ , по мере возрастания концентрации, меняет окраску от красной через грязно-серую к зеленой.

Для описания структуры удобно разделить элементарный куб с ребром  $a$  на восемь октантов с ребрами, равными  $\frac{1}{2}a$ , как показано на рисунке 2. Анионы (ионы кислорода) размещаются одинаково во всех октантах. Каждый октант содержит четыре аниона, которые образуют тетраэдр, как показано на рисунке 3. Ребро гранецентрированного куба, образованного ионами кислорода, равно  $\frac{1}{2}a$ . Октанты в элементарной ячейке, которые имеют только одно общее ребро, в отношении расположения катионов идентичны (см. рисунок 3). На рисунке 4 показано положение ионов в двух смежных октантах; видно, что тетраэдрические узлы в одном из октантов находятся в его центре и в четырех из восьми вершин. В смежном октанте центральное место ионом металла не занято, но половина угловых мест заполнена.

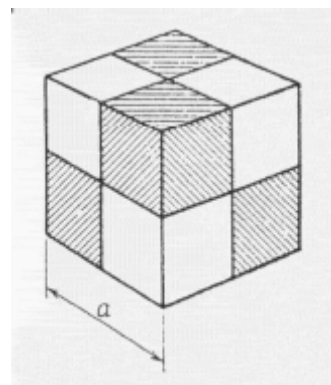


Рисунок 2. Схематическое изображение элементарной ячейки шпинельной структуры.

Четыре иона металла располагаются на четырех пространственных диагоналях в положениях, аналогичных, но противоположных (относительно центра куба) положениям ионов кислорода, то есть на расстояниях, равных одной четверти длины диагонали от вершины куба. Поэтому кислород и «октаэдрические» ионы металла в этом октанте образуют куб с ребром  $\frac{1}{2}a$ .

Окружение иона, находящегося в тетраэдрическом узле, другими ионами имеет строго кубическую симметрию. Этого нельзя сказать об окружении иона в

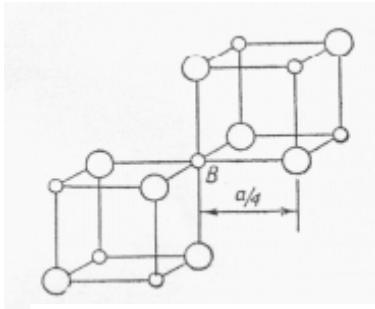


Рисунок 3. Ближайшее окружение катиона, находящегося в октаэдрическом узле шпинельной структуры. Большие кружки - ионы кислорода, малые кружки - ионы металла в октаэдрических узлах.

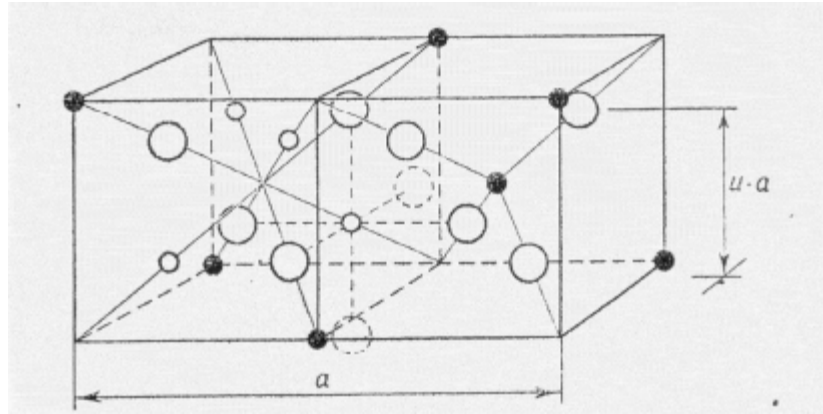
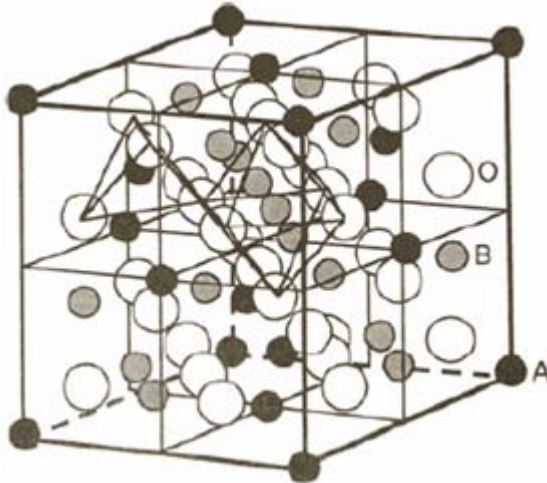


Рисунок 4. Два октанта шпинельной структуры. Большими светлыми кружками обозначены ионы кислорода, малыми светлыми и черными ионы металла в октаэдрических и тетраэдрических узлах соответственно.

октаэдрическом узле. Окружение «октаэдрических» ионов в идеальной решетке имеет кубическую симметрию в отношении ионов кислорода и не имеет такой симметрии в отношении ближайших ионов металла, что демонстрирует рисунок 4.



Структура шпинели была впервые изучена Брэггом и Нишикава. Относительно большие ионы кислорода образуют гранецентрированную кубическую решетку. В такой плотно упакованной структуре имеются 2 вида пустот: тетраэдрические и октаэдрические. На каждые 32 атома O приходится 32 октаэдрические и 64 тетраэдрические пустоты.

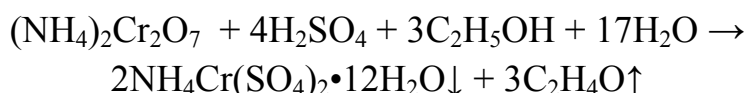
# Экспериментальная часть.

---

## *Синтез прекурсоров.*

### Синтез хромоаммонийных квасцов.

Хромоаммонийные квасцы были получены по окислительно-восстановительной реакции:

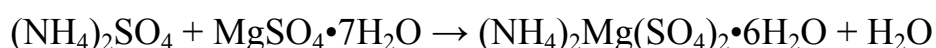


Сначала мы приготовили 16 мл 40% раствора серной кислоты (серную кислоту для синтеза хромоаммонийных квасцов лучше взять в 20% избытке) в дистиллированной воде (осторожно приливали к воде тонкой струей серную кислоту при постоянном помешивании). В полученный теплый раствор присыпали небольшими порциями 12.6 г. предварительно растертого в фарфоровой ступке дихромата аммония, постоянно помешивая стеклянной палочкой до растворения порошка, а затем полученный раствор (под тягой) поставили в баню с холодной водой и по каплям прилили 8.625 мл этилового спирта, тоже постоянно помешивая. Раствор разогревался, так как реакция экзотермичная. Охлаждающую смесь меняли по мере нагревания, то есть следили, чтобы температура раствора не превышала 40°C, так как при более высоких температурах образуются ионы сложного состава, например,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)]^+$  зеленого цвета. Поскольку кристаллическая структура квасцов содержит фиолетовые октаэдрические ионы  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , очевидно, что из зеленых растворов кристаллы квасцов выпадать не будут. Раствор принял сизо-фиолетовый цвет. Постепенно стал выпадать осадок схожего с раствором цвета. При этом наблюдалось выделение бесцветного газа с резким раздражающим запахом (уксусного альдегида), поэтому процесс проводился под тягой. В концентрированных растворах на сильном холоду часть уксусного альдегида может окислиться до уксусной кислоты, которая удаляется из сферы реакции в виде паров. Выпавший кристаллогидрат отфильтровали с помощью водоструйного насоса, промывали маточным раствором и дистиллированной водой. Препарат был высушен в течение нескольких суток в чашке Петри. Его масса составила 34.22 г. Выход составил 71.6%.

### Синтез магнийаммониевого шенита.

Сначала приготовили насыщенный раствор семиводного сульфата магния: при комнатной температуре растворили в 13,8мл дистиллированной воды 14,76 г перетертой соли и постоянно помешивали стеклянной палочкой до полного растворения. Раствор стал белесого цвета. Затем получили насыщенный раствор сульфата аммония, растворив 7,92 г этого вещества в 11,3 мл дистиллированной воды. Полученный раствор был прозрачным. Насыщенные растворы смешивали в стеклянном стакане. При этом температура составляла около 80°C. Затем поставили в баню с холодной водой. В процессе охлаждения наблюдалось выпадение белых кристаллов. После завершения процесса кристаллизации из раствора, осадок отфильтровали на пористом стеклянном фильтре.

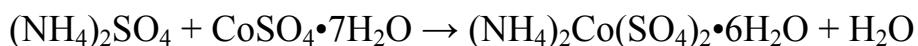
Соответствующее уравнение реакции:



### Синтез кобальтового шенита.

Порядок получения кобальтаммонийных шенитов аналогичен получению магнийаммонийных шенитов. Сначала были приготовлены насыщенные водные растворы сульфата аммония прозрачного цвета (растворили 5,28 г соли в 12,8 мл дистиллированной воды) и семиводного сульфата кобальта темно-вишневого цвета (растворили 11,24 г соли в 24,16 мл дистиллированной воды) Полученные растворы смешали в стеклянном стакане при температуре 70 – 80°C. Полученную смесь охлаждали на водяной бане. По мере охлаждения наблюдалось выпадение розовых кристаллов. После завершения процесса кристаллизации, осадок отфильтровали на пористом стеклянном фильтре.

Соответствующее уравнение реакции:





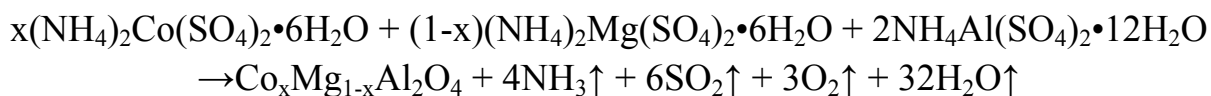
## Получение шпинелей.

В ходе десятидневного практикума для получения шпинелей были использованы два метода: твердофазный синтез и карбонатное соосаждение.

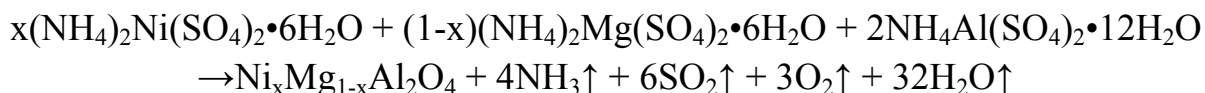
### Твердофазный синтез.

Методом твердофазного синтеза были получены 10 образцов:  $Co_{0,2}Mg_{0,8}Al_2O_4$ ,  $Co_{0,6}Mg_{0,4}Al_2O_4$ ,  $CoAl_2O_4$ ,  $Ni_{0,1}Mg_{0,9}Al_2O_4$ ,  $Ni_{0,3}Mg_{0,7}Al_2O_4$ ,  $Ni_{0,9}Mg_{0,1}Al_2O_4$ ,  $MgCr_{0,4}Al_{1,6}O_4$ ,  $MgCr_{0,8}Al_{1,2}O_4$  и  $MgCr_{1,6}Al_{0,4}O_4$ .

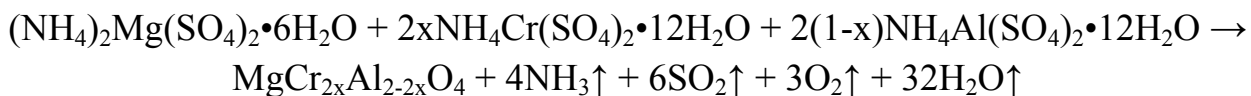
- Синтез кобальтовых шпинелей  $Co_xMg_{1-x}Al_2O_4$  ( $x = 0,2; 0,6; 1$ ):



- Синтез никелевых шпинелей  $Ni_xMg_{1-x}Al_2O_4$  ( $x = 0,1; 0,3; 0,9$ ):



- Синтез шпинелей типа  $MgCr_{2x}Al_{2-2x}O_4$  ( $x = 0,2; 0,4; 0,8$ ):



Для получения шпинелей методом твердофазного спекания, взвешивали необходимые массы прекурсоров, тщательно перетирали смесь в ступке (в течение 3-5 минут) 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, затем на воздуходувной горелке (в алундовом тигле) до прекращения выделения газов. После смесь отжигали в печи при  $900^\circ C$  ( $1200^\circ C$ ). Преимущества этого способа перед карбонатным соосаждением (см. ниже) заключаются в том, что не требуется промывать осадок (с целью удаления сульфатов), фильтровать и сушить вещество.

### Химическая гомогенизация (карбонатное соосаждение).

Методом химической гомогенизации получено 13 образцов шпинелей:

$Co_{0,4}Mg_{0,6}Al_2O_4$ ,  $Co_{0,6}Mg_{0,4}Al_2O_4$ ,  $Co_{0,8}Mg_{0,2}Al_2O_4$ ,  $Ni_{0,1}Mg_{0,9}Al_2O_4$ ,  $Ni_{0,3}Mg_{0,7}Al_2O_4$ ,  $Ni_{0,5}Mg_{0,5}Al_2O_4$ ,  $Ni_{0,9}Mg_{0,1}Al_2O_4$ ,  $MgCr_{0,4}Al_{1,6}O_4$ ,  $MgCr_{0,6}Al_{1,4}O_4$ ,  $MgCrAlO_4$ .



Гидрокарбонатное соосаждение является одним из типов химической гомогенизации. Этот метод основан на осаждении малорастворимых соединений металлов Mg, Al, Cr, Ni и Co (в данном случае гидроксидов и карбонатов) и последующей фильтрации, просушивании и прокаливании осадка. Осаждение проводилось карбонатом натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , который брался 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, Ni и Al – в виде гидроксидов:

- $\text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow$
- $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow$
- $\text{Co}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2\downarrow$
- $\text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2\downarrow$

Выпадающий осадок промывается 5-6 раз до избавления от ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ . Перед промыванием берётся проба раствора над осадком для реакции с раствором  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ .

Вследствие реакции  $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4$  появляется помутнение.

При каждом последующем промывании наблюдается ослабление помутнения. Необходимо добиться полного исчезновения реакции с ионами  $\text{Ba}^{2+}$ . Затем осадок фильтруется, высушивается в сушильном шкафу, перетирается и отжигается в печи.

При этом происходят реакции:

- $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$
- $\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CoO} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NiO} + \text{H}_2\text{O}$

Спекание оксидов металлов в печи приводит к получению шпинелей:

- $\text{MgO} + x\text{Cr}_2\text{O}_3 + (1-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgAl}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$
- $\text{Al}_2\text{O}_3 + x\text{CoO} + (1-x)\text{MgO} \rightarrow \text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$
- $\text{Al}_2\text{O}_3 + x\text{NiO} + (1-x)\text{MgO} \rightarrow \text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$

Преимущества этого способа заключаются в том, что в ходе работы не требуется высокая температура, смесь получается более гомогенной, чем при твердофазном синтезе. Недостатки способа состоят в том, что необходимо заранее продуманно распланировать время, так как требуется немало времени для кипячения большого объема воды для промывания осадка.

# Обсуждение результатов.

В ходе десятидневного практикума нами были получены 23 образца шпинелей  $MgCr_{2x}Al_{2-2x}O_4$ ,  $Ni_xMg_{1-x}Al_2O_4$  и  $Co_xMg_{1-x}Al_2O_4$ , из них 13 образцов были получены путем химической гомогенизации, а 10 – методом твердофазного синтеза.

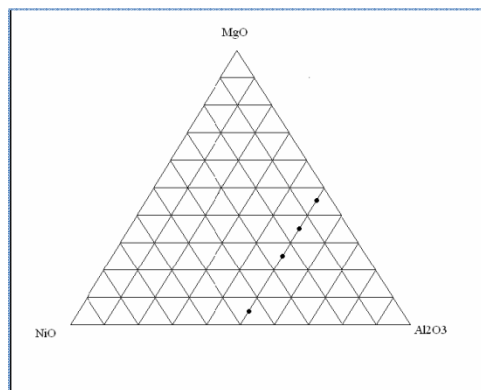


Рисунок 5. Изобарно-изотермическое сечение фазовой диаграммы системы MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – NiO.

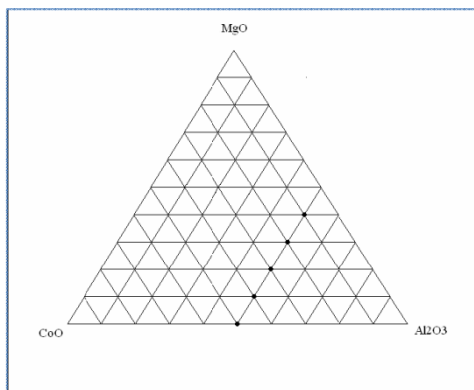


Рисунок 6. Изобарно-изотермическое сечение фазовой диаграммы системы MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CoO.

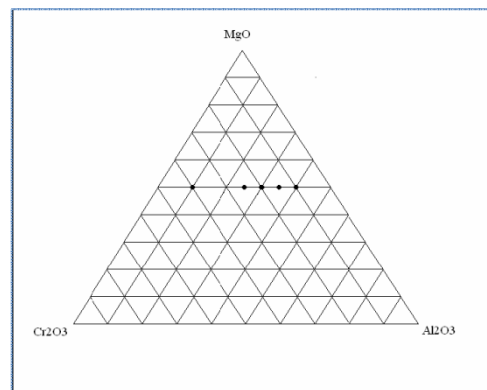


Рисунок 7. Изобарно-изотермическое сечение фазовой диаграммы системы MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## Окраска полученных образцов.

Таблица 1. Окраска шпинелей  $Mg_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ .

$Ni_{0.1}Mg_{0.9}Al_2O_4$	Мех. 900 <sup>0</sup> С	
$Ni_{0.1}Mg_{0.9}Al_2O_4$	Хим. 900 <sup>0</sup> С	
$Ni_{0.3}Mg_{0.7}Al_2O_4$	Мех. 900 <sup>0</sup> С	
$Ni_{0.3}Mg_{0.7}Al_2O_4$	Хим. 900 <sup>0</sup> С	
$Ni_{0.5}Mg_{0.5}Al_2O_4$	Хим. 900 <sup>0</sup> С	
$Ni_{0.9}Mg_{0.1}Al_2O_4$	Хим. 900 <sup>0</sup> С	

Таблица 2. Окраска шпинелей  $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$

Образцы	Способ получения	Печь, 900°C	Печь, 1200°C
$Co_{0,2}Mg_{0,8}Al_2O_4$	Мех.		-
$Co_{0,4}Mg_{0,6}Al_2O_4$	Хим.		-
$Co_{0,6}Mg_{0,4}Al_2O_4$	Мех.		-
$Co_{0,6}Mg_{0,4}Al_2O_4$	Хим.		-
$Co_{0,8}Mg_{0,2}Al_2O_4$	Хим.		-
$CoAl_2O_4$	Мех		

Таблица 3. Окраска шпинелей  $MgAl_{2-2x}Cr_{2x}O_4$

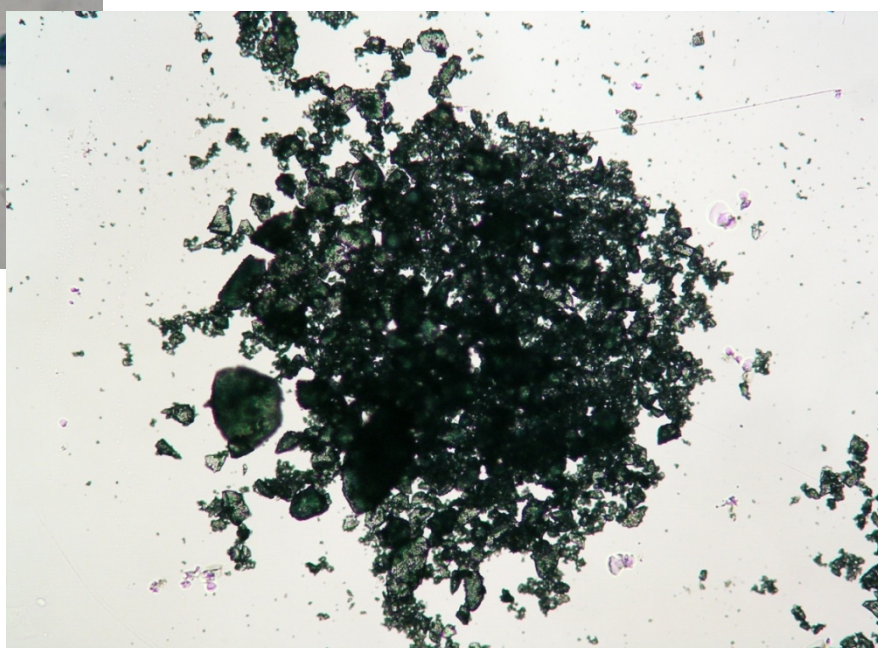
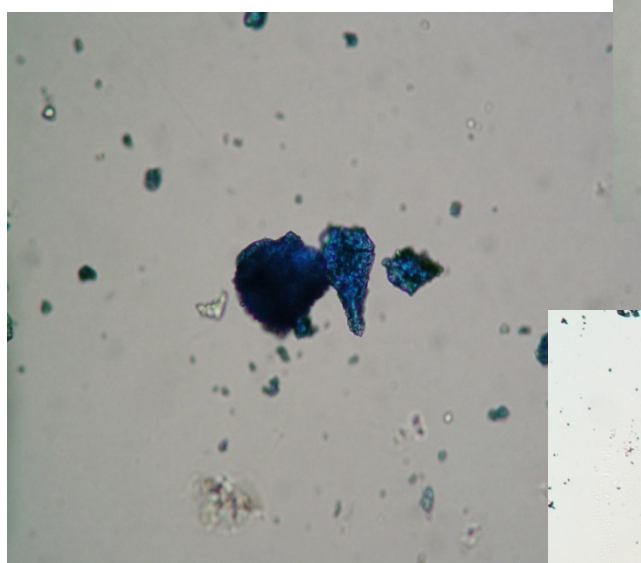
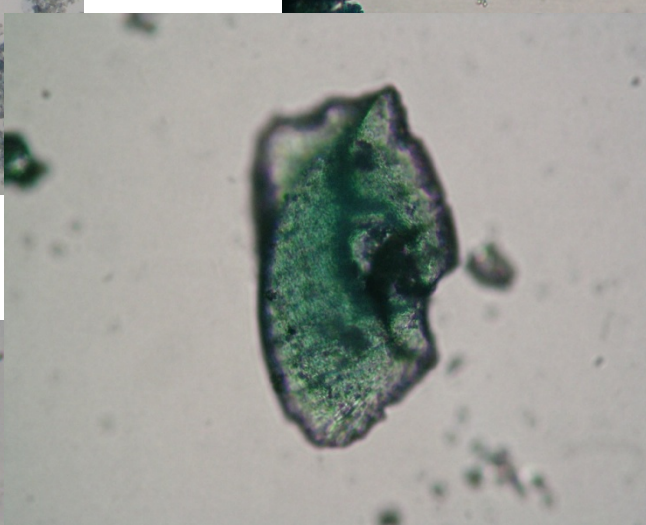
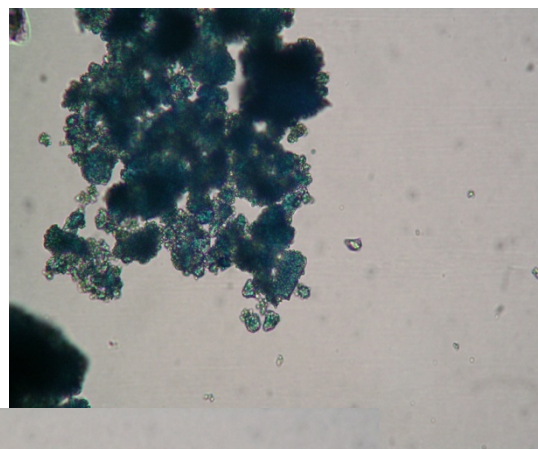
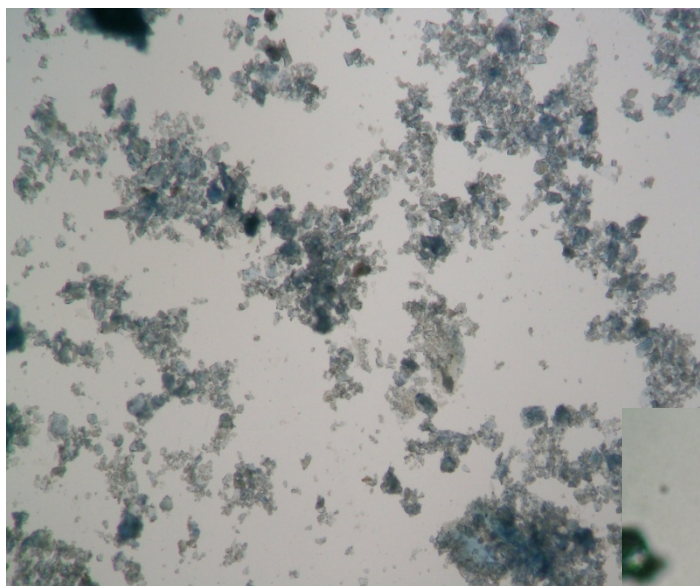
Образцы	Способ получения	Печь, 900°C	Печь, 1200°C
$MgCr_{0,4}Al_{1,6}O_4$	Мех.		
$MgCr_{0,8}Al_{1,2}O_4$	Мех.		
$MgCr_{1,6}Al_{0,4}O_4$	Мех.		
$MgCr_{0,4}Al_{1,6}O_4$	Хим.		
$MgCr_{0,6}Al_{1,4}O_4$	Хим.		
$MgCrAlO_4$	Хим.		

## *Основные выводы.*

1. Системы  $\text{MgO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO} - \text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  образуют непрерывные ряды твердых растворов в то время, как  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ограничено растворимы друг в друге и образуют твердые растворы лишь до определенных пределов. Этим объясняется тот факт, что с увеличением мольной концентрации хромофора в шпинелях типа  $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  и  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  интенсивность окраски образцов равномерно увеличивается, а окраска шпинелей  $\text{MgCr}_{2x}\text{Al}_{2-2x}\text{O}_4$  с увеличением содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  меняется от нежно-розового через грязно-серый до изумрудно-зеленого. Предельная растворимость  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет порядка 60%, а  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 80%.

2. При получении шпинелей методом карбонатного соосаждения, образцы получаются более однородными, степень замещения гораздо выше, и, как результат, окраска соединений, полученных методом химической гомогенизации, ярче окраски шпинелей, полученных методом твердофазного синтеза.

*Фотографии наших образцов под микроскопом.*



# Пожелания и благодарности.

---

## *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 проведении твердофазного синтеза шпинелей, иначе понадобится много времени для прокаливания образцов на воздуходувной горелке.
4. Установите предел растворимости  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## *Благодарности.*

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

Также выражаем огромную благодарность Дмитрию Лебедеву и Александру Дзубану за то, что поделились с нами никелевым шенитом.

## Список использованной литературы.

---

1. Практикум по неорганической химии (под руководством Третьякова Ю. Д.). Издательский центр «Академия», 2004.
2. Справочник химика. Т.3. М.: Химия, 1965.
3. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия, Т.2. М.: Мир, Москва, 1969.
4. Д. О. Чаркин, А. И. Баранов, П. С. Бердоносков. Методическая разработка к практикуму «Начала химического эксперимента». Москва. 2006.