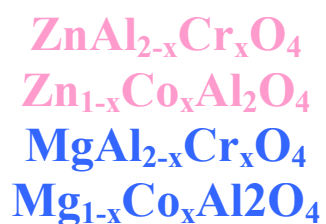


Московский государственный университет имени
М.В.Ломоносова

Факультет наук о материалах

ОТЧЁТ ПО ДЕСЯТИНЕДЕЛЬНОМУ
ПРАКТИКУМУ
СИНТЕЗ ШПИНЕЛЕЙ СОСТАВА



Выполняли студенты 1-го курса:

Акинфиев В.

Сачкова Т.

Руководители:

Гаршев А.В.

Москва
2008

Оглавление.

Введение.....	2
Цели работы.....	2
Литературный обзор.....	3
Шпинели	3
Важные свойства промежуточных продуктов.....	3
Синтез прекурсоров.....	4
Получение шпинелей спеканием гидроксидов.	5
Получение шпинелей спеканием шенитов и квасцов.....	5
Данные РФА.....	6
Полученные образцы.	11
Выводы.	11
Список использованной литературы.....	11
Благодарности.....	11

Введение.

Нашей основной задачей было получение основных практических навыков работы в лаборатории, достижение поставленных целей. Проанализировав опыт предыдущих первых курсов, мы решили синтезировать образцы шпинелей состава $MgAl_2O_4$ и $ZnAl_2O_4$ с замещением в тетраэдрических позициях кобальтом, а также в октаэдрических позициях хромом для исследования и сравнения твёрдых растворов на основе оксидов алюминия и цинка и алюминия и магния. Насколько нам известно, исследования подобного рода ранее систематически не проводились.

Цели работы.

Цель данной работы состояла в выявлении различий (и их обоснования) между цинкаллюминиевыми и магнийаллюминиевыми шпинелями. Структура данных шпинелей малоотличима, поэтому есть смысл проводить исследования в области процесса их образования, вводя в тетраэдрические и октаэдрические позиции различные заместители, чтобы иметь возможность не только делать выводы на основе анализа различных полученных продуктов, но и для того, чтобы наблюдать различия «в динамике».

Литературный обзор.

Шпинели.

Шпинели – это смешанные оксиды состава AB_2O_4 (А, В – 2+ и 3+ металлы соответственно). Плотность самородной шпинели от 3,57 и до 3,72 г/см³. Название «шпинель» для данного класса соединений произошло от минерала $MgAl_2O_4$ (благородная шпинель). В шпинели трёхзарядные катионы металлов занимают октаэдрические пустоты, двухзарядные – тетраэдрические, окружённые шестью и, соответственно, четырьмя ионами кислорода. Элементарная ячейка шпинели имеет форму куба, где на каждые 32 атома кислорода приходится 32 октаэдрические и 64 тетраэдрические пустоты, но в пространственной группе шпинели существуют эквивалентные позиции только для 8 атомов с тетраэдрической и 16 атомов с октаэдрической координацией (см. рис.1). Существует также «обращённая» шпинель, в её структуре восемь тетраэдрических позиций заняты не атомами А, а половиной атомов В; остальная половина атомов В вместе с атомами А статистически размещена по октаэдрическим позициям $B(AB)O_4$.

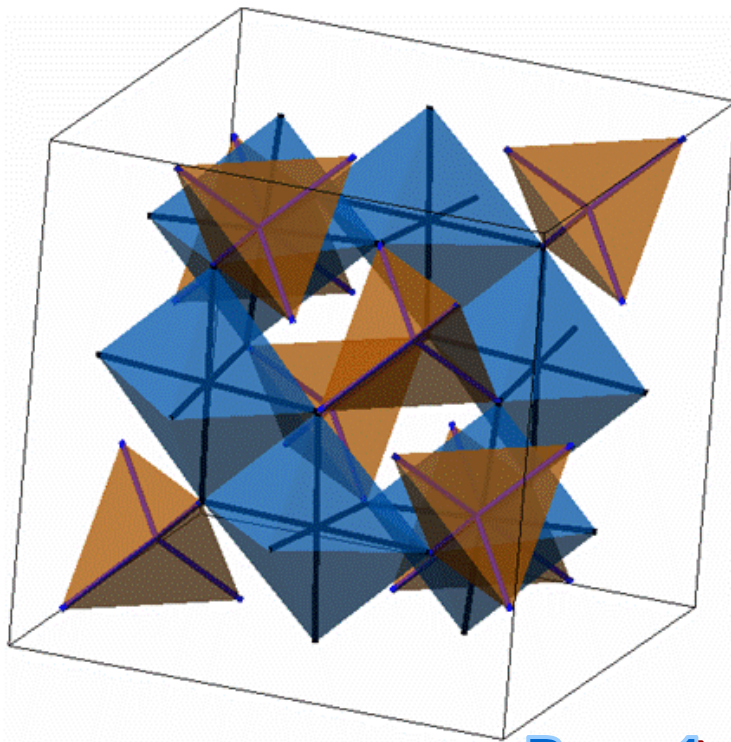


Рис. 1

Многие шпинели являются полудрагоценными или драгоценными камнями в самородном виде (хромзамещённая благородная шпинель – «кубический рубин»). Также шпинели используются как термостойкие краски ($CoAl_2O_4$ – тенова синь).

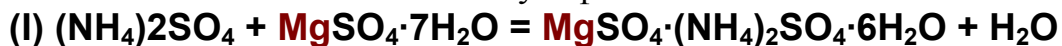
Важные свойства промежуточных продуктов.

ZnO , белый порошок, желтеет при нагревании, незначительно возгоняется при высоких температурах, что следует учитывать при многократных высокотемпературных обжигах. $T_{\text{возг.}} = 1950^\circ\text{C}$, $\rho = 5,6 \text{ г/см}^3$

CoO , монооксид кобальта, чёрный порошок, в него переходят другие оксиды кобальта при $T > 900^\circ\text{C}$. Достаточно токсичен (токсическая доза для человека – 500 мг), в отличие от других твёрдых веществ, используемых в синтезе без использования хрома (VII).

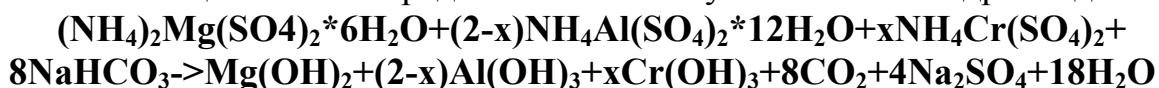
Синтез прекурсоров.

Практически все прекурсоры, необходимые для синтеза, были в наличии, но, так как основная задача десятидневного практикума – освоение навыков работы в лаборатории, нами были синтезированы цинкаммониевый и магнийаммониевый шениты перекристаллизацией раствора сульфатов цинка и магния соответственно и сульфата аммония:



Было взято по 0,1 моль $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и растворено в 100 г воды при 90°C . После охлаждения выпало 19,5 г осадка. Т.к. термодинамически образование шенита выгодно, можно предположить, что выпавший осадок практически весь состоит из $\text{MgSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Выход составил 54%.

Нашей группой было испытано два способа гомогенизации смеси прекурсоров: механический и химический. Фактически, химическую гомогенизацию можно представить как получение смеси гидроксидов:



Полученный раствор был многократно промыт, отфильтрован и высушен. Таким образом были получены смеси гидроксидов для хромзамещённых шпинелей с $x=0,4; 0,8; 1,2$ для $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ и $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$.

Получение шпинелей спеканием гидроксидов.

Получившиеся после сушки смеси гидроксидов мы прокаливали в фарфоровых тиглях сначала на горелке бунзена, потом (не во всех случаях) на воздушной. После этого получившиеся смеси были пересыпаны в оловянные тигли и поставлены на прокаливание сначала при 900°C (не во всех случаях), а затем при 1200°C .

ZnO имеет грязно-жёлтый цвет при высоких температурах, поэтому при прокаливании смеси, содержащей оксид цинка, наблюдалось временное пожелтение смеси.

Часть составов частично образовывало твёрдый раствор ещё при прокаливании на горелке бунзена, что становится заметным по изменению окраски смеси из зелёного (из-за наличия Cr_2O_3) в розовый.

Недостатки данного способа заключаются в том, что он требует больших усилий по сравнению со спеканием шенитов и квасцов: необходимо тщательнейшим образом промывать смесь гидроксидов, чтобы избавиться от ионов Na^+ , т.к. натрий остаётся в смеси при прокаливании. Преимущество данного способа в том, что, в связи с тем, что степень гомогенизации значительно выше, чем в случае с механической гомогенизацией, качество полученного твёрдого раствора также выше.

Получение шпинелей спеканием шенитов и квасцов.

После тщательного перетирания в ступке смесей шенитов и квасцов, мольное соотношение которых соответствует мольному соотношению оксидов металлов, из которых образуется твёрдый раствор требуемого состава, смеси были тщательно прокалены в фарфоровых тиглях последовательно на горелках бунзена и воздушной. Сначала выделялась кристаллизационная вода. За счёт частичного растворения в ней, степень гомогенизации повышалась. Потом начиналось выделение аммиака и сернистого газа из-за термического разложения смеси.

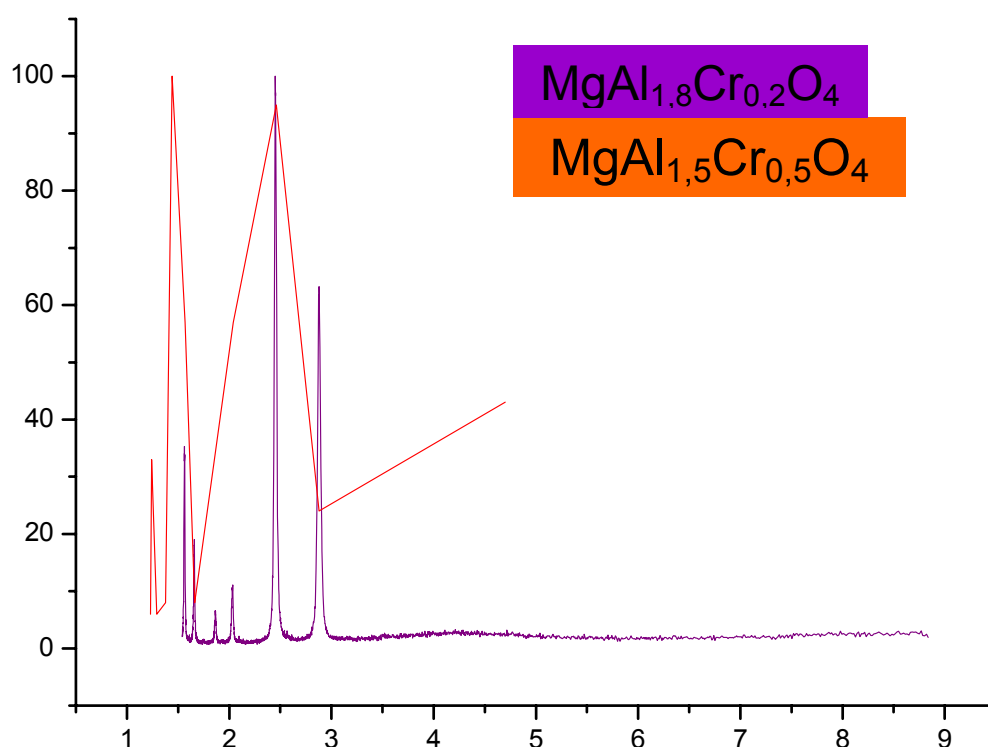
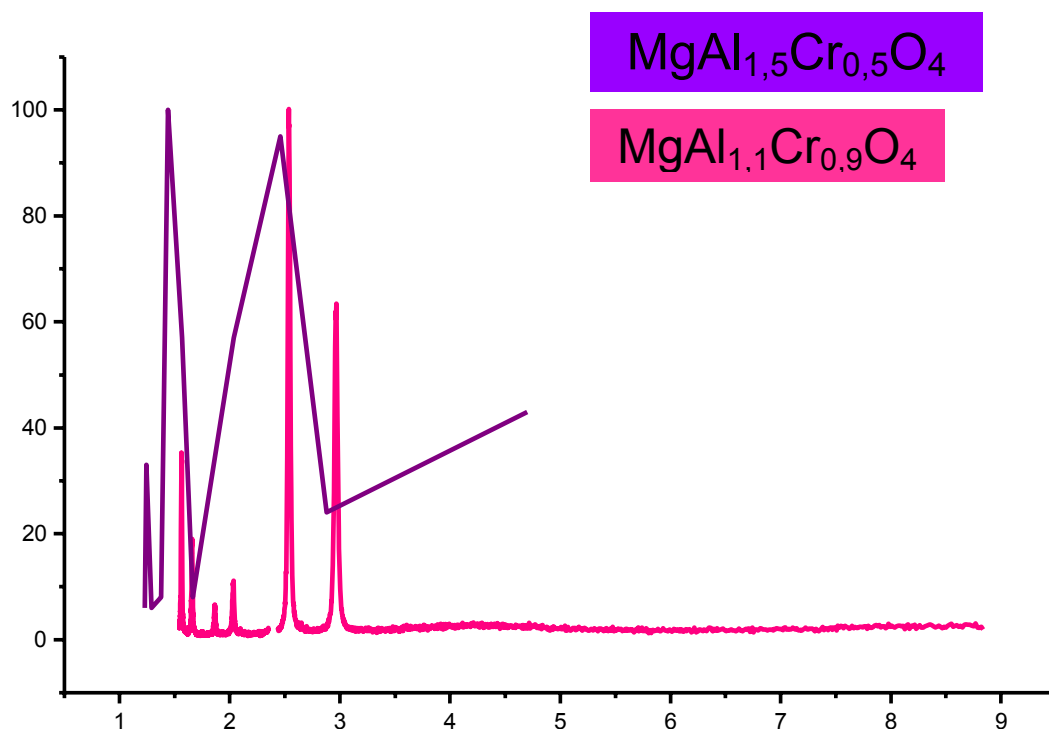
Часть составов частично образовывало твёрдый раствор ещё при прокаливании на воздушной горелке, что становится заметным по изменению окраски смеси из зелёного (из-за наличия Cr_2O_3) в розовый. При прокаливании смеси, содержащей кобальтаммониевый шенит, образование твёрдого раствора наблюдалось ещё при прокаливании на горелке бунзена, что было заметно по изменению цвета из розового (CoO) в синий (твёрдый раствор кобальтзамещённой шпинели).

После прокаливания смеси была пересыпана в оловянные тигли и поставлена на прокаливание сначала при 900°C (не во всех случаях), а затем при 1200°C .

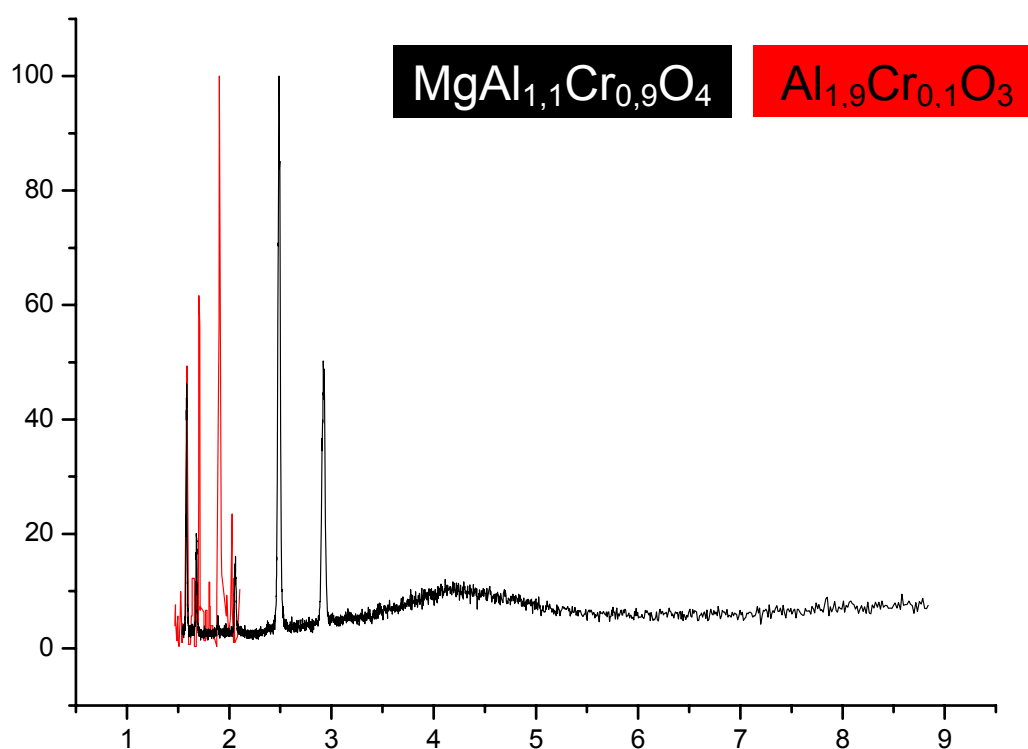
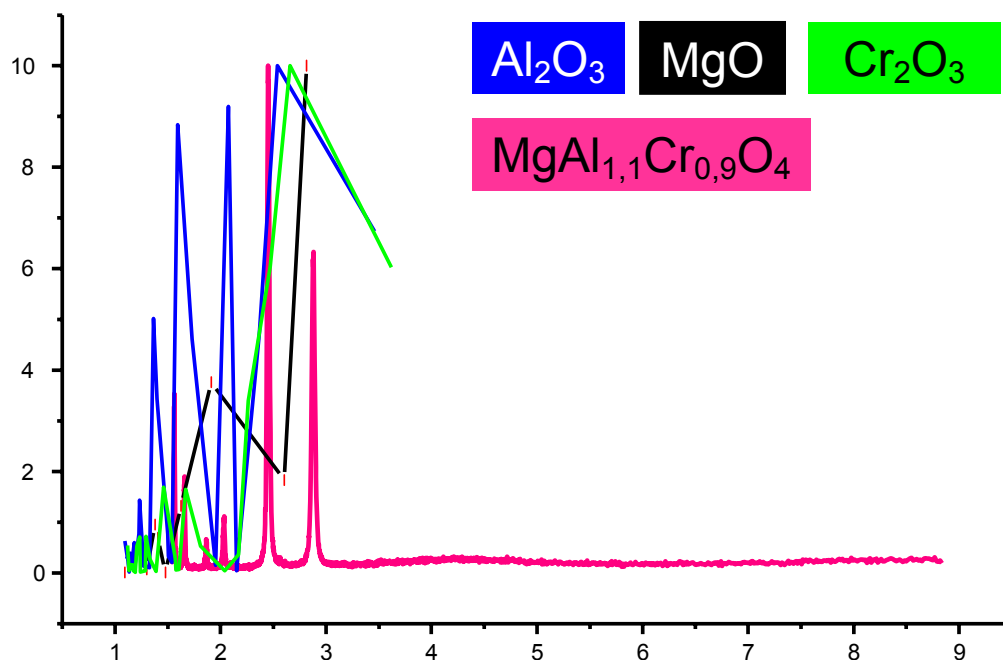
Недостаток данного способа состоит в низкой степени гомогенизации, в необходимости тщательного прокаливания для избавления от соединений серы в смеси. Преимущество данного способа состоит в скорости получения продукта.

Данные РФА.

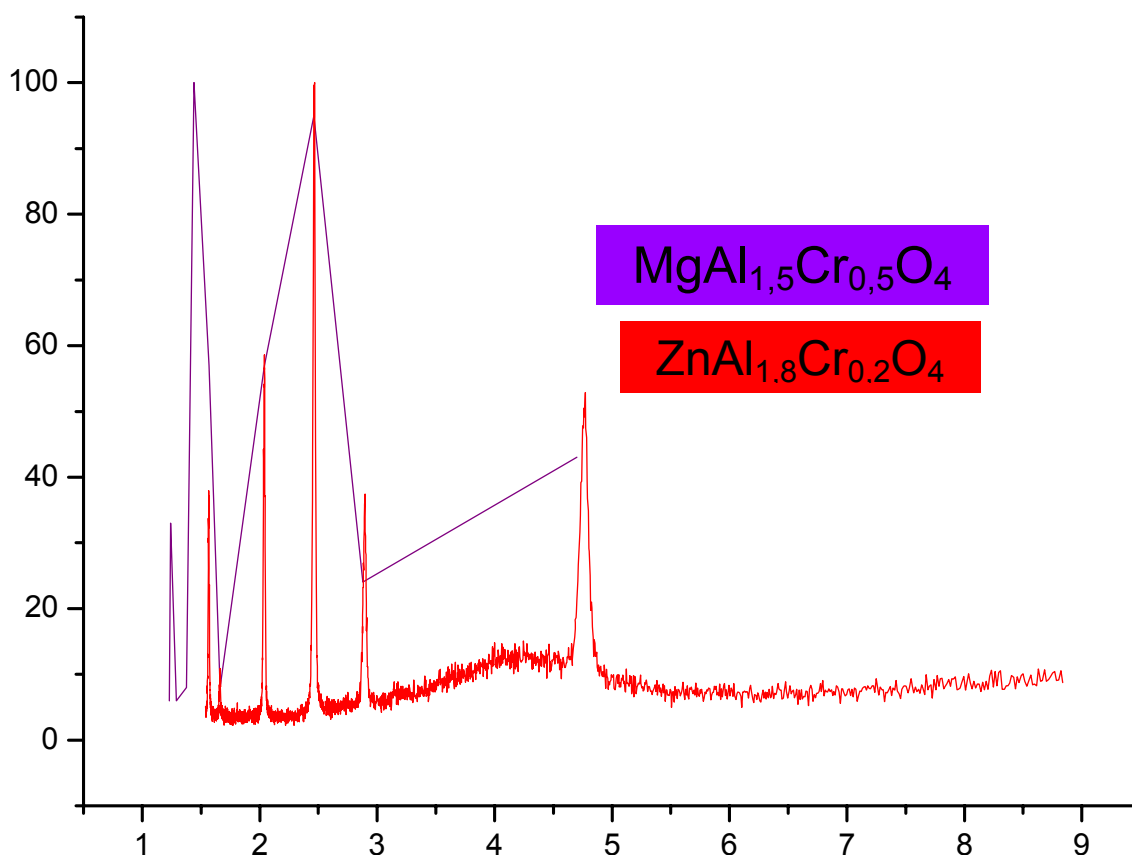
Так как при введении в тетраэдрические (октаэдрические) позиции катиона металла структура шпинели меняется незначительно, для определения структуры полученного вещества можно использовать шаблонные рентгенограммы сходных по структуре шпинелей. На рентгенограмме благородных шпинелей с замещением по хрому отчётливо видно отсутствие последнего пика, отвечающего составу шпинели. Остальные пики, казалось бы, соответствующие составу шпинели, отвечают индивидуальным оксидам, а розовый цвет, по-видимому, принадлежит смешанному оксиду хрома-алюминия(рубина).



Следует отметить, что все пики полученных образцов можно приписать индивидуальным оксидам, пики рубина также совпадают с частью пиков образцов хромзамещённых благородных шпинелей.

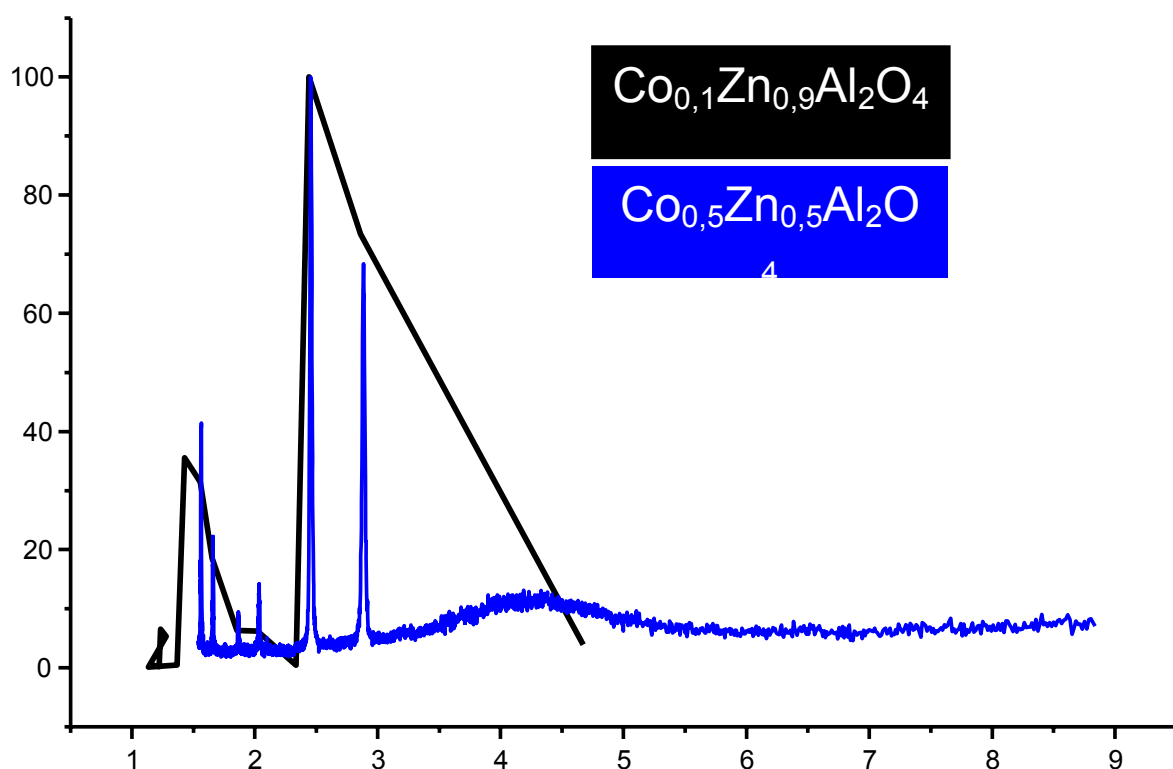
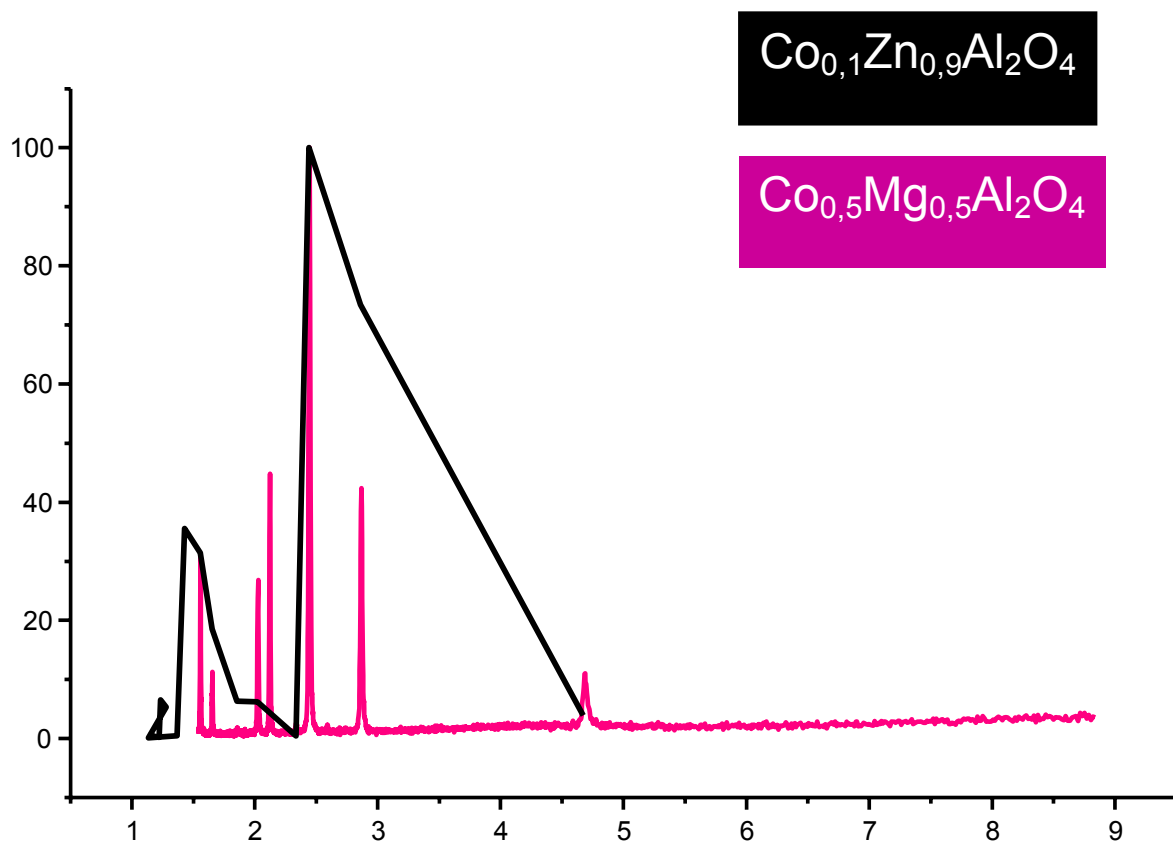


Следует обратить внимание на то, что в случае хромзамещённой цинковой шпинели, на рентгенограмме образца чётко выделяются все пики шаблона шпинели. Несомненно, в образце присутствуют незначительные примеси индивидуальных и смешанных оксидов, но их количество незначительно.

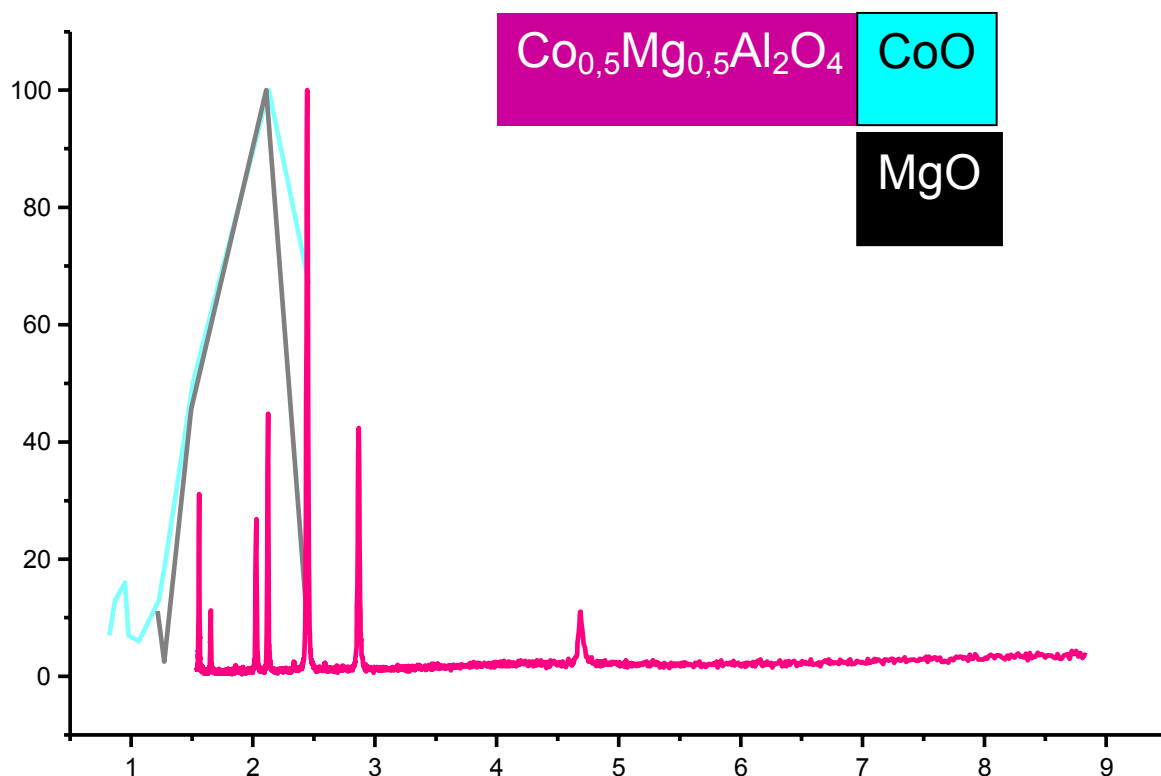


Был получен образец рубина с 5% замещением по хрому, при этом насыщенность его цвета была гораздо выше, чем цинковая шпинель с 20% замещением. Учитывая высокую насыщенность цвета образца составов, соответствующих хромзамещённым благородным шпинелям, вывод о наличии большого количества рубина очевиден. Остальные образцы с введением хрома до 45% имеют аналогичный состав, образцы с большим содержанием хрома образуют либо смесь оксидов, либо хромовую шпинель с замещением алюминия (серые и зелёные цвета). Для цинксодержащих шпинелей не удалось получить образец с замещением хромом выше 40%. Образцы, полученные через соосаждение гидроксидов, не всегда соответствуют стехиометрии, в связи с чем они практически не анализировались (затруднительно предсказание свойств и состава образца).

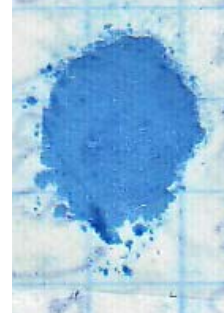
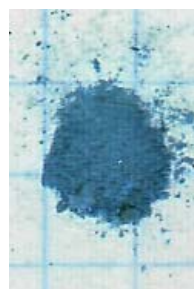
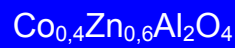
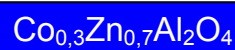
При введении кобальта в тетраэдрические позиции магниевой и цинковой благородных шпинелей, образцы с магнием оказались сине-чёрными, в отличие от синих (разного оттенка синего) образцов с цинком. По данным РФА образцы практически идентичны.



Причина подобного несоответствия заключается в том, что пики оксида кобальта, очевидно, являющегося источником чёрной окраски образцов с магнием, совпадают с пиками шпинели.

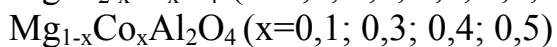
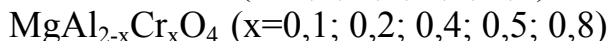
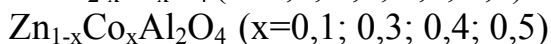
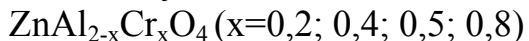


Остальные соединения с замещением кобальтом цинка и магния в шпинелях имеют аналогичные свойства, цвет варьируется от нежно-голубого до ярко-синего (в случае замещения цинка) или до чёрного (при попытке замещения магния).



Полученные образцы.

Были получены шпинели состава:



В них замещение произошло частично или полностью.

Также был получен рубин ($\text{Al}_{1,90}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$) для визуального сравнения с хром-замещёнными шпинелями.

Обсуждение результатов.

Из данных РФА и также из визуального анализа полученных образцов следует, что MgO значительно хуже образует твёрдые растворы с Al_2O_3 , чем ZnO. Вызвано это, вероятно, кинетическими затруднениями, которые возможно устранить: следует отметить, что при низком проценте замещения образование твёрдого раствора на основе магния идёт значительно лучше, чем при высоком.

Выводы.

1. MgO значительно хуже кристаллизуется, о чём свидетельствует практически полное отсутствие твёрдых растворов с оксидом магния, вместо которых возникают другие соединения.
2. Цвет рубина насыщеннее цвета хромзамещённой шпинели при одинаковом содержании хрома.
3. Метод соосаждения даёт смесь гидроксидов, отличную от рассчитанной стехиометрией, в связи с чем этот метод не подходит для исследования особенностей образования твёрдых растворов.

Список использованной литературы.

1. Практикум по неорганической химии (под руководством Третьякова
2. Ю.Д.) Издательский центр «Академия», 2004.
3. Позин М. Е., Технология минеральных солей, 4 изд;
4. Рипан Р., Четяну И., Неорганическая химия, пер. с рум., т. 1;
5. Справочник химика. Т. 3. М.: Химия, 1965.

Благодарности.

Благодарим Гаршева Алексея Викторовича за разъяснение нюансов работы.

Жирова Александра Ивановича за ценные указания по работе.

Филлипову Татьяну Викторовну за проведение РФА.

Дорофеева Сергея Геннадьевича за отжиг в печи.

Липатова Алексея Владимировича за предоставление ценной информации.