

Московский Государственный Университет им. Ломоносова
Факультет наук о материалах

Синтез и изучение
свойств твердых растворов состава
 $\text{Mg}(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$

Работа выполнена студентами I курса ФНМ
Борисевичем Е.И.
Нескоромной А.В.
Сечейко П.А.

Под руководством сотрудников ФНМ
Брылева О.А.
Гаршева А.В.
Жирова А.И.
Коренева Ю.М.

2009 год

Оглавление.

1. Введение
2. Синтез прекурсоров
3. Синтез образцов
4. Таблица навесок масс реактивов
5. Результаты РФА
6. Выводы
7. Список использованной литературы

Введение.

Некоторые твердые растворы состава AB_2O_4 , где А — двухзарядный катион металла (обычно щелочноземельного), а В — трехзарядный катион (обычно переходного металла), обладают особыми свойствами, выделяющих их из этой группы. Самым известным соединением подобного рода является так называемая шпинель благородная — соединение состава $MgAl_2O_4$. Это соединение, вместе с рядом подобных ему веществ, обладает специфической атомной структурой, называемой структурой шпинели. Такие соединения обладают высокой твердостью (8 единиц по шкале Бринелля), а также устойчивостью к химическому (шпинель практически не взаимодействует даже с кислотами-окислителями) и термическому воздействию. Кроме того, многие соединения со структурой шпинели имеют окраску, зависящую от входящих в состав элементов, а также от стехиометрического соотношения определенных элементов.

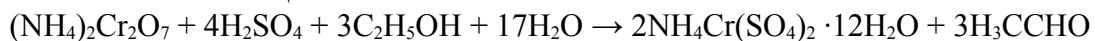
Шпинель (лат) - камень небесных светил - Солнца, Венеры, Юпитера. Название этого камня пришло к нам из латинского языка, где слово *spinella* обозначало маленький шип. Это связано с внешним видом камня, форма кристаллов которого была чрезвычайно заострена. В старинных русских описях и торговых книгах шпинель называли лалом, очевидно, за алый цвет. По преданию, именно лал первоначально украшал шапку Мономаха. Красный является ведущим оттенком шпинели, но чаще встречаются камни, окрас которых неоднороден. Так, различают фиолетово-красные, оранжево-красные и розовокрасные шпинели. Менее распространены шпинели иных оттенков. Например, желтые, голубые, зеленые и черные. Как самостоятельный минерал шпинель стали классифицировать только 150 лет тому назад. До этого времени ее относили к рубинам. Поэтому розово-красную шпинель называли “рубин-балэ”. Фиолетовые разновидности ошибочно именовали “восточным аметистом”, а синие — “сапфир-шпинелью”. Основные месторождения: остров Шри-Ланка, Афганистан, Индия, а также Таиланд. Ювелирную шпинель добывают в Таджикистане и США. Такая разновидность минерала имеет практическую ценность, т.е. активно используется для изготовления украшений и различных поделок. Источником ювелирной шпинели являются, главным образом, россыпные месторождения.

Синтез прекурсоров.

В качестве одного из прекурсоров в синтезе интересующих нас соединений было решено использовать магниевый шенит — соединение состава $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Это было сделано по причине наличия в помещении практикума лишь водного сульфата магния, который не мог быть использован для синтеза, так как эта соль обычно находится в виде кристаллогидрата переменного состава, что делает невозможным достаточно точно рассчитать

массу соединения, необходимую для данного синтеза. К счастью, позднее была найдена емкость с готовым магниевым шенитом и был использован готовый шенит.

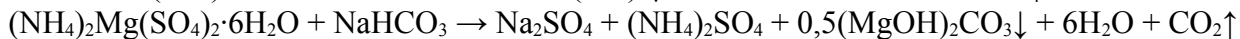
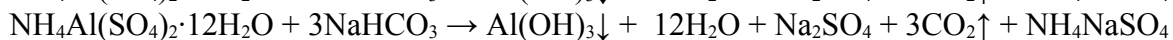
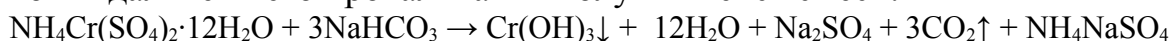
Также мы были вынуждены заниматься синтезом соединения состава $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, по той же причине их предполагаемого отсутствия. Для этого в стакан с 50 мл дистиллята было добавлено и растворено 4,3 грамма дихромата аммония, потом добавлено 20 мл концентрированной серной кислоты, после чего стакан со смесью был охлажден в емкости с водой и льдом. После охлаждения в стакан при непрерывном перемешивании смеси и контроле температуры в нем, к смеси по каплям было добавлено 17,5 мл концентрированного (98%) водного раствора этанола, при этом раствор в стакане зеленел. Когда реакция завершилась, раствор слили в фарфоровую чашку и поставили упариваться на водяной бане с воздушной продувкой. Со дна стакана было извлечено некоторое количество темно-зеленых кристалликов хромоаммонийных квасцов. После длительного упаривания маточного раствора были получены еще более крупные кристаллы. Уравнение реакции получения хромоаммонийных квасцов:



Согласно теоретическим расчетам должно было получиться примерно 16,3 грамма хромоаммонийных квасцов. В действительности было выделено около 9 грамм данного вещества. Однако для синтеза твердых растворов были использованы готовые хромоаммонийные квасцы, найденные после завершения синтеза данного прекурсора.

Синтез образцов.

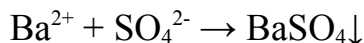
Мы занимались синтезом соединений состава $\text{Mg}(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$. Синтез осуществлялся методом гидрокарбонатного соосаждения заранее рассчитанных стехиометрических количеств хромо-, алюмоаммонийных квасцов с магниевым шенитом и дальнейшего прокаливания получившейся смеси.



Практически синтез осуществлялся следующим образом :

1. Рассчитывались необходимые количества прекурсоров и гидрокарбоната натрия, исходя из необходимости получить в итоге 0.5 грамма соединения (подробнее см. в дополнительных материалах).
2. В литровом стеклянном стакане дистиллированная вода доводилась до температуры кипения на газовой горелке, затем в стакан с кипящей водой, поставленный на магнитную мешалку, небольшими порциями вносилась смесь прекурсоров и гидрокарбоната натрия, после чего выделялся газ и выпадали хлопья осадка (имевшего цвет от зеленого до синего — в зависимости от соотношения масс компонентов в смеси).
3. После внесения всей смеси в воду, замерялся pH образовавшегося раствора. Во всех случаях среда была щелочной (примерно 9-10 pH).

- После осаждения твердых веществ в воде верхний слой раствора сливался, делалась проба содержание сульфат-анионов (SO_4^{2-}) в растворе. Проверка проводилась добавлением к анализируемому раствору раствора, содержащего катионы бария (Ba^{2+}), результатом чего становится выпадение белого осадка, если в маточном растворе содержатся сульфат-анионы :



- Затем к осадку в стакане с остатками маточного раствора приливался дистиллят, нагретый до температуры кипения.
- Пункты № 4-5 повторялись до тех пор, пока визуальным наблюдением не становилось невозможным обнаружить присутствие осадка сульфата бария.
- Затем оставшийся в стакане раствор вместе с осадком выливался на бумажный фильтр.
- После окончания фильтрования на фильтре оставалась желеобразная субстанция зеленовато-синего цвета, которая затем вместе с фильтром помещалась в воздушный сушильный шкаф.
- Когда субстанция высыхала (сушка обычно проводилась при температуре около 70°C и длилась 30-40 минут), она отделялась от фильтра и размалывалась в порошок.
- Порошок помещался в алуновыи тигель и прокаливался на горелке Бунзена в течение 10-15 минут для более полного удаления воды (при этом нагретый до температуры пламени осадок имел густо-черный или красно-черный цвет).
- Наконец, тигель с порошком отдавался на высокотемпературный отжиг.

Отжигание большей части образцов проводилось при температурах 900 и 1200°C . Несколько образцов были прокалены при температурах 1000 и 1100°C . В результате высокотемпературного прокаливания образовывался мелкодисперсный порошок зеленого или розового цвета.

Вышеуказанным способом был получен 21 образец (11 имели разные стехиометрические соотношения), из них 3 образца имели выраженную розовую окраску.

11 образцов было отдано на рентгенофазовый анализ (РФА), были получены рентгенограммы, которые приведены ниже.

Таблица навесок прекурсоров, использованных для получения образцов необходимого состава массой 0,5 грамм.

Предполагаемая формула соединения	Масса $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (грамм)	Масса $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (грамм)	Масса $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (грамм)	Масса NaHCO_3 (грамм)
MgCrAlO_4	1,08	1,46	1,43	2,25
$\text{MgCr}_{0,3}\text{Al}_{1,7}\text{O}_4$	1,2	2,57	0,48	1,25

$\text{MgCr}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_4$	0,47	0,37	2,19	4
$\text{MgCr}_{1.1}\text{Al}_{0.9}\text{O}_4$	1,05	1,18	1,53	3
$\text{MgCr}_{0.9}\text{Al}_{1.1}\text{O}_4$	1,08	1,5	1,29	3
$\text{MgCr}_{1.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_4$	1,05	1,04	1,67	3
$\text{MgCr}_{0.8}\text{Al}_{1.2}\text{O}_4$	1,12	1,68	1,2	3,1
$\text{MgCr}_{0.7}\text{Al}_{1.3}\text{O}_4$	1,13	1,8	1,05	2,5
$\text{MgCr}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{O}_4$	1	0,91	1,78	2,5
$\text{MgCr}_{0.2}\text{Al}_{1.8}\text{O}_4$	1,18	2,73	0,32	1,5
$\text{MgCr}_{0.1}\text{Al}_{1.9}\text{O}_4$	1,21	3	0,17	1,5

Результаты РФА.

Согласно результатам РФА, все проанализированные образцы содержали более одной фазы. Весьма заметны также серьезные отличия рентгенограмм соединений одинакового стехиометрического состава, но подвергнувшихся высокотемпературному прокаливанию при разных (900 и 1200 °С) температурах. У «низкотемпературного» образца на графике хорошо заметно наличие большего количества пиков, по сравнению с «высокотемпературным образцом», но у «высокотемпературного образца» отдельные пики более тонкие и высокие по сравнению с «низкотемпературным», по чему можно утверждать, что «низкотемпературный» образец закристаллизован значительно хуже, чем «высокотемпературный». После наложения на рентгенограммы пиков рентгенограмм соединений Cr_2O_3 (эсколаита) и Al_2O_3 (корунд), полученных из базы данных программы Win XPOW, стало заметно совпадение некоторых пиков образца с наложенными на него пиками.

Однако, согласно результатам анализа рентгенограмм, в каждом образце присутствует как минимум 2 фазы, что может свидетельствовать как о плохой растворимости оксидов друг в друге, так и о неполном их проникновении друг в друга в связи с низкой площадью соприкосновения между получившимися частицами оксидов при сплавлении.

Были получены и отожжены образцы данного состава:

MgCrAlO_4 (900 °С и 1200 °С , оба зеленые)

$\text{MgCr}_{0.3}\text{Al}_{1.7}\text{O}_4$ (900 °С и 1200 °С , оба зеленые)

$\text{MgCr}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_4$ (900 °С — зеленый, 1200 °С — розовый)

$\text{MgCr}_{1.1}\text{Al}_{0.9}\text{O}_4$ (900 °С и 1200 °С , оба зеленые)

$\text{MgCr}_{0.9}\text{Al}_{1.1}\text{O}_4$ (900 °С, 1000 °С и 1200 °С , все зеленые)

$\text{MgCr}_{1.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_4$ (900 °С, 1000 °С и 1200 °С , все зеленые)

$\text{MgCr}_{0.8}\text{Al}_{1.2}\text{O}_4$ (900 °С и 1200 °С , оба зеленые)

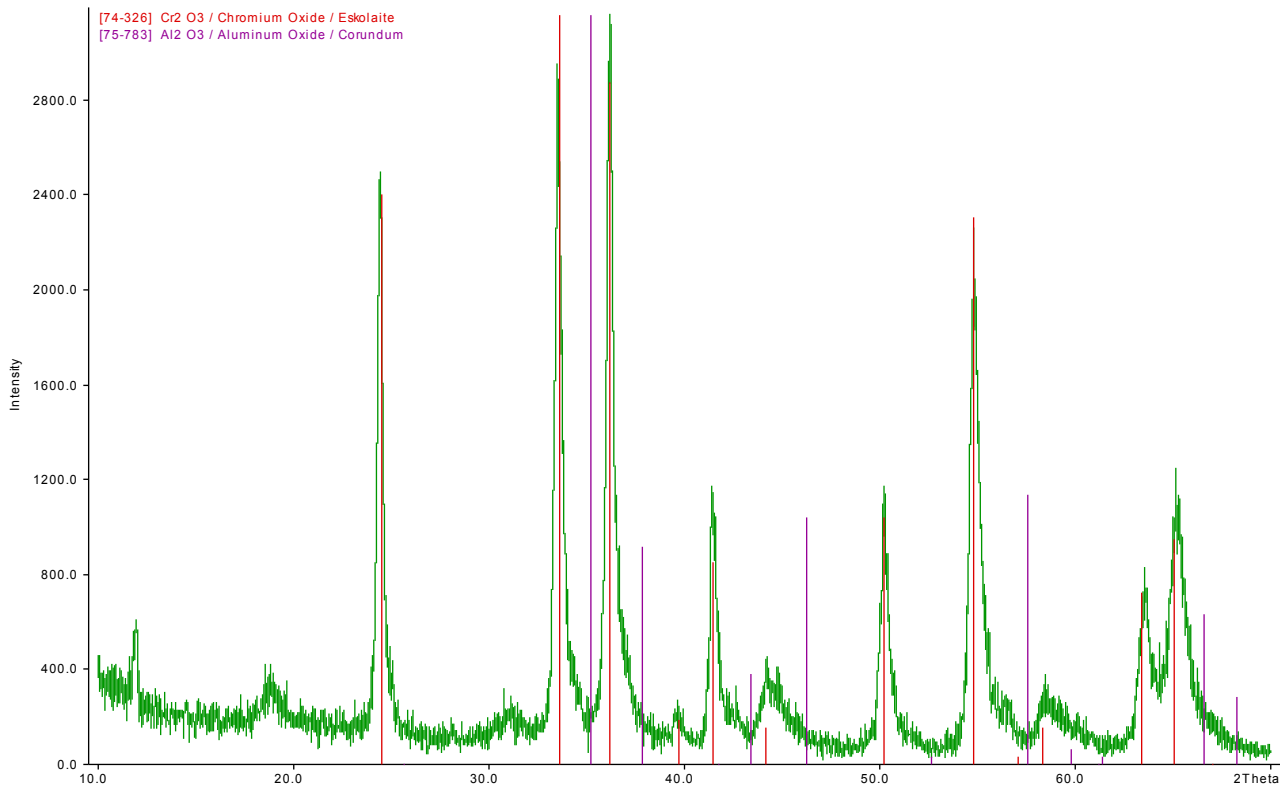
$\text{MgCr}_{0.7}\text{Al}_{1.3}\text{O}_4$ (1200 °С — зеленый)

$\text{MgCr}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{O}_4$ (1200 °C — зеленый)

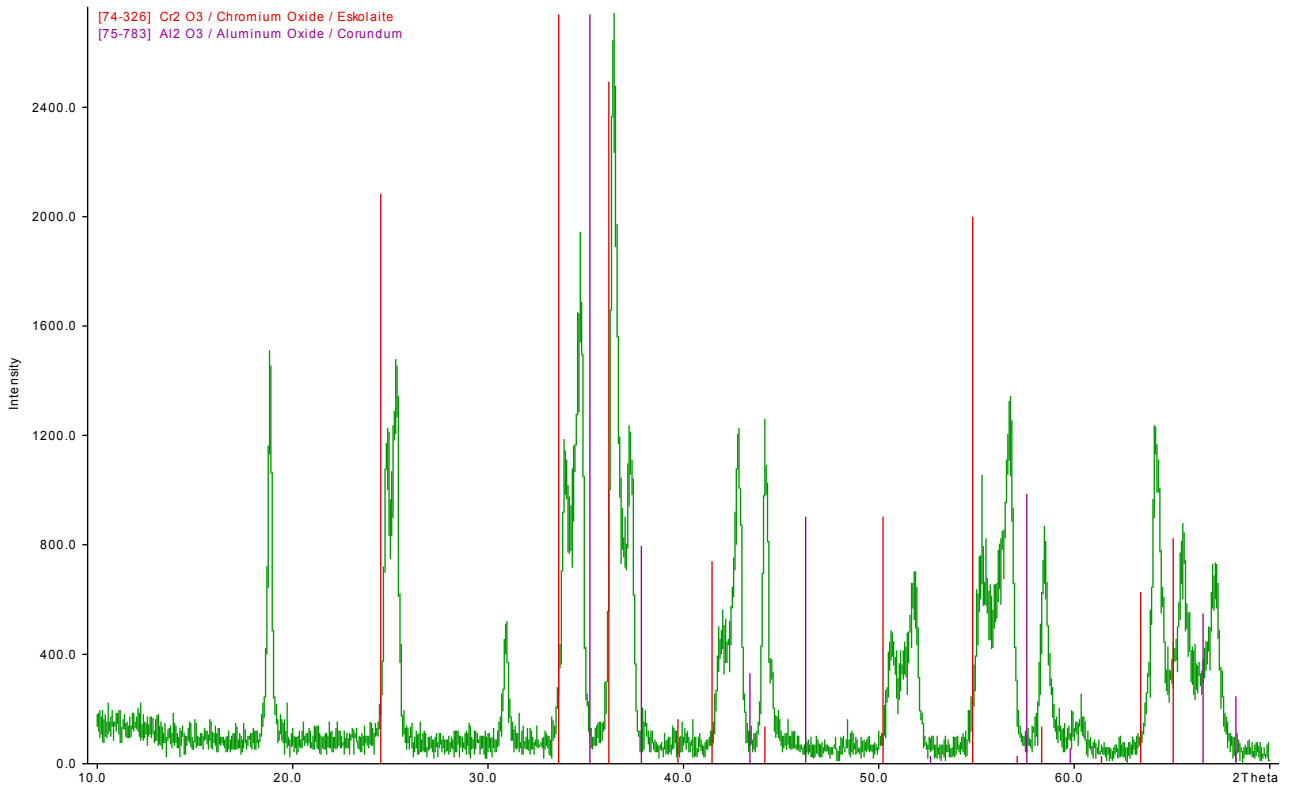
$\text{MgCr}_{0.2}\text{Al}_{1.8}\text{O}_4$ (1200 °C — розовый)

$\text{MgCr}_{0.1}\text{Al}_{1.9}\text{O}_4$ (1200 °C — розовый)

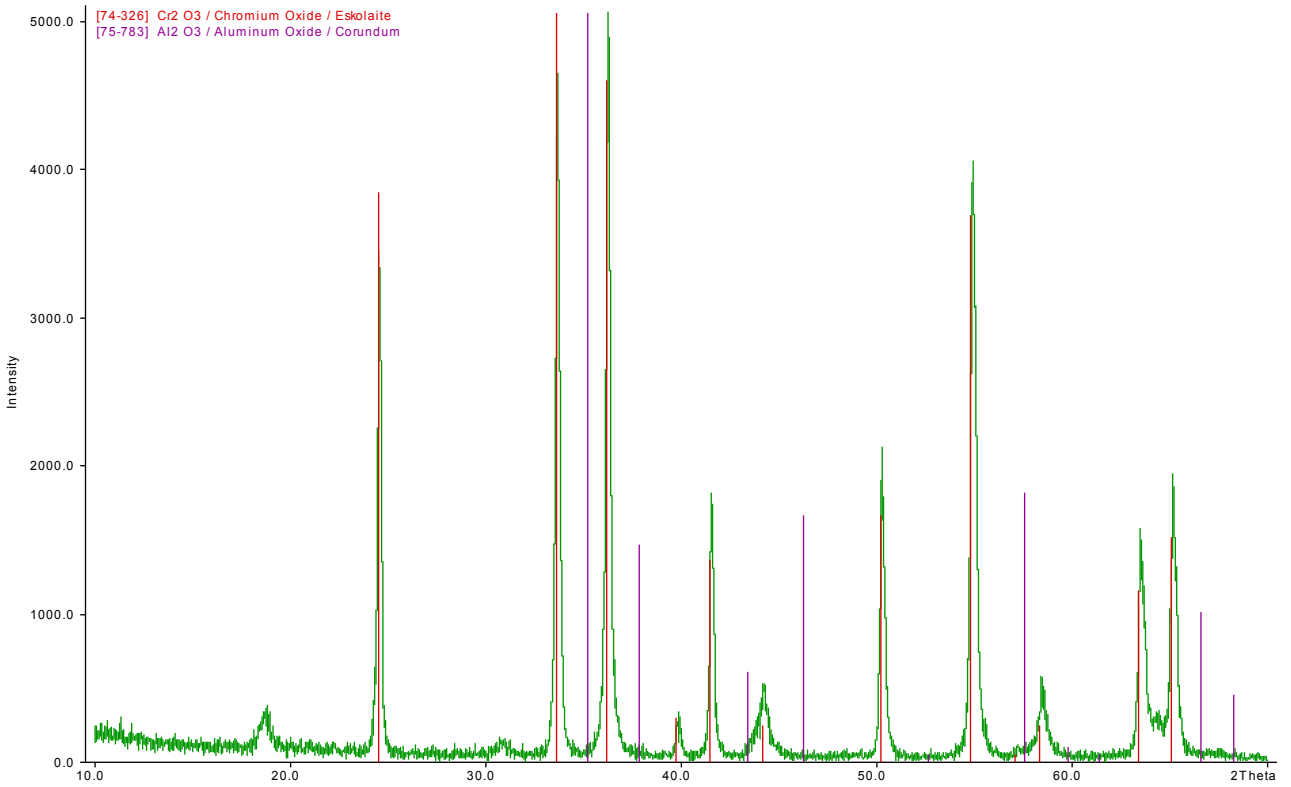
Далее приведены рентгенограммы полученных образцов с наложенными пиками рентгенограмм Cr_2O_3 (эсколаит) и Al_2O_3 (корунд):



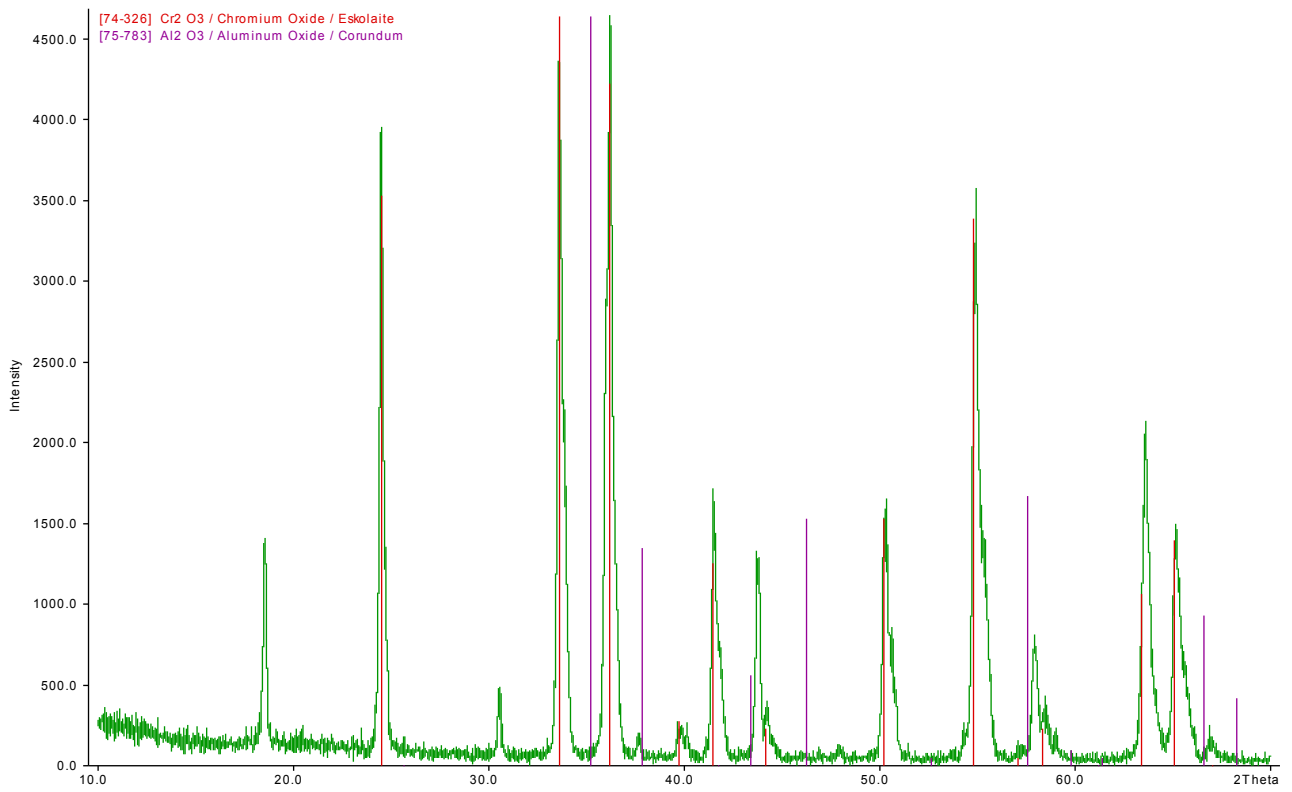
MgCrAlO_4 при 900 °C



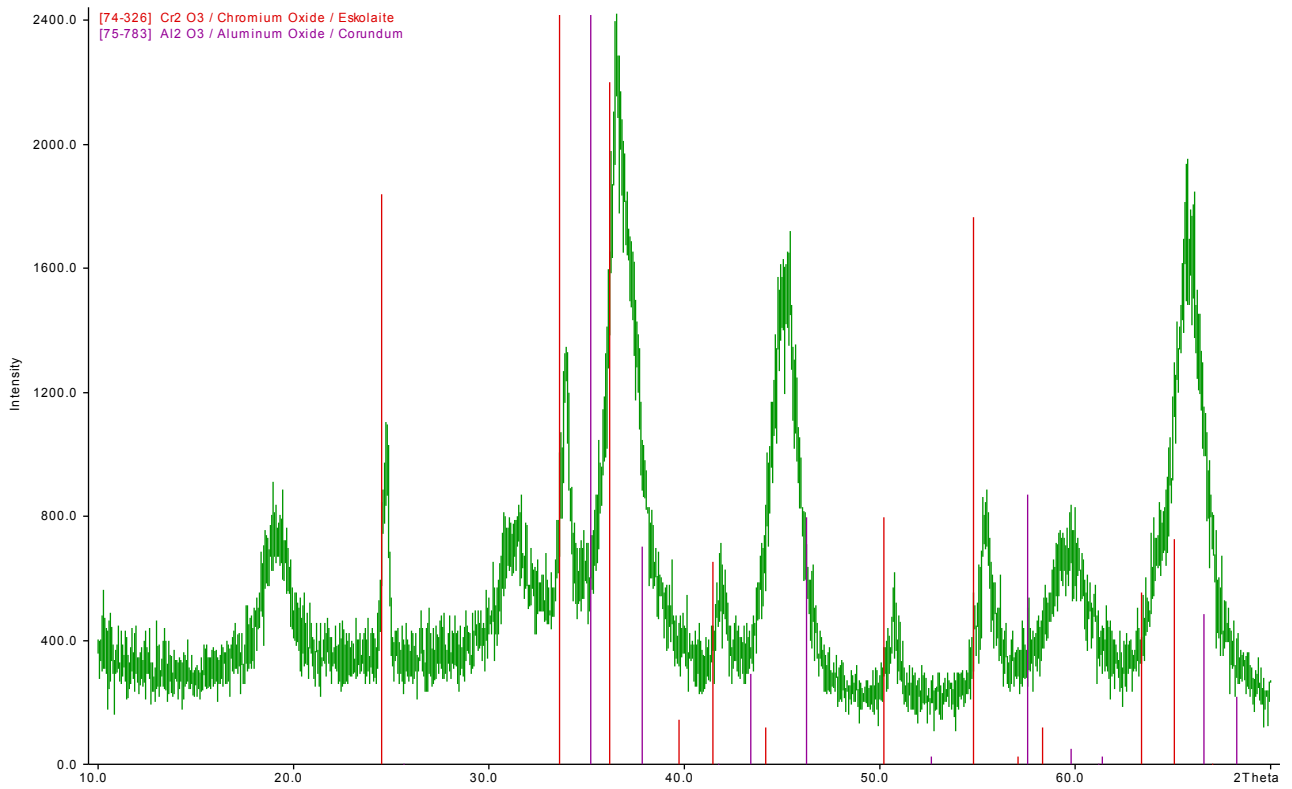
MgCrAlO₄ при 1200 °C



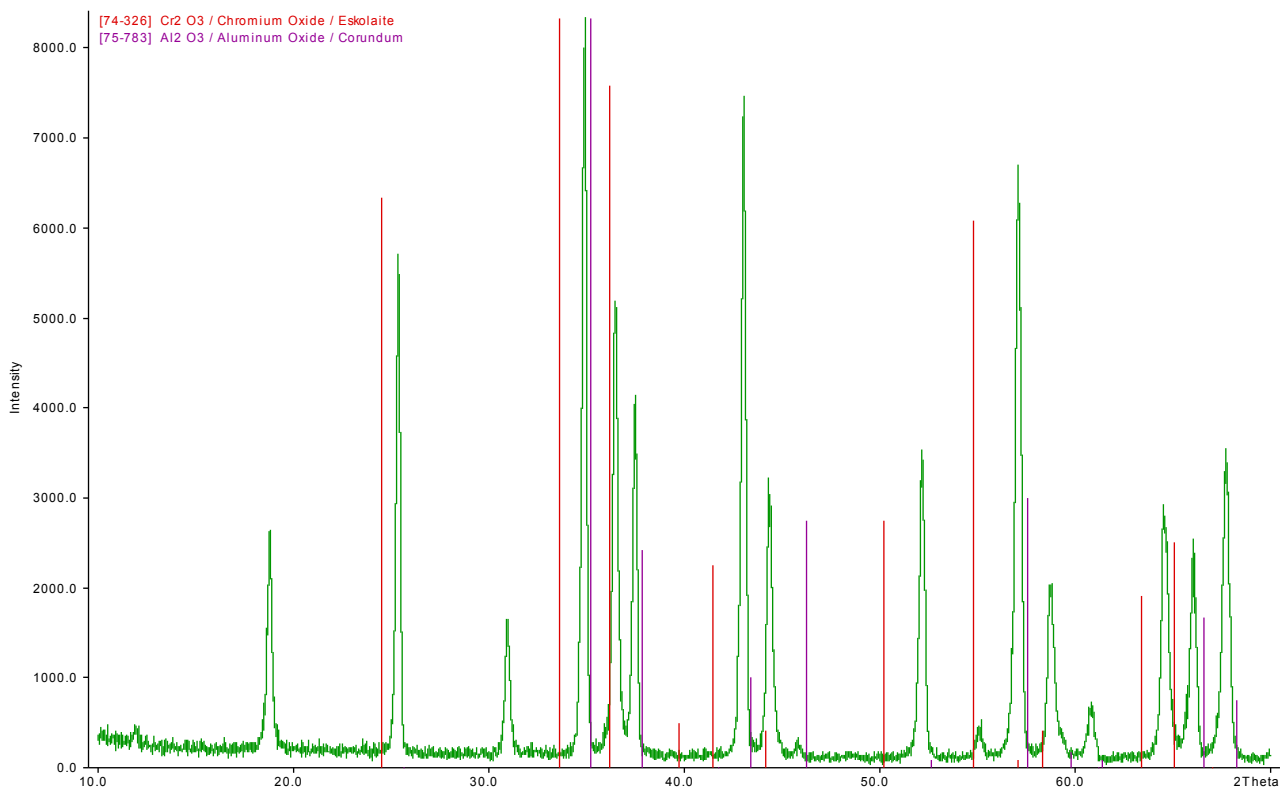
MgCr_{1.7}Al_{0.3}O₄ при 900 °C



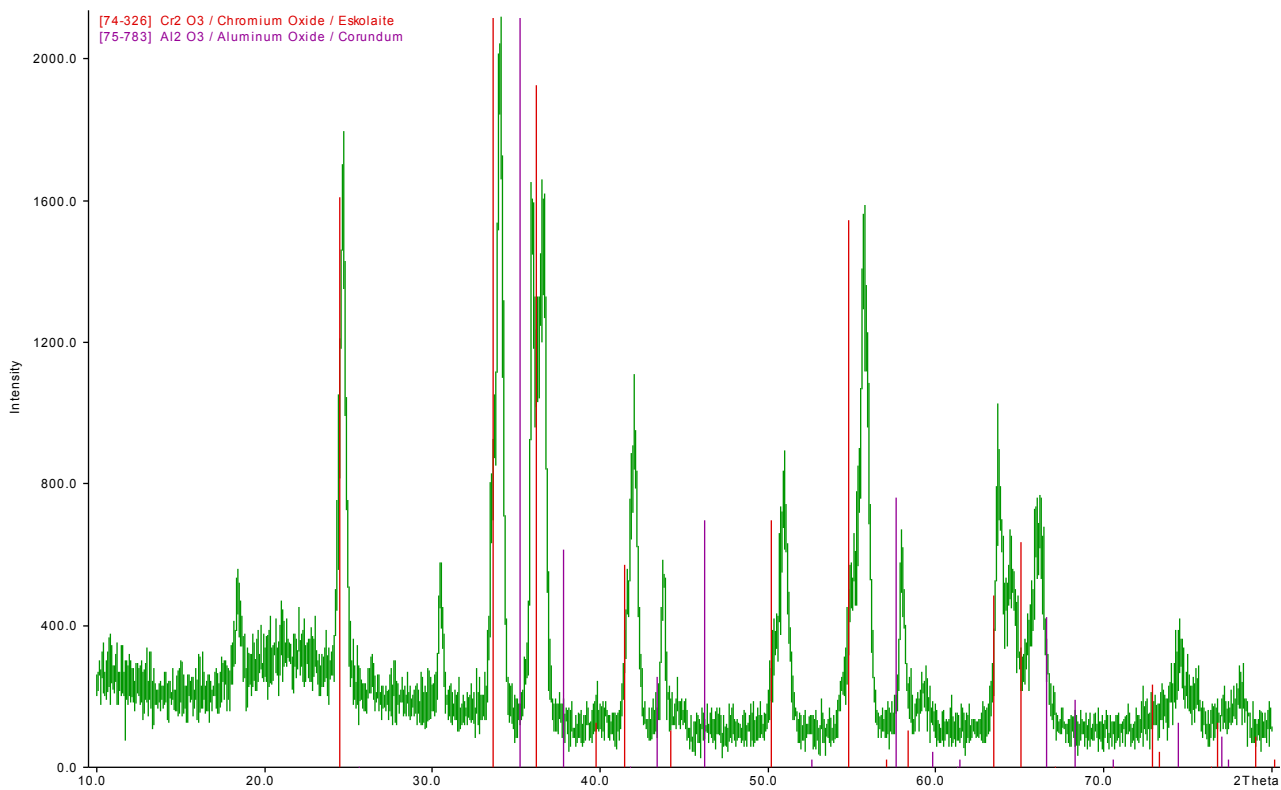
MgCr_{1.7}Al_{0.3}O₄ при 1200 °C



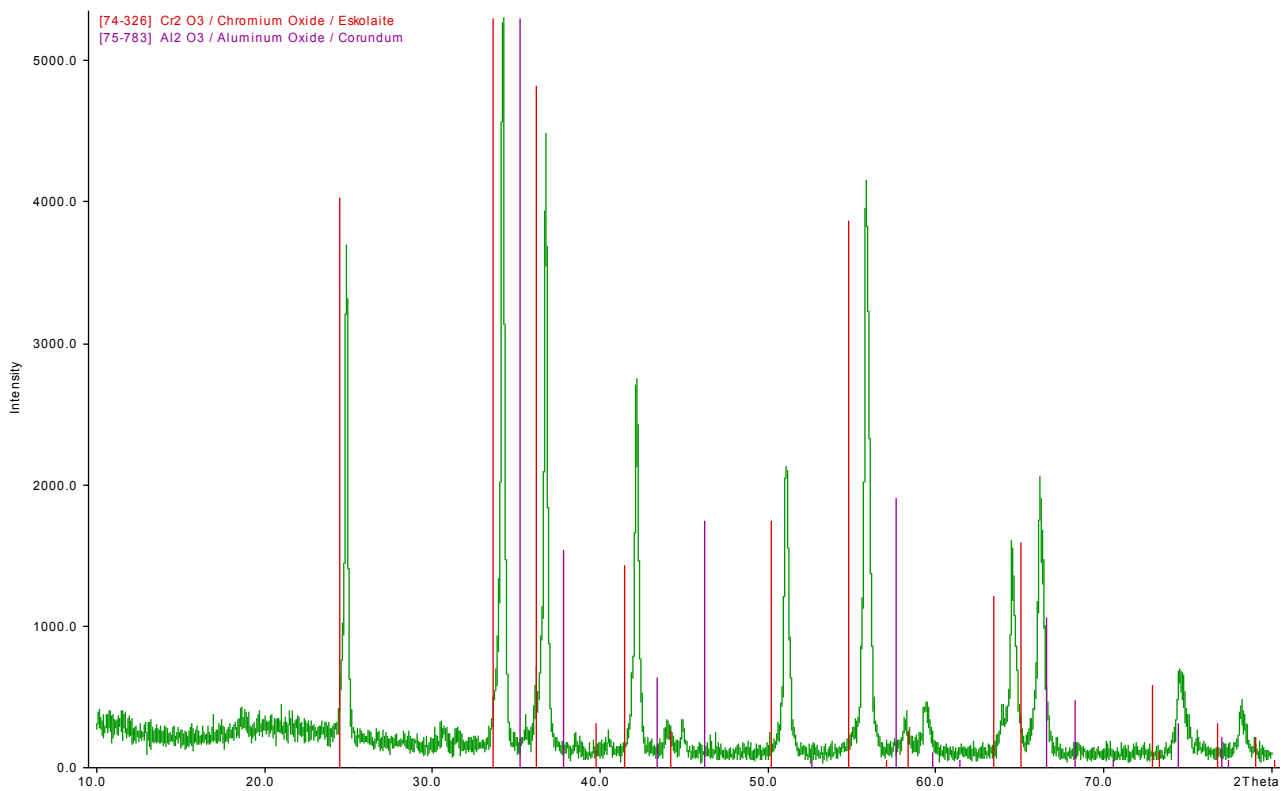
MgCr_{0.3}Al_{1.7}O₄ при 900 °C



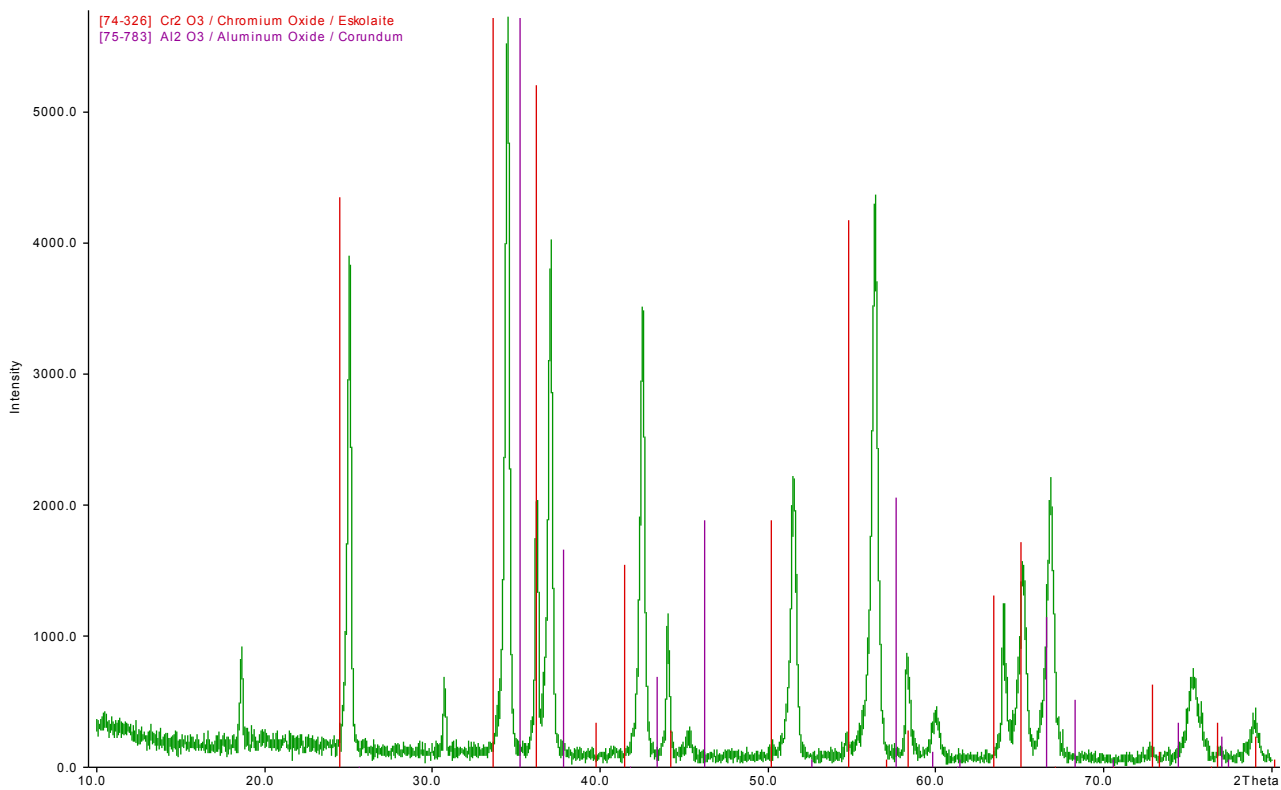
$\text{MgCr}_{0.3}\text{Al}_{1.7}\text{O}_4$ при 1200 °C



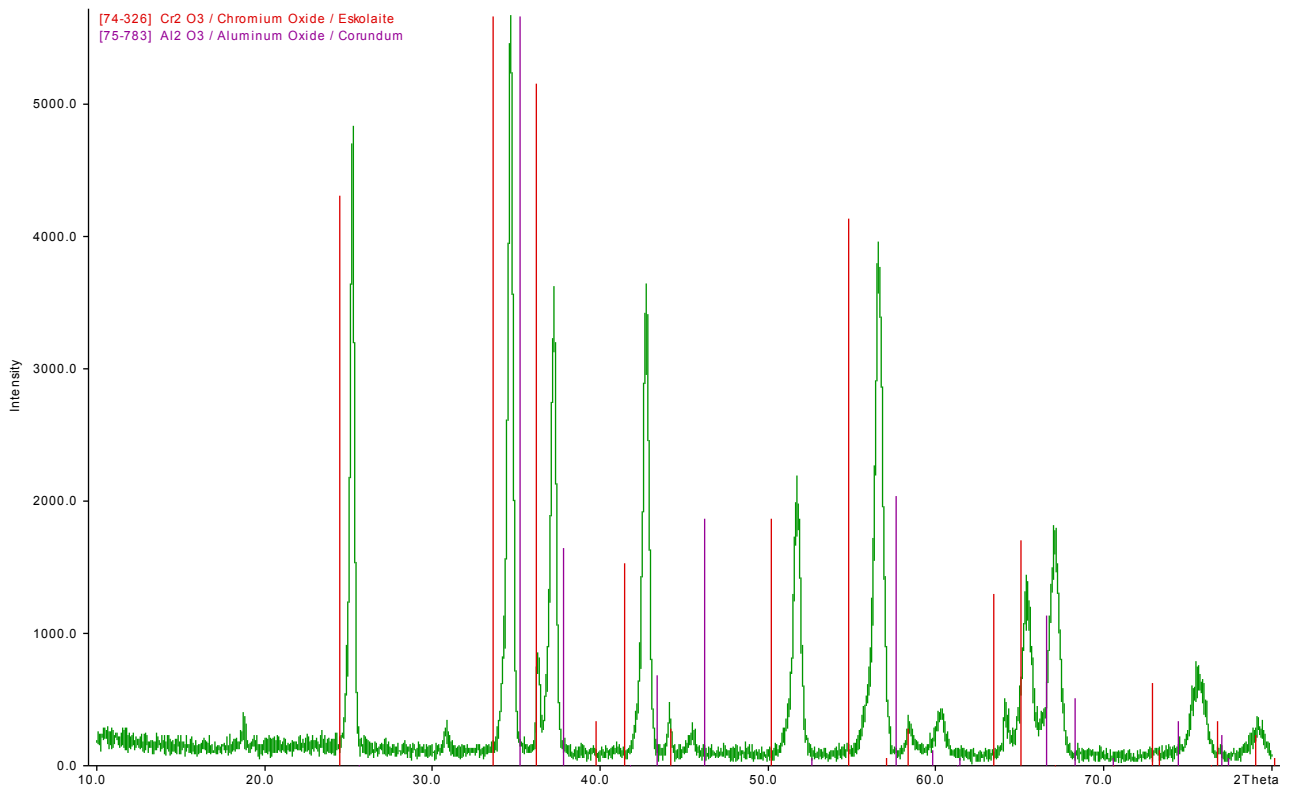
$\text{MgCr}_{1.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_4$ при 1200 °C



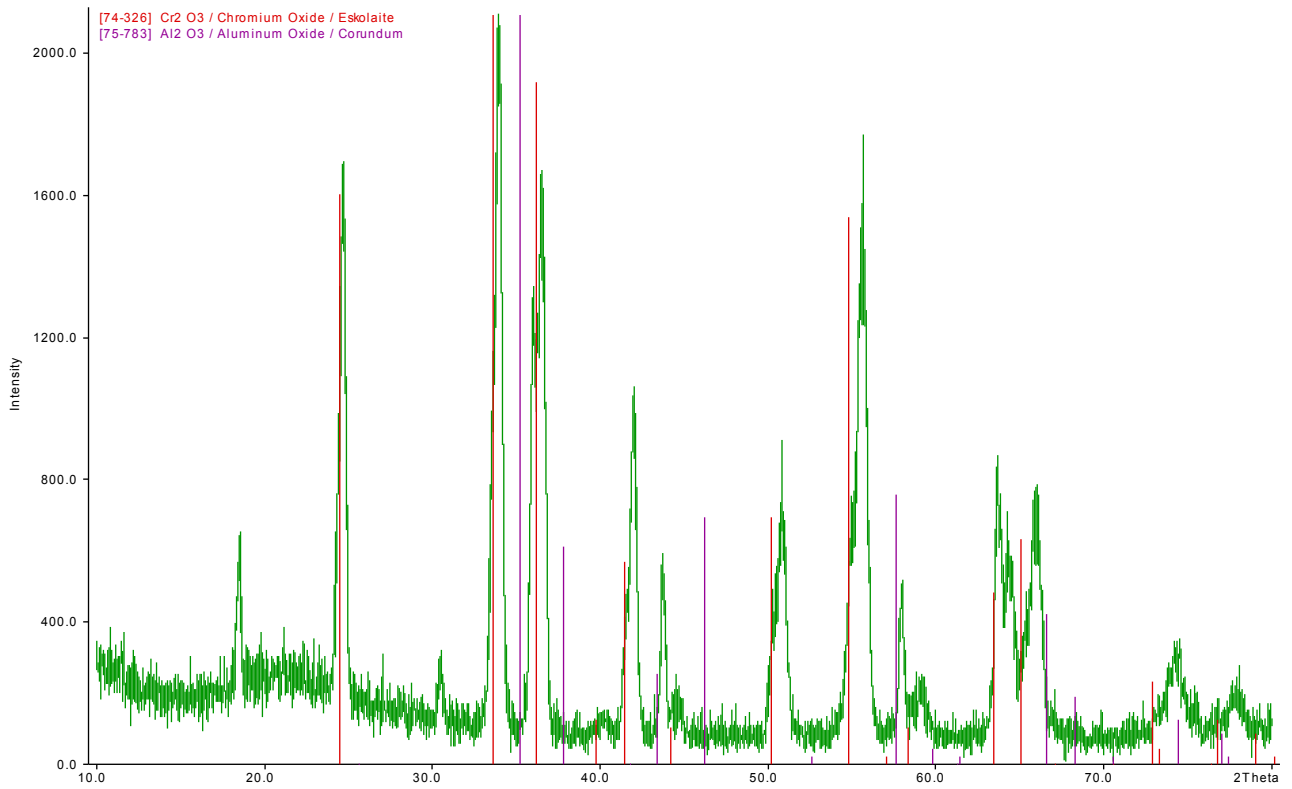
MgCr_{1.1}Al_{0.9}O₄ при 1200 °C



MgCr_{0.8}Al_{1.2}O₄ при 1200 °C



MgCr_{0.7}Al_{1.3}O₄ при 1200 °C



MgCr_{1.3}Al_{0.7}O₄ при 1200 °C.

Выводы.

Нами были получены и исследованы методом РФА некоторые твердые растворы состава $Mg(Cr_xAl_{1-x})_2O_4$. Было выяснено, что при прокаливании смеси прекурсоров при более высокой температуре образец более закристаллизован, чем при более низких температурах. К тому же была выяснена часть области гомогенности, в которой образуется значительное количество твердого раствора данного состава (образцы, имеющие розовый цвет вследствие образования структуры шпинели с данным составом) — это твердые растворы состава $MgCr_{0.1}Al_{1.9}O_4$, $MgCr_{0.2}Al_{1.8}O_4$ и $MgCr_{0.3}Al_{1.7}O_4$, причем прокаленных при температуре 1200 °С.

Использованная литература.

- *В.А. Алешин, К.М. Дунаева, А.И. Жиров и др.; под редакцией Ю.Д. Третьякова — Практикум по неорганической химии.*
- *Б.П. Никольский, О.Н. Григоров, М.Е. Позин, Б.А. Порай-Кошиц, В.А. Рабинович, Ф.Ю. Рачинский, П.Г. Романков, Д.А. Фридрихсберг — Справочник химика, т. 3*
- *А. Вест — Химия твердого тела, т. 2*
- *Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе — Неорганическая химия; Химия элементов, т. 1*
- *Отчеты предшественников по десятидневному практикуму*