

Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова
Факультет наук о материалах

Отчёт по десятинедельному практикуму на тему:
СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

Студентов 1-го курса
Буруновой Натальи
Мешкова Михаила

Руководители:
Жиров А. И.
Гаршев А. В.
Брылев О. А.
Колесник И. В.

Оглавление:

1. Введение
 - 1.1 Цель работы
 - 1.2 Литературный обзор
2. Экспериментальная часть
 - 2.1 Синтез хроамммонийных квасцов
 - 2.2 Синтез порошка рубина $\text{Al}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_3$ из хроамммонийных квасцов и алюмоаммонийных квасцов
 - 2.3 Синтез $\text{Al}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_3$ соосаждением $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$
 - 2.4 Рентгенофазовый анализ
3. Выводы
4. Пожелания
5. Список литературы
6. Приложения

Введение

Цель работы

Целью работы было получение порошкообразного рубина $\text{Al}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_3$ (где x - степень замещения) с различной степенью замещения Al на Cr различными способами, исследование фазовых равновесий в смесях Al_2O_3 и Cr_2O_3 в зависимости от степени замещения. Фазовые равновесия исследовались в интервале температур 900-1200°C на образцах с $X=0,45$; $X=0,55$; $X=0,65$. Так же были получены образцы с $X=0,01$; $X=0,03$ и $X=0,17$, которые принципиально отличаются цветом от основных образцов.

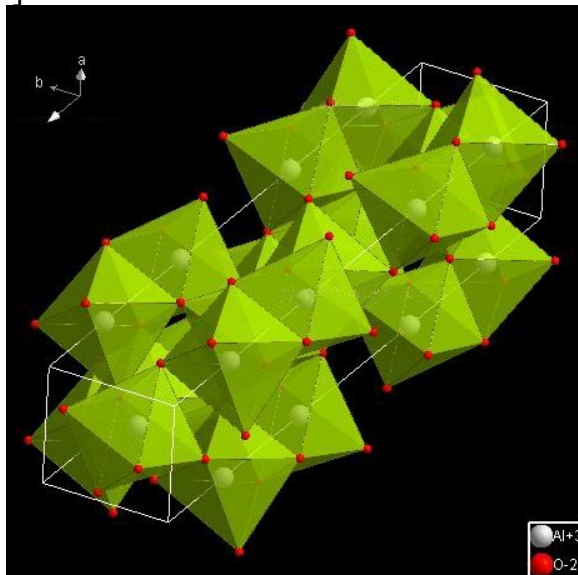
Образцы были получены двумя методами:

- из хроаммонийных квасцов и алюмоаммонийных квасцов
- соосаждением $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$

Литературный обзор

Впервые кристаллический корунд, легированный добавкой Cr_2O_3 и окрашенный в рубиново-красный цвет получили Фреми и Фойл в 1877 году. Это была первая успешная попытка синтеза искусственного рубина[...].

В 1902 году Вернейл – ассистент Фреми разработал методику для получения монокристаллических рубинов в промышленных масштабах. Из-за своей простоты этот метод стал широко распространен и получил название «Метод Вернейла».[...]

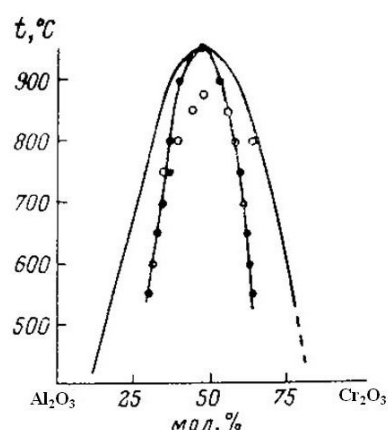


Рубин — кристаллический минерал, имеющий окраску от бледно-розовой до ярко-красной. Структура рубина — кристаллическая решетка Al_2O_3 с внедренными в нее трехзарядными ионами хрома. Содержание хрома обычно колеблется в пределах от 0,05 до 0,5%. Цвет кристалла определяется содержанием хрома — чем больше хрома, тем более красный оттенок имеет рубин.

Оксиды $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ кристаллизуются в структуре корунда (пространственная группа $R\bar{3}c$, гексагональная сингония), в которой атомы кислорода образуют почти не искаженную гексагональную плотнейшую упаковку (на рисунке атомы кислорода обозначены красным цветом, белым обозначены атомы алюминия или хрома).

Вследствие существования общих граней у пар октаэдров MO_6 , наблюдается два набора расстояний М-О: для оксида алюминия 1,89 и 1,93 Å; для оксида хрома 1,97 и 2,01 Å. В каждом конкретном узле решетки может существовать Al^{3+} или Cr^{3+} , причем вероятность их нахождения зависит от степени замещения алюминия на хром. Если рассматривать структуру в целом, то можно полагать, что каждая из них занята «усреднённым» ионом, который имеет какие-то промежуточные свойства между Al^{3+} и Cr^{3+} .

Ниже приведен фрагмент фазовой диаграммы системы Al_2O_3 и Cr_2O_3 :



Очень долгое время исследователи не могли понять такого явления: при спекании зеленого Cr_2O_3 и бесцветного Al_2O_3 получается красное вещество. Позже (в 1955 году) было проведено визуальное исследование зависимости цвета рубина от содержания в нем оксида хрома. Были получены следующие результаты:

<8% Cr_2O_3	Чисто красный
8-15% Cr_2O_3	Грязно-красный
15-20% Cr_2O_3	Серый
20-30% Cr_2O_3	Серо-зеленый
>30% Cr_2O_3	Зеленый

Характерный цвет рубину придает примесь хрома, а присутствие других элементов меняет окраску. Наиболее высоко ценимый оттенок имеет цвет "голубиной крови" ($\approx 17\% \text{Cr}_2\text{O}_3$).

Экспериментальная часть работы.

Синтез хромаммонийных квасцов

Методика получения. Наблюдения. Расчеты.

В качестве исходных веществ были взяты:

- Дихромат аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)
- Этиловый спирт ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
- Концентрированная серная кислота (H_2SO_4)
- Дистиллированная вода

В стакан налили 100мл дистиллированной воды и растворили нужное количество дихромата аммония (расчеты приведены ниже) при комнатной температуре. Получили раствор оранжевого цвета, прозрачный. При растворении наблюдалось охлаждение стакана. Следует отметить, что при комнатной температуре растворился не весь дихромат аммония.

Полученный раствор поставили в кристаллизатор с холодной водой, и прилили в двойном избытке (по сравнению с теоретическими расчетами) концентрированную серную кислоту (под тягой). При этом раствор сильно нагревался, нерастворившийся дихромат аммония растворился. Раствор приобрел красно-оранжевую окраску, остался прозрачным.

Не вынимая стакан с раствором из кристаллизатора, стали по каплям приливать к раствору спирт, пока весь раствор не приобрел фиолетовую окраску. В ходе этого процесса ощущался характерный запах ацетальдегида (прелых яблок). При приливании спирта раствор сильно нагревался, воду в кристаллизаторе пришлось несколько раз менять.

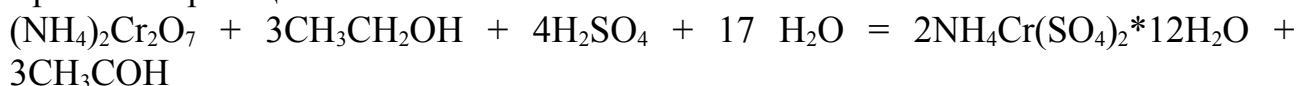


Мелкие фиолетово-зеленые кристаллы начали выпадать из раствора уже спустя небольшое время. Через неделю количество кристаллов многократно увеличилось. Раствор с кристаллами был отфильтрован на водоструйном фильтре и промыт спиртом. Кристаллы были оставлены сушиться при комнатной температуре. Спустя две недели кристаллы не высохли, из чего был сделан вывод о том, что кристаллы были недостаточно хорошо промыты. После повторного промывания спиртом и фильтрования на водоструйном фильтре кристаллы высохли в течение трех дней. Сухой порошок имел бледно-фиолетовый цвет.

Пара кристаллов в маточном растворе была помещена под микроскоп. Следует отметить, что кристаллы мелкого размера имели форму близкую к правильной, а большие — неправильную.

Расчеты для получения хромаммонийных квасцов

Уравнение реакции:



Теоретические данные

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 46 \text{ г/моль}$$

$$M((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 252 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 478 \text{ г/моль}$$

$$\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ г/см}^3$$

$$\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,84 \text{ г/см}^3$$

$$\rho(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 0,79 \text{ г/см}^3$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}}((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 35,6 \text{ г на } 100 \text{ мл } \text{H}_2\text{O}$$

Расчеты

$$m(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}) = 15 \text{ г}$$

$$n(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 0,0314 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) \text{ по уравнению реакции} = 0,0628 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) \text{ с учетом двойного избытка} = 0,1256 \text{ моль}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) \text{ с учетом двойного избытка} = 12,30 \text{ г}$$

$$v(\text{H}_2\text{SO}_4) \text{ с учетом двойного избытка} = 6,685 \text{ мл}$$

$$n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 0,0471 \text{ моль}$$

$$m(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 2,167 \text{ г}$$

$$v(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 2,743 \text{ мл}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0,267 \text{ моль}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 4,086 \text{ г}$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) = 4,086 \text{ мл (потратится в ходе реакции)}$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,00785 \text{ моль}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1,978 \text{ г}$$

Было получено 7,44г хромаммонийных квасцов. Выход продукта составил 49,6%. Такой выход может быть объяснен неполной кристаллизацией из раствора и уменьшением количества воды в кристаллогидрате в ходе повторного промывания спиртом.

Получение порошкообразного рубина из хромаммонийных квасцов и
алюмоаммонийных квасцов

Методика получения. Наблюдения. Расчеты.

В качестве реактивов были использованы:

- хромаммонийные квасцы
- алюмоаммонийные квасцы

Этим методом был получен образец «р-0,85» с долей замещения алюминия на хром равной 85%.

Взяв необходимые массы хромаммонийных и алюмоаммонийных квасцов (расчеты приведены ниже), перетерли их в фарфоровой ступке для гомогенизации порошка. Цвет порошка — фиолетовый со светло-серым оттенком.

Полученную смесь прокаливали сначала на газовой горелке, а затем на высокотемпературной воздуходувной горелке. При прокаливании на газовой горелке наблюдалось осветление порошка. После остывания порошок приобрел темно-зеленый цвет. При прокаливании на высокотемпературной горелке порошок стал светло-серым, после остывания приобрел болотный цвет. Оба прокаливания проводились в алундовом тигле.

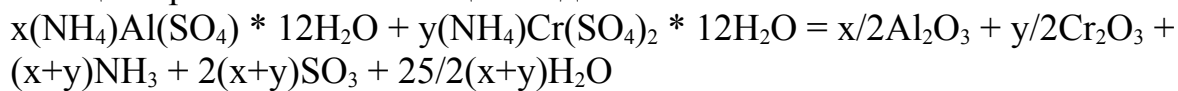
После прокаливания образец был разделен на две части для спекания при температурах 900°C и 1200 °C.

Данный метод имеет свои преимущества и недостатки:

Преимущества	Недостатки
• Существенное понижение температуры синтеза твердых растворов	• Смешанный оксид не всегда получается достаточно чистым • Требуется достичь максимально возможной гомогенизации смеси, иначе получается не однофазная смесь • Необходимо подобрать исходные вещества с низкой температурой разложения • Разложение соединений алюминия и хрома должно происходить при близких температурах

Расчеты для получения порошкообразного рубина из хромоаммонийных
квасцов и алюмоаммонийных квасцов

Реакция прокаливания в общем виде



Формула вещества $\text{Al}_{0,3}\text{Cr}_{1,7}\text{O}_3$.

$$m(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 0,68 \text{ г}$$

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,12 \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 4,27 \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 1,065 \text{ г}$$

$$m(\text{NH}_3)_{\text{уйдет из смеси}} = 0,096 \text{ г}$$

$$m(\text{SO}_3)_{\text{уйдет из смеси}} = 0,904 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{O})_{\text{уйдет из смеси}} = 1,27 \text{ г}$$

Получение порошкообразного рубина соосаждением $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$ Методика получения. Наблюдения. Расчеты.

В качестве реактивов были взяты:

- Десятиводный нитрат хрома III ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)
- Десятиводный нитрат алюминия III ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)

Методика получения:

Взяв необходимые массы десятиводного нитрата хрома III и десятиводного нитрата алюминия III, растворяем их в дистиллированной воде. Получаем прозрачный раствор, цвет которого зависит от мольной доли десятиводного нитрата хрома III (от бесцветного ($X=0,03$) до серо-синего ($X=0,65$)). Далее к полученному раствору по каплям приливали необходимый объем 10% раствора аммиака (под тягой). При этом из раствора выпадал хлопьевидный осадок, имевший цвет исходного раствора. Полученный осадок при комнатной температуре фильтровали на бумажном фильтре.

Спустя неделю осадок на фильтре высох, при этом цвет не изменился. Полученное твердое вещество было перетерто в агатовой ступке. Полученный порошок был помещен в алундовый тигель и прокаливался на газовой горелке. При этом цвет изменился на зеленый, разной степени интенсивности. Далее каждый образец был разделен на 2 части, которые спекались при различных температурах (900°C , 1200°C).

Расчеты

Реакции (в общем виде):



Для получения необходимых образцов были взяты навески:

$\text{Al}_{0,7}\text{Cr}_{1,3}\text{O}_3$	$m(\text{Al}(\text{OH})_3) = 0,7 \text{ г}$ $m(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 1,13 \text{ г}$ $m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 3,365 \text{ г}$ $m(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 4,38 \text{ г}$ $m(\text{NH}_3) = 1,14 \text{ г}$ $m(\text{H}_2\text{O})_{\text{уйдет из смеси}} = 1,21 \text{ г}$
$\text{Al}_{0,9}\text{Cr}_{1,1}\text{O}_3$	$m(\text{Al}(\text{OH})_3) = 0,9 \text{ г}$ $m(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 1,1 \text{ г}$ $m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 4,32 \text{ г}$ $m(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 4,27 \text{ г}$ $m(\text{NH}_3) = 1,13 \text{ г}$ $m(\text{H}_2\text{O})_{\text{уйдет из смеси}} = 1,19 \text{ г}$
$\text{Al}_{1,1}\text{Cr}_{0,9}\text{O}_3$	$m(\text{Al}(\text{OH})_3) = 1,1 \text{ г}$ $m(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 0,9 \text{ г}$ $m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 5,288 \text{ г}$ $m(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 3,495 \text{ г}$ $m(\text{NH}_3) = 1,16 \text{ г}$ $m(\text{H}_2\text{O})_{\text{уйдет из смеси}} = 1,23 \text{ г}$
$\text{Al}_{1,98}\text{Cr}_{0,02}\text{O}_3$	$m(\text{Al}(\text{OH})_3) = 1,98 \text{ г}$ $m(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 0,02 \text{ г}$ $m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 9,519 \text{ г}$ $m(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 0,077 \text{ г}$ $m(\text{NH}_3) = 1,3 \text{ г}$ $m(\text{H}_2\text{O})_{\text{уйдет из смеси}} = 1,38 \text{ г}$
$\text{Al}_{1,66}\text{Cr}_{0,34}\text{O}_3$	$m(\text{Al}(\text{OH})_3) = 1,66 \text{ г}$ $m(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 0,34 \text{ г}$ $m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 7,98 \text{ г}$ $m(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 1,32 \text{ г}$ $m(\text{NH}_3) = 1,25 \text{ г}$ $m(\text{H}_2\text{O})_{\text{уйдет из смеси}} = 1,327 \text{ г}$
$\text{Al}_{1,94}\text{Cr}_{0,06}\text{O}_3$	$m(\text{Al}(\text{OH})_3) = 1,94 \text{ г}$ $m(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 0,06 \text{ г}$ $m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 9,32 \text{ г}$ $m(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 0,233 \text{ г}$ $m(\text{NH}_3) = 1,298 \text{ г}$ $m(\text{H}_2\text{O})_{\text{уйдет из смеси}} = 1,3745 \text{ г}$

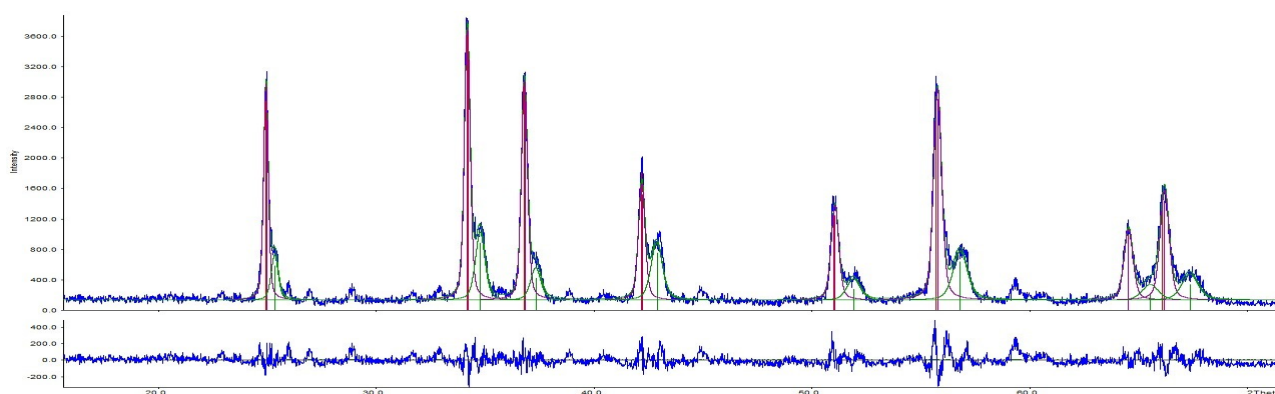
Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ порошков проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 (Cu K α -излучение, изогнутый графитовый монохроматор, $\lambda=1.54187\text{\AA}$).

Фазовый анализ, промер, индиферирование, уточнение методом наименьших квадратов полученных рентгенограмм проводили в пакете программ WinXPow. Для фазового анализа использовалась база порошковых данных ICDD PC-PDF (карточки 10-0173 и 38-1479 для Al₂O₃ и Cr₂O₃ соответственно). Индиферирование проводилось исходя из гексагональной сингонии, группа симметрии – R-3C.

Были получены следующие данные для входящих в состав смесей растворов:

Образец	Температура обжига, °C	Составляющие смеси	a	b	c	α	β	γ	V
P_459	900	61,2%	4,81(4)	4,81(4)	13,127	90°	90°	120°	276,1
		25,3%	4,88(4)	4,88(4)	13,365	90°	90°	120°	263,5
P_451	1200	48,6%	4,82(1)	4,82(1)	13,512	90°	90°	120°	271,6
		14,6%	4,79(3)	4,79(3)	13,074	90°	90°	120°	259,8
P_559	900	76,7%	4,91(2)	4,91(2)	13,462	90°	90°	120°	281,0
		Не разрешаются	-	-	-	-	-	-	-
P_551	1200	71,8%	4,90(4)	4,90(4)	13,431	90°	90°	120°	279,7
		17,3%	4,79(6)	4,79(6)	13,096	90°	90°	120°	260,8
P_659	900	76,7%	4,91(4)	4,91(4)	13,457	90°	90°	120°	281,4
		Не разрешаются	-	-	-	-	-	-	-
P_651	1200	74,0%	4,90(8)	4,90(8)	13,446	90°	90°	120°	280,5
		Не разрешаются	-	-	-	-	-	-	-
P_859	900	98,8%	4,95(3)	4,95(3)	13,597	90°	90°	120°	288,8
		Не разрешаются	-	-	-	-	-	-	-
P_851	1200	88,0%	4,93(4)	4,93(4)	13,547	90°	90°	120°	285,6
		Не разрешаются	-	-	-	-	-	-	-
P_171	1200	24,0%	4,78(1)	4,78(1)	13,391	90°	90°	120°	265,0
		2,5%	4,77(7)	4,77(7)	13,036	90°	90°	120°	257,6
P_031	1200	3,1	4,76(3)	4,76(3)	13,016	90°	90°	120°	255,8
		Не разрешаются	-	-	-	-	-	-	-

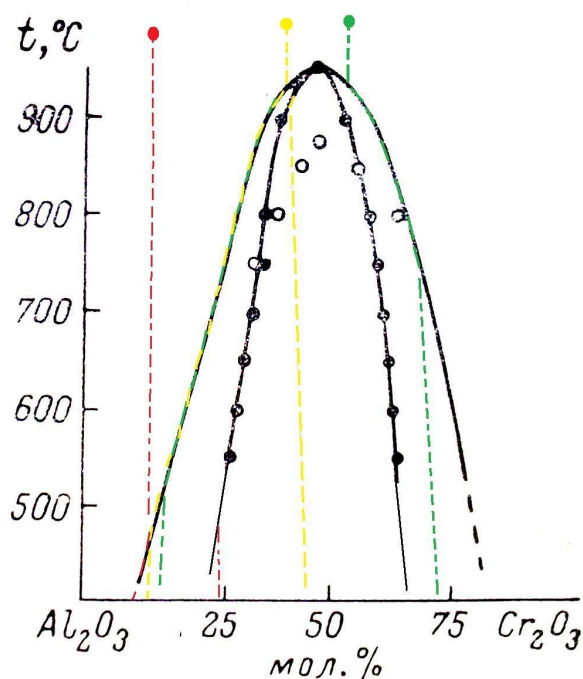


Промер рентгенограммы образца P_459 (уточнение профиля по методу наименьших квадратов)

Выводы

Синтезировано 5 образцов методом соосаждения гидроксидов и один образец методом прокаливании хромаммонийных и алюмоаммонийных квасцов. Показано, что метод соосаждения является преимущественным.

Методом РФА показано, что все полученные образцы являются смесями твердых растворов с различными степенями замещения с составами, соответствующими литературным сведениям по фазовым равновесиям в системе. По результатам промера, индиферентирования и уточнения методом наименьших квадратов (МНК) рентгенограмм получены параметры элементарных ячеек, на основании правила Вегарда оценены составы твердых растворов в полученных смесях. Выяснилось, что при остывании с печкой, все полученные образцы расслаивались на два твердых раствора. При этом в образцах, спекаемых при температуре 1200°C , степень расслоения была меньше, чем в образцах, спекаемых при 900°C (данные о расслоении приведены в таблице выше). Пути расслоения указаны на диаграмме.



Пожелания

Возможно, получение рубина следует сразу начинать методом соосаждения гидроксидов, поскольку этот метод более эффективен, возможно получение образцов более быстрым путем, не происходит выделение ядовитых газов, смесь получается более гомогенной.

Следует исследовать области замещения хромом от 30% до 70%, т.к. в них полученные результаты не полностью соответствуют фазовой диаграмме, полученной из литературных источников.

Список литературы

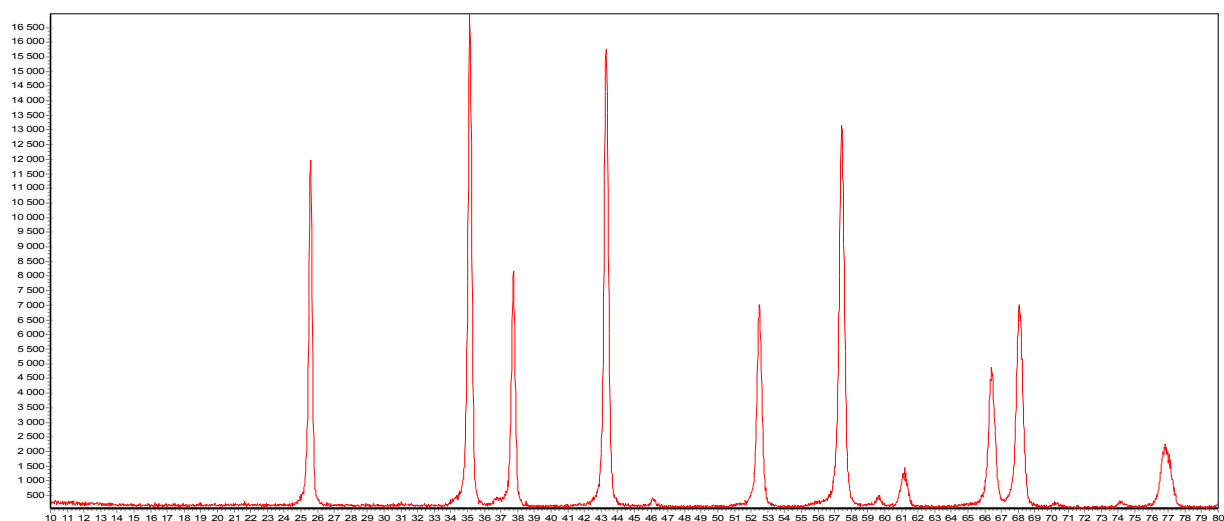
- *Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов*: Справочник. Ред. Ф.Я. Галахов, Р.Г. Гребенщиков. Л.: Наука, 1965–1997
- Параметры элементарной ячейки Al_2O_3 . Balliriano, P.; Caminiti, R.; *Journal of Applied Crystallography*: 2001, 34, 757-762
- Вест. Химия твердого тела (под ред. Ю.Д.Третьякова)

Приложение

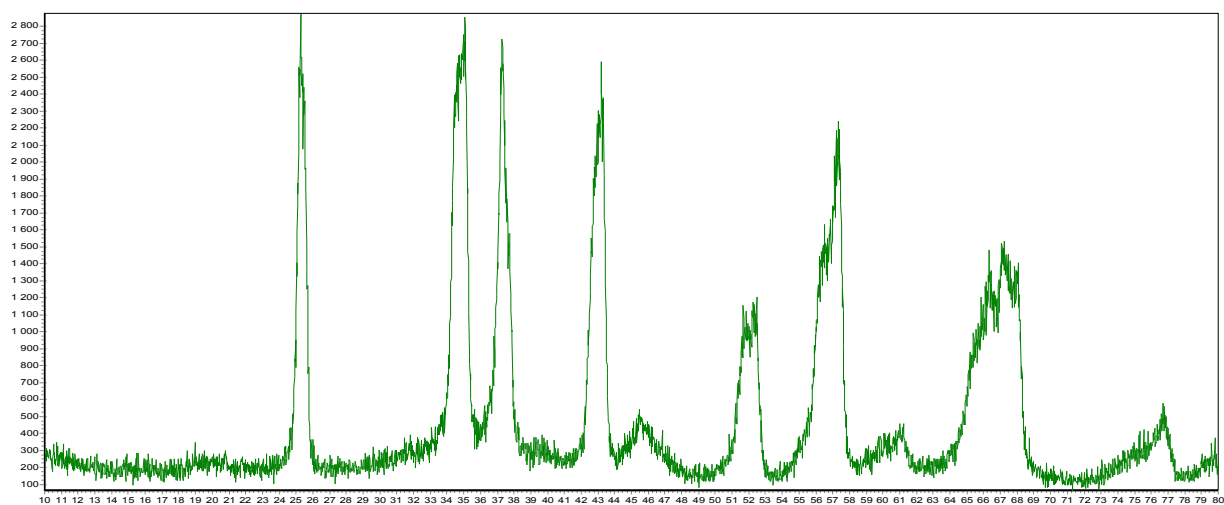
Обозначения образцов:

Обозначение	Процент замещения хромом	Температура обжига, °C
P 459	45	900
P 451	45	1200
P 559	55	900
P 551	55	1200
P 659	65	900
P 651	65	1200
P 859	85	900
P 851	85	1200
P 171	17	1200
P 031	3	1200

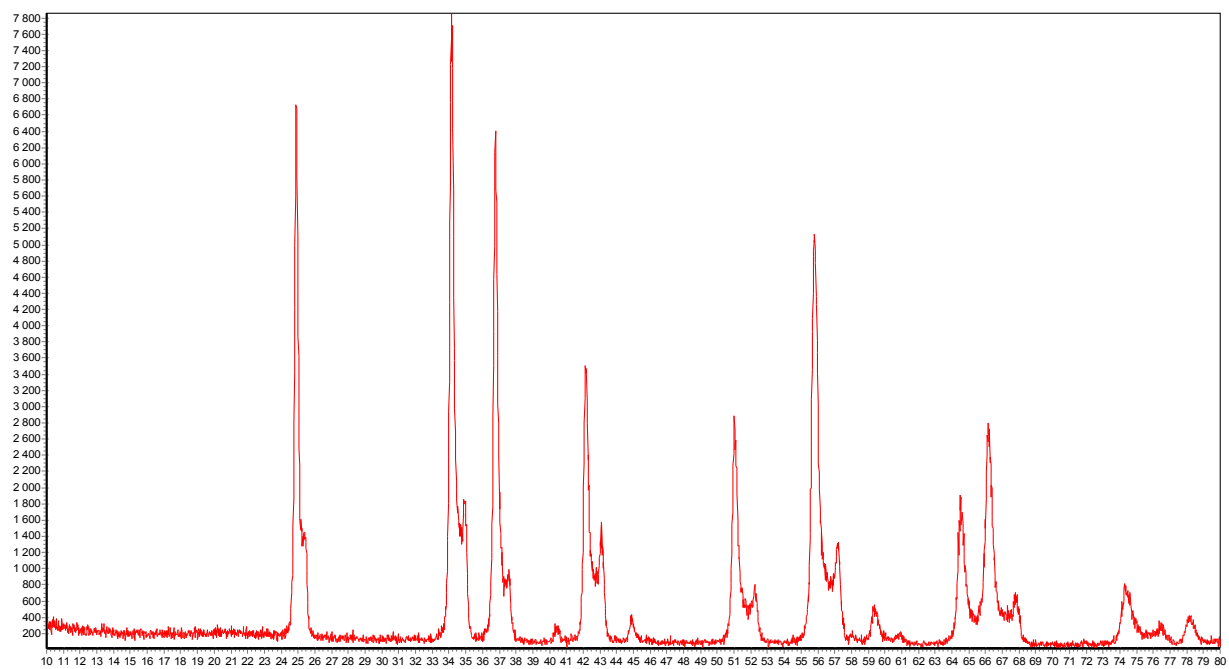
Рентгенограммы образцов:



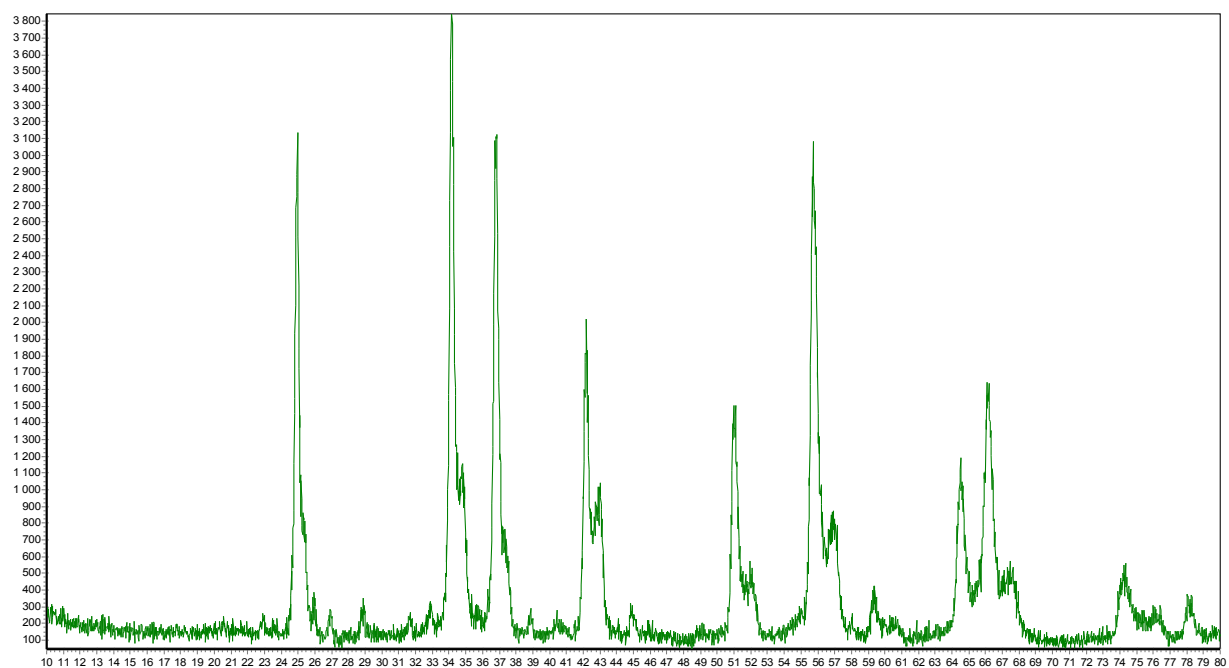
P_031



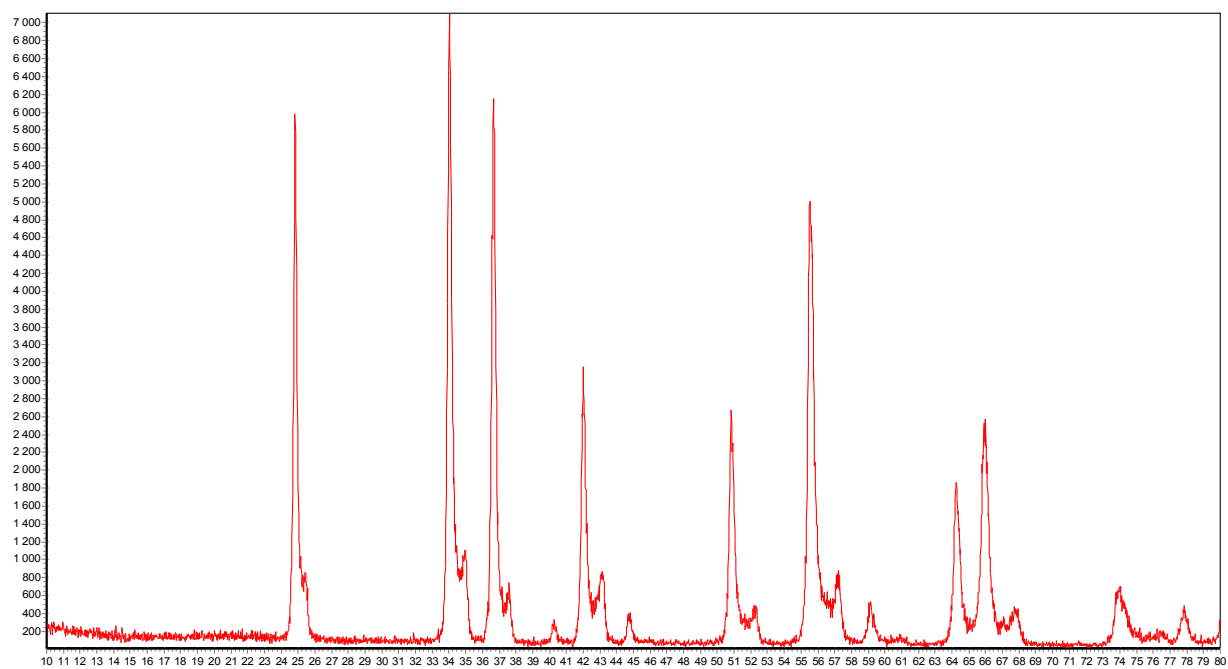
P_171



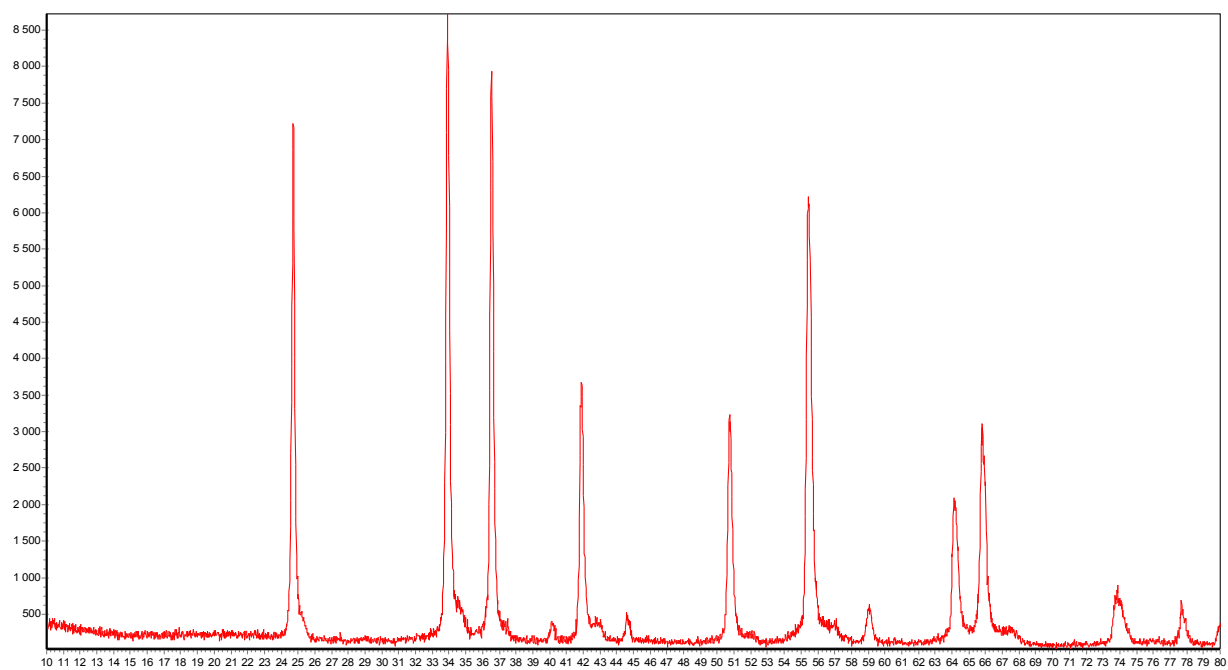
P_451



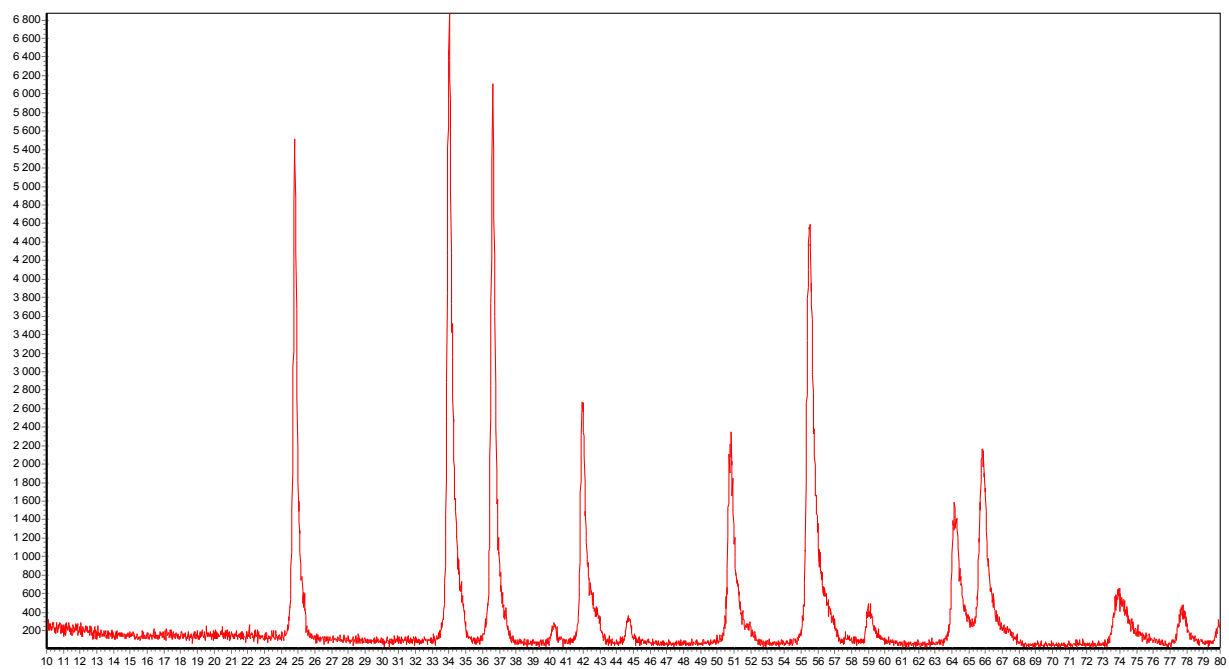
P_459



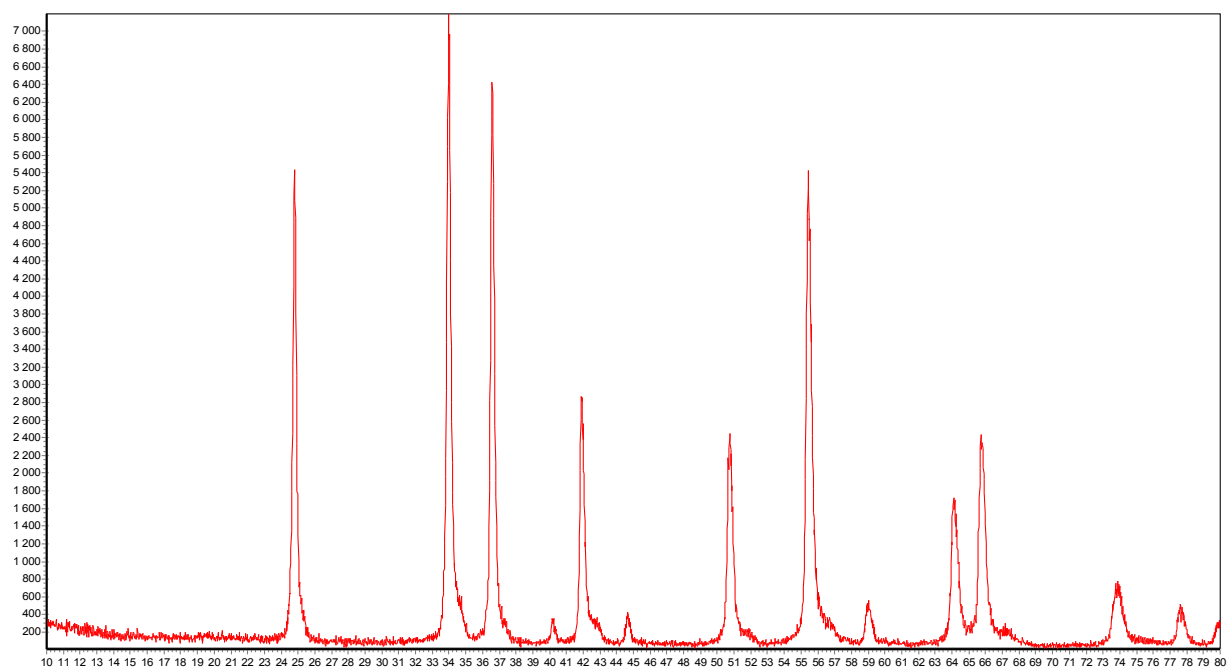
P_551



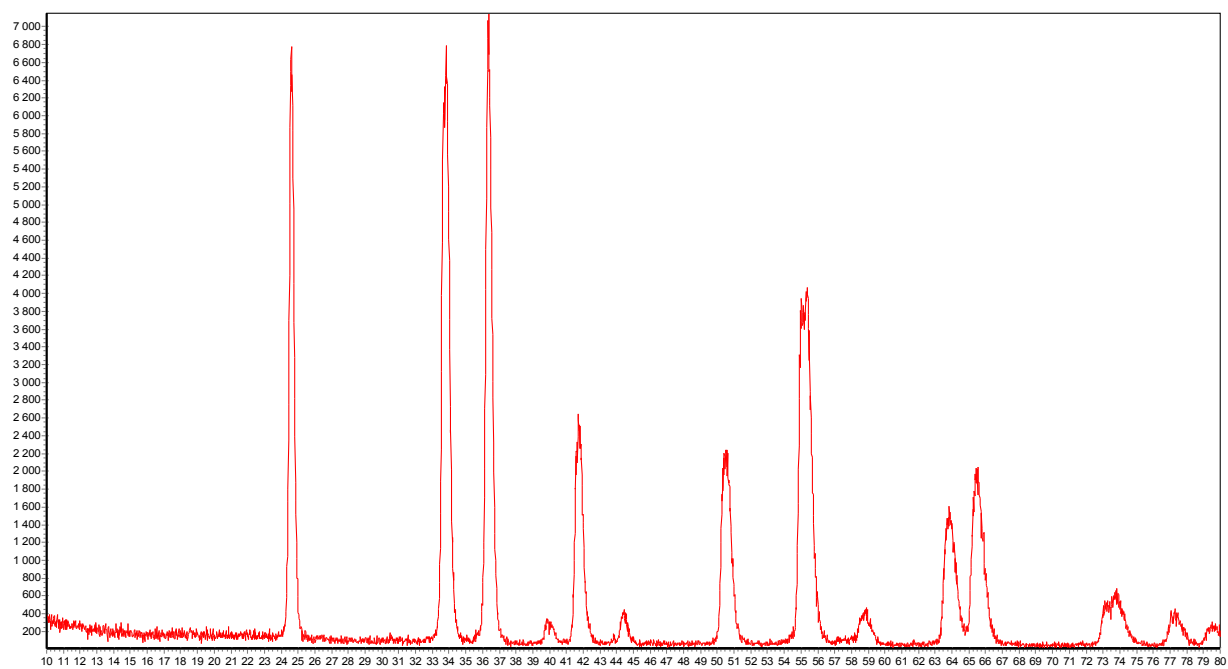
P_559



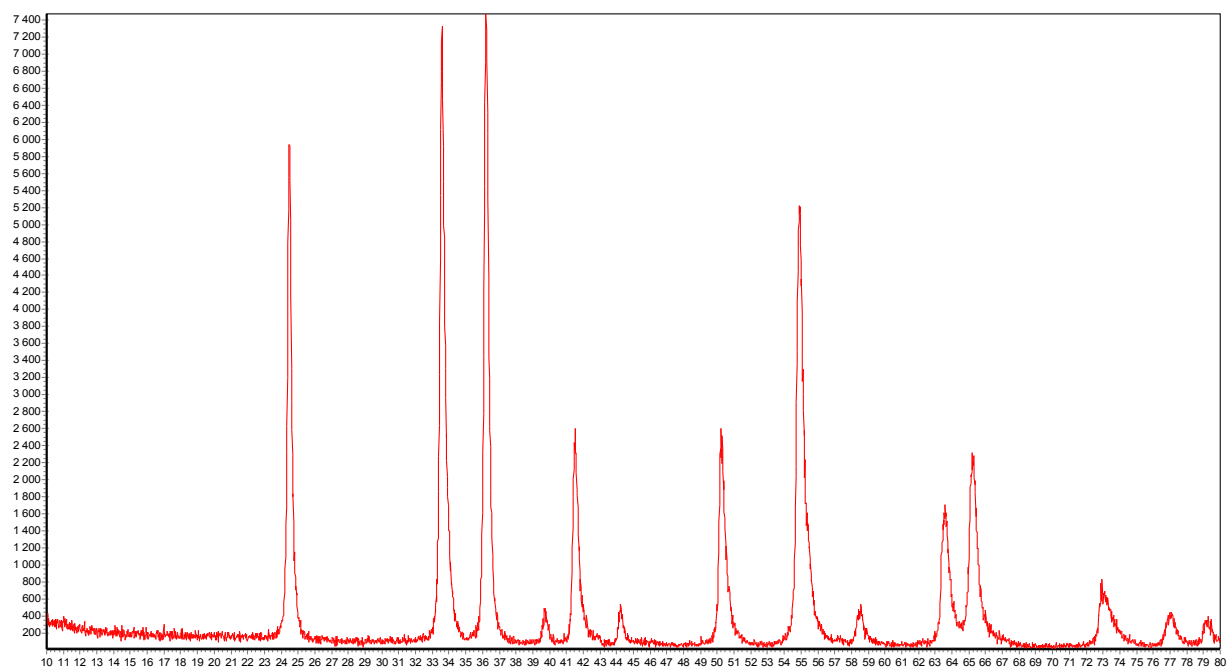
P_651



P_659



P_851



P_859