

Московский государственный университет имени М. В.
Ломоносова
Факультет наук о материалах

Отчет по десятинедельному практикуму

Синтез шпинелей состава $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$
и смешанных оксидных систем $\text{CoO-MgO-Al}_2\text{O}_3$

Выполнили:

Лебедев А.
Овчинников К.
Тебеньков П.

Научные руководители:

Брылёв О.А.
Гаршев А.В.
Жиров А.И.
Колесник И.В.

Москва 2010

Оглавление

Литературный обзор.....	3
Описание практической части.....	7
1. СИНТЕЗ ПРЕКУРСОРОВ.....	7
2. ОКСАЛАТНОЕ СООСАЖДЕНИЕ.....	8
3. ГИДРОКАРБОНАТНОЕ СООСАЖДЕНИЕ.....	9
4. ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ.....	10
Рентгенофазовый анализ полученных веществ.....	11
Расход веществ и пожелания	13
Литература.....	13

Постановка задачи

В качестве задания нам был предложен синтез шпинелей $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$, $\text{Mg}_{0,6}\text{Al}_{0,9}\text{O}_{1,3}$ и $\text{Co}_{0,57}\text{Al}_{0,86}\text{O}_{1,29}$ и выявление взаимосвязи между окраской соединений и их составом.

Литературный обзор

Шпинели - любой класс полезных ископаемых общей формулировки $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_4$, которые кристаллизуются в кубической (изометрической) кристаллической системе с кислородными анионами, устроенными в кубической упакованной завершенной решетке и катионами А и В, занимающими некоторые или все октаэдрические и тетраэдрические места (пустоты) в решетке. А и В могут быть двухвалентными, трехвалентными, или четырехвалентными катионами, включая магний, цинк, железо, марганец, алюминий, хром, титан, и кремний. А и В могут быть одним и тем же металлом в различной степени окисления, такими как в случае Fe_3O_4 (как $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$).

Свойства истинной шпинели

Шпинель кристаллизуется в изометрической системе; общие кристаллические формы - октаэдр. Она может быть бесцветной, но обычно является различными оттенками красного, синего, зеленого, желтого, коричневого или черного. Некоторые шпинели - это известные драгоценные камни. Шпинель самария - самая большая известная шпинель в мире, она весит 500 карат (100 г).

Прозрачные красные шпинели называются рубинами. В прошлом, шпинели и рубины были одинаково известны как рубины. После 18-ого столетия слово рубин использовалось только для красного драгоценного минерального камня корунда.

Возникновение

Истинная шпинель долго находилась в драгоценном каменном гравии Шри-Ланки и в известняках провинции Бадахшан, в настоящее время в Афганистане и в Бирме. Недавно качественные шпинели драгоценного камня были также найдены в мраморе Люка Иана (Вьетнам), Макенжи и Матомбо (Танзания), Тсаво (Кения) и Илакака (Мадагаскар). Шпинель находят как метаморфический минерал, и также как основной минерал в редких магматических породах; в этих магматических породах магний является неустойчивым в щелочах относительно алюминия, и алюминиевая окись может сформироваться как

минеральный корунд или может объединиться с магнием, чтобы сформировать шпинель. Это то, из-за чего шпинель и рубин часто находятся вместе.

Шпинель, $(\text{Mg}, \text{Fe}) (\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$, распространена в перидотите в верхних слоях мантии Земли, между 450 км и 670 км; ниже той глубины шпинель окислена.

Шпинель

$(\text{Mg}, \text{Fe}) \text{Al}_2\text{O}_4$, обогащенная Ca-Al - общий минерал во включениях некоторых метеоритов.

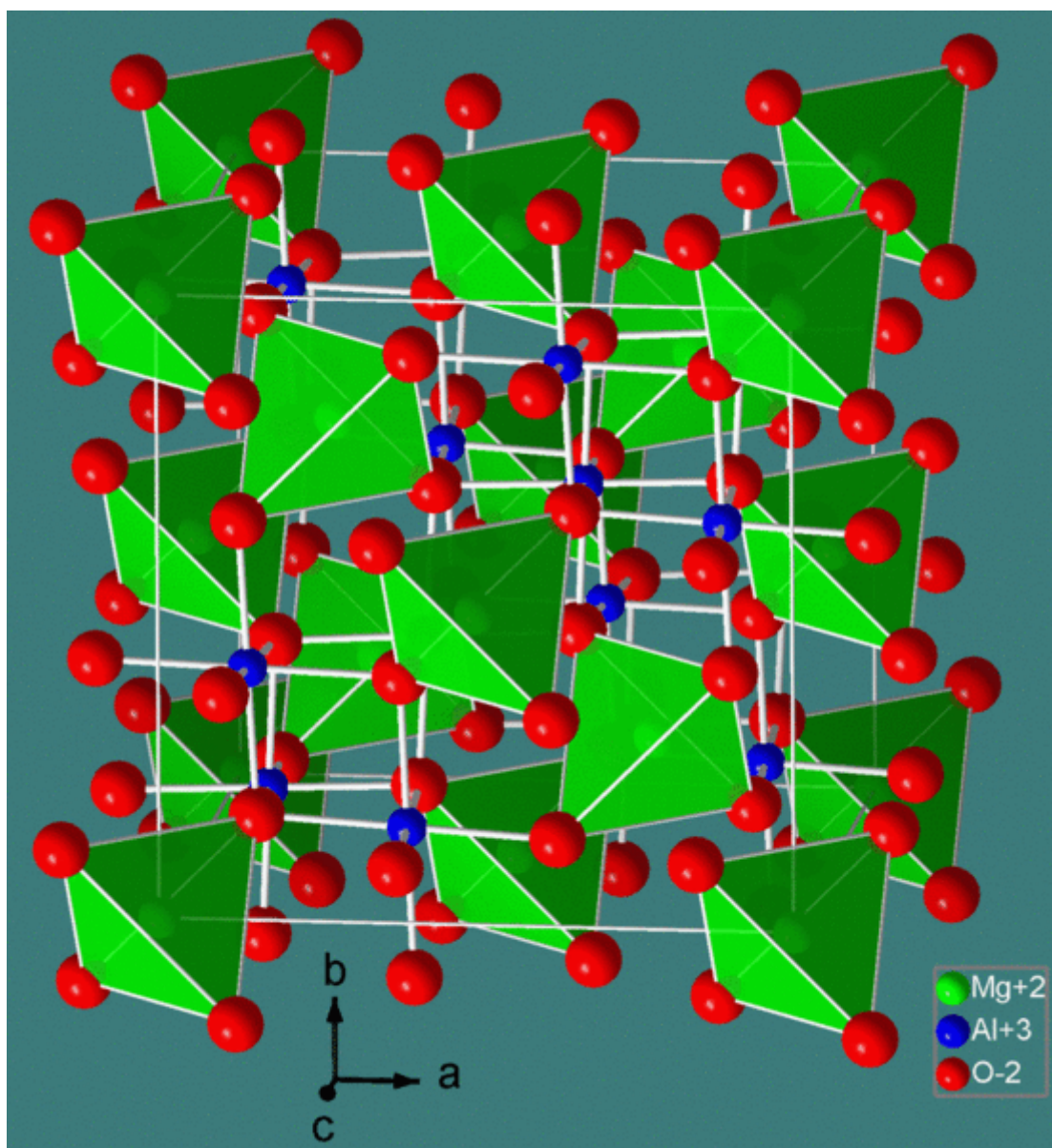
Структура шпинели

Структура шпинели была впервые изучена Брэггом и Нишикава, ее элементарная ячейка содержит восемь «молекул» $(\text{Al}, \text{B2 III})\text{O}_4$. Относительно большие ионы кислорода образуют гранецентрированную кубическую решетку. В такой плотно упакованной кубической структуре существуют два вида пустот (мест): тетраэдрические и октаэдрические, окружение которых состоит из четырех и шести ионов кислорода соответственно. На каждые 32 атома кислорода с плотнейшей упаковкой приходятся 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. Поэтому было бы естественно в тетраэдрические позиции поместить атомы А, а в октаэдрические – атомы В.

В шпинели MAl_2O_4 , где $\text{M} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$ или Zn , имеют именно такую структуру, но у некоторых шпинелей атомы А и В расположены по-другому. В таких структурах восемь тетраэдрических позиций заняты не атомами А, а половиной атомов В; остальная половина атомов В вместе с атомами А статистически размещена по 16 октаэдрическим позициям. Такие «обращенные» шпинели обычно обозначают формулой $\text{B}(\text{AB})\text{O}_4$, чтобы отличить их от шпинелей первого типа AB_2O_4 . Структура обращенной шпинели немного отличается энергией стабилизации кристаллического поля (CFSE) существующих переходных металлов.

Много лет теория кристаллического поля объясняла распределение катионов в пределах шпинелей. Поскольку октаэдрические и тетраэдрические положения в решетке производят различное количество CFSE, утверждалось, что расположение катиона, который произвел больше CFSE, будет самым устойчивым. Это так, потому что доминирующее взаимодействие стабилизации в твердых частицах не энергия стабилизации кристаллического поля, произведенная взаимодействием лигандов с d-электронами, а σ -

взаимодействиями между металлическими катионами и анионами кислорода. Это может объясняться аномалиями в структурах шпинели, но не энергией стабилизации кристаллического поля. Только в случаях, когда этот подход, основанный на размере, указывает на предпочтение одной структуры другой, эффекты кристаллического поля имеют различное значение — но в действительности они оказывают малое влияние, которое часто не существенно.



Для описания структуры удобно разделить элементарный куб с ребром a на восемь октантов с ребрами, равными $\frac{1}{2}a$, как показано на рис.1. Анионы ионы кислорода размещаются одинаково во всех октантах. Каждый октант содержит четыре аниона, которые образуют тетраэдр, как показано на рис. 2. Ребро гранецентрированного куба, образованного ионами кислорода, равно $\frac{\sqrt{2}}{2}a$.

Октанты в элементарной ячейке, которые имеют только одно общее ребро, в отношении расположения катионов идентичны (см. рис. 1). На рис. 2 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.

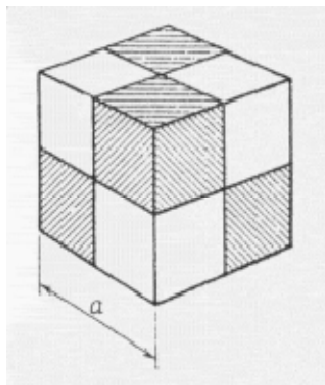


Рис. 1 Схематическое изображение элементарной ячейки шпинельной структуры.

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 $\frac{a}{2}$.

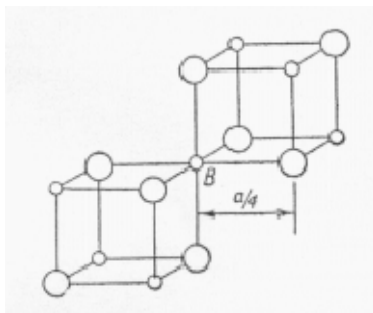


Рис. 2. Ближайшее окружение катиона, находящегося в октаэдрическом узле шпинельной структуры. Большие кружки - ионы кислорода, малые кружки - ионы металла в октаэдрических узлах.

Окружение иона, находящегося в тетраэдрическом узле, другими ионами имеет строго кубическую симметрию. Этого нельзя сказать об окружении иона в 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 рис. 3.

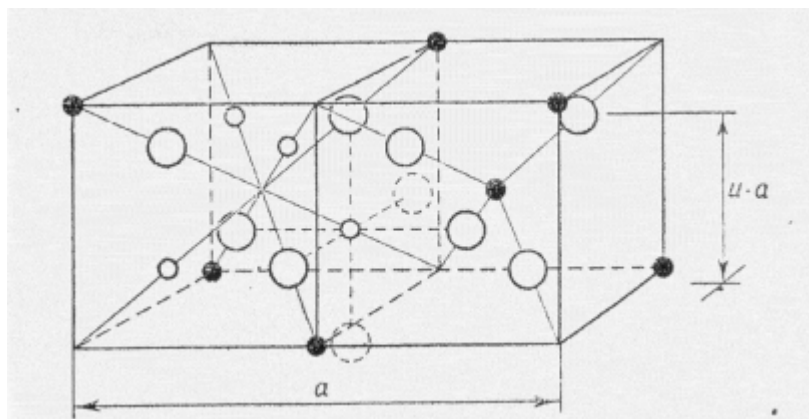


Рис. 3. Два октанта шпинельной структуры. Большими светлыми кружками обозначены ионы кислорода, малыми светлыми и черными ионы металла в октаэдрических и тетраэдрических узлах соответственно.

CoAl_2O_4 имеет структуру нормальной шпинели, а MgAl_2O_4 обращен на 88%, т.е. атомы магния занимают 1/8 часть тетраэдрических пустот.

Что касается других бинарных разрезов нашей трехкомпонентной системы, то наличие твердых растворов Al_2O_3 в MgAl_2O_4 при процентном содержании Al_2O_3 в системе Al_2O_3 - MgO более 93% (т.н. $\delta 1$ ($a=b=7.940$ $c=7.800$ и $\delta 2$ $a=a_0=7.945$ $b=2a_0=15.89$ $c=1.473$ -фазы с модулированной шпинельной структурой)), при содержании Al_2O_3 <50% образуется сугубо нестехиометрическая смесь $\text{MgO} + \text{MgAl}_2\text{O}_4$. В разрезе $\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ обнаружена узкая область существования твердого раствора вблизи CoO и широкая у шпинели $\text{CoO} \cdot n \text{Al}_2\text{O}_3$.

Описание практической части

В процессе работы были опробованы три различных метода синтеза: твердофазный синтез, оксалатное соосаждение и карбонатное соосаждение.

Для успешного проведения синтеза, были первоначально заготовлены следующие прекурсоры:

магнийаммонийный шенит $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

и кобальтаммонийный шенит $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

В наличие также были алюмоаммонийные квасцы $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.

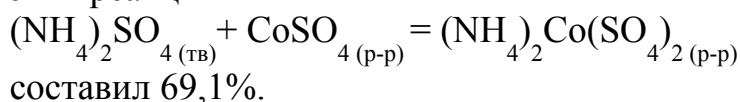
1. Синтез прекурсоров.

1.1. Синтез прекурсора $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Для этого из имевшегося в наличии кристаллогидрата сульфата кобальта $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ был приготовлен при температуре около 80°C раствор сульфата кобальта (0,089 моль), к которому был добавлен в соответствии со

стехиометрическим соотношением сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. После чего раствор был подвергнут охлаждению в кристаллизаторе, и, в соответствии с тем, что растворимость кобальтаммонийного шенита падает с уменьшением температуры, был получен осадок, высушенный на стеклянном фильтре. После, шенит был высушен в чашке Петри в течение пяти суток.

Выход продукта, по сравнению с теоретическим, рассчитанным на основе уравнения реакции

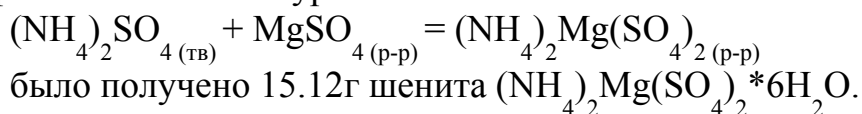


1.2. Синтез прекурсора $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Синтез был проведен аналогично описанному в предыдущем разделе. В качестве исходных веществ были использованы кристаллогидрат сульфата магния $(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ и сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Ориентировочно, необходимая масса продукта 15 г. Предполагаемый выход реакции 50 %. Следовательно, расчет ведем для 30 г. продукта.

В результате реакции кристаллогидрата сульфата магния $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ с сульфатом аммония по уравнению

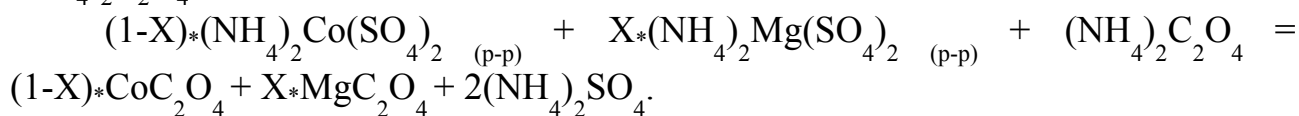


2. Оксалатное соосаждение.

Данный метод, наряду с карбонатным соосаждением имеет целый ряд преимуществ перед твердофазным синтезом, главнейшее из которых, это отсутствие необходимости в высокотемпературном прокаливании образцов.

Для получения шпинелей методом оксалатного соосаждения были выбраны два образца, содержащие 60% MgO, 40% CoO (и 90% MgO, 10% CoO), то есть отвечающий составу $\text{Mg}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}$ ($\text{Mg}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}$).

Суть метода состоит в следующем: выпадение малорастворимого оксалата переменного состава $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, из которого при дальнейшем прокаливании улетучивается CO_2 , оставляя оксид состава $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$. Были приготовлены соответствующие растворы, содержащие $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, к котором был в избытке прибавлен оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Согласно реакции:

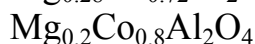
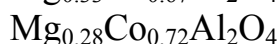
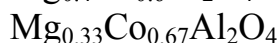
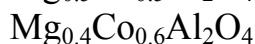
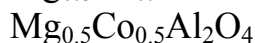


После выпадения осадка полученные смеси были отфильтрованы на стеклянном фильтре, перетёрты, и помещены в тигли для дальнейшего разложения путем прокаливания в пламени газовой горелки.

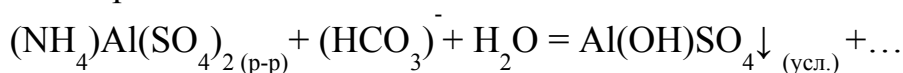
После чего смеси были еще раз перетерты и прокалены на воздуходувной горелке с целью разложения оксалатов до соответствующих оксидов. В результате были получены вещества розового цвета ($\text{Mg}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}$) и тёмно-бордового ($\text{Mg}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}$). Подробнее о них в разделе "обсуждение результатов".

3. Гидрокарбонатное соосаждение.

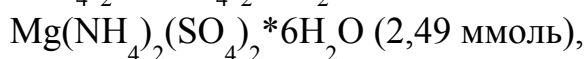
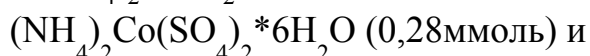
Методология данного способа ничем не отличается от ранее предложенного оксалатного соосаждения, однако этот метод имеет то преимущество, что при его использовании несколько более высоким получается практический выход продукта, что связано, по-видимому, с тем, что карбонаты имеют меньшую по сравнению с оксалатами растворимость. Методом гидрокарбонатного соосаждения были получены следующие образцы:



Аналогично ранее описанному способу синтез проводился в согласии с уравнением реакции:



Для проведения реакции был приготовлен раствор, содержащий 2,7г.



к которому был в избытке 10% прибавлен гидрокарбонат натрия

При смешивании веществ необходимо было поддерживать температуру раствора около 100 °С. Затем, осадок несколько раз промывался горячей водой для очистки раствора от ионов SO_4^{2-} (которые были проверены раствором нитрата бария).

Полученная смесь была отфильтрована на бумажном фильтре, высушена, сначала при комнатной температуре, а потом в сушильном шкафу, при температуре 80 °С, перетерта, и помещена в тигель для дальнейшей прокалки на газовой горелке.

После чего смесь была еще раз перетерта и прокалена на воздуходувной горелке с целью разложения карбонатов до соответствующих оксидов.

4. Твердофазный синтез.

Этот метод, несмотря на кажущуюся сложность, обусловленную необходимостью прокаливания образцов при сравнительно высоких температурах (до 1200°C), имеет свои преимущества, обусловленные, прежде всего тем, что в данном случае отсутствует необходимость в приготовлении растворов и последующей кристаллизацией продукта из них. Еще одним преимуществом данного метода, по сравнению с соосаждением, является крайне высокий практический выход продукта, обусловленный отсутствием необходимости в фильтровании маточных растворов.

1) тщательная гомогенизация заранее сформированной смеси, отвечающей составу получаемого соединения,

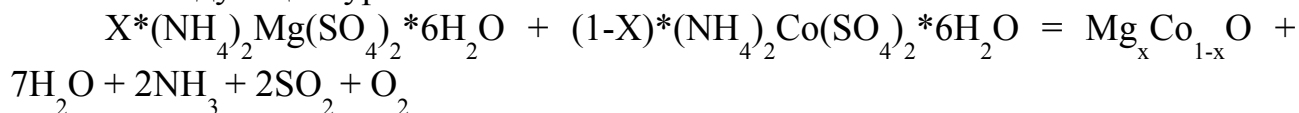
2) прокаливание смеси в фарфоровых тиглях на газовой горелке (Т до 500°C) с целью удаления легко летучих примесей (например, воды, входящей в состав кристаллогидрата),

3) прокаливание в алундовом тигле на воздуходувной горелке (Т до 750°C) с целью разложения шенитов до соответствующих оксидов,

4) отжиг в печи при температуре 1200°C.

Рассмотрим сначала бинарный разрез CoO-MgO трехкомпонентной системы CoO-MgO-Al₂O₃.

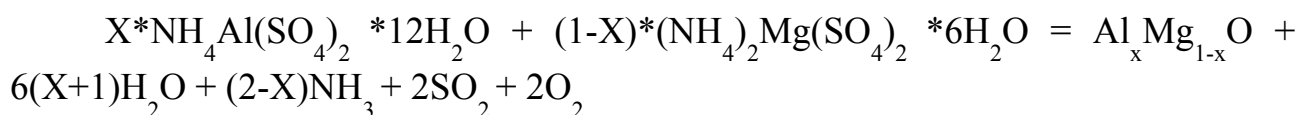
Общую реакцию, протекающую в процессе твердофазного синтеза можно описать следующим уравнением:



Методом твердофазного синтеза были получены соединения следующего состава:

- Co_{0.62}Mg_{0.38}Al₂O₄,
- Co_{0.5}Mg_{0.5}Al₂O₄
- Co_{0.28}Mg_{0.72}Al₂O₄
- Co_{0.5}Mg_{0.5}O
- Co_{0.57}Mg_{0.86}O_{1.29}
- Mg_{0.57}Al_{0.86}O_{1.29}

Рассмотрим бинарный разрез MgO-Al₂O₃ трехкомпонентной системы CoO-MgO-Al₂O₃. Общую реакцию, протекающую в процессе твердофазного синтеза можно описать следующим образом:



$\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ (50%CoO 50% MgO)

Для синтеза было взято:

1,62 г. $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4.5 ммоль) и

1,778 г. $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4,5 ммоль)

По итогам описанной выше процедуры было получено вещество темно синего цвета. Необходимо отметить синтез фазы

$\text{Mg}_{0,4}\text{Al}_{1,2}\text{O}_{2,2}$ (60% Al_2O_3 40% MgO)

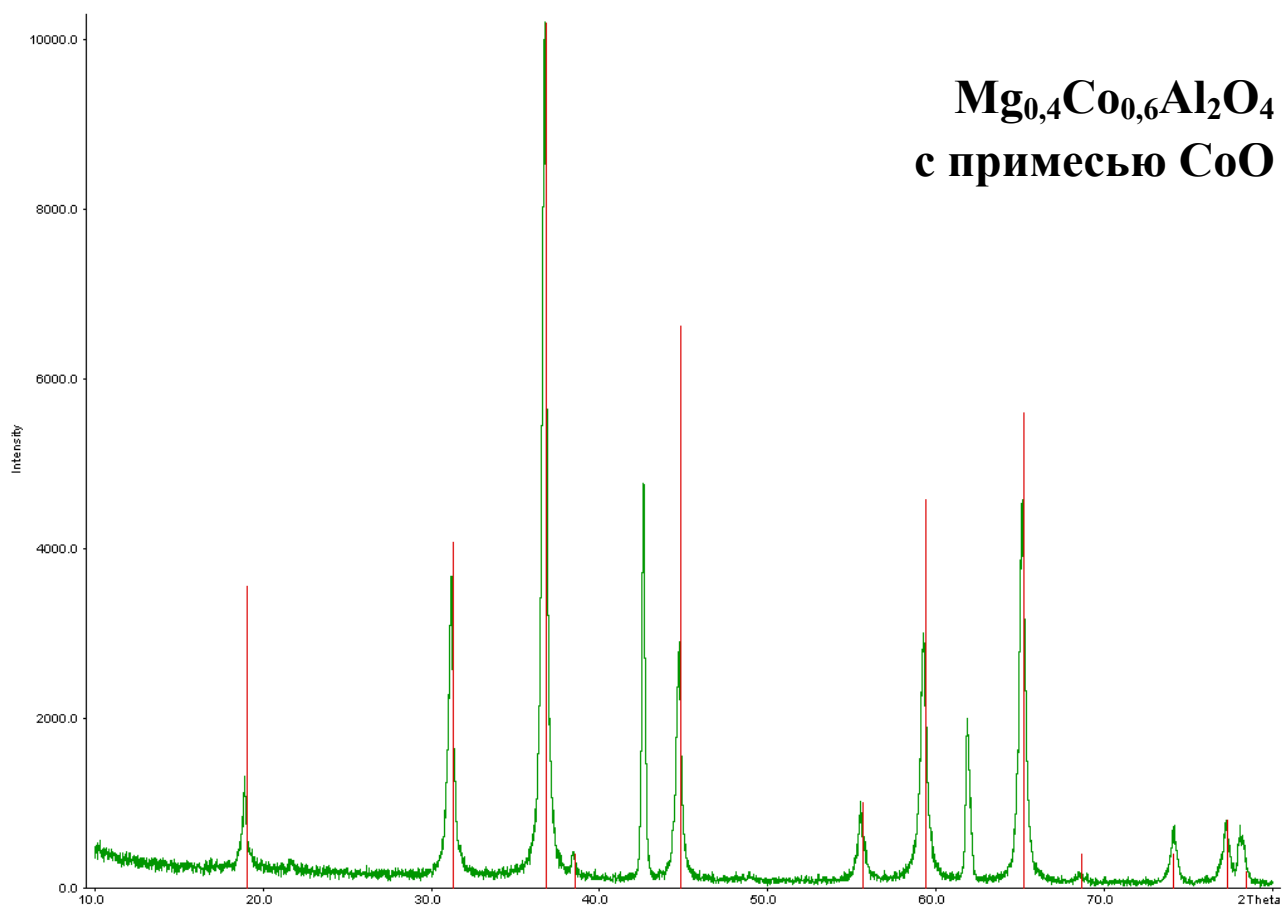
Для синтеза было взято:

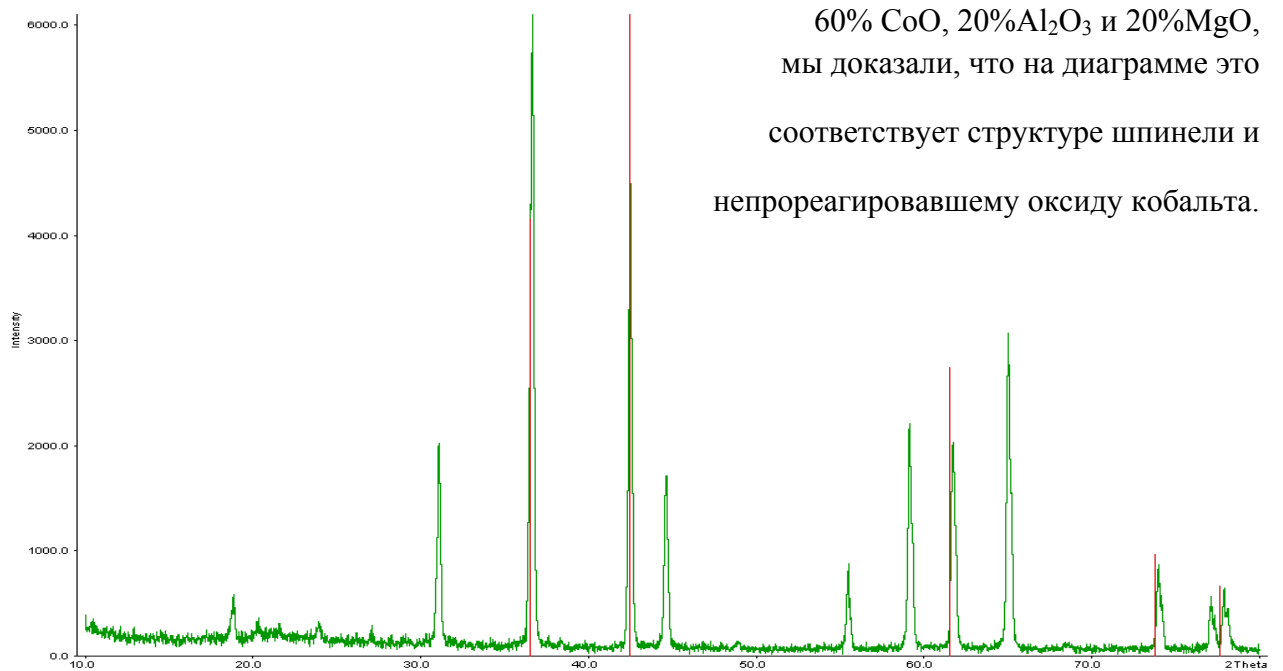
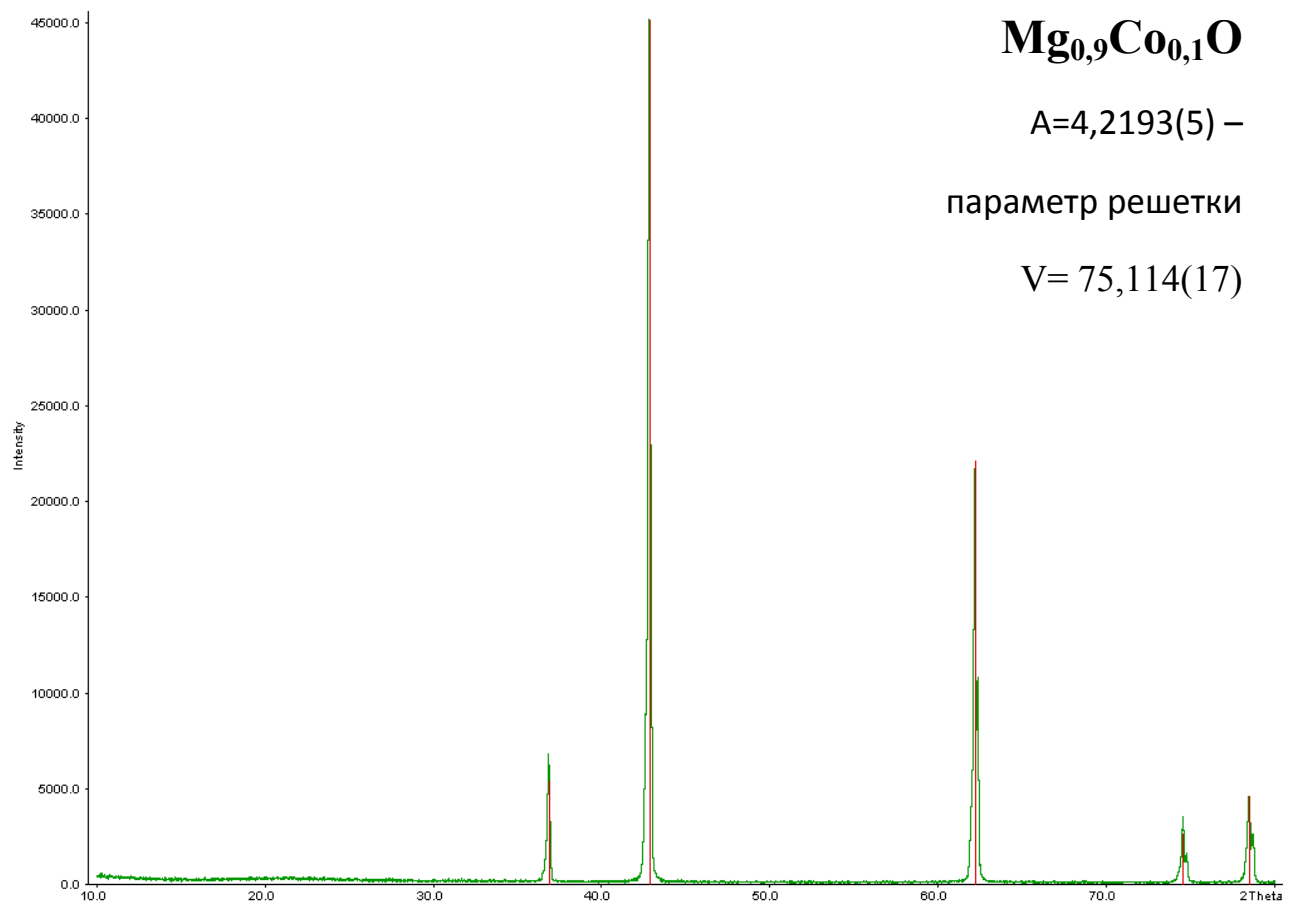
1г. $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.77 ммоль) и

0.366г $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (0.92ммоль)

По итогам описанной выше процедуры было получено вещество белого цвета.

Рентгено-фазовый анализ





В ходе работы было разбито 2 алундовых тигля и один стеклянный стакан объемом 1000мл

Пожелания:

- 1) Не брать для замещения шпинели больше 50% CoO ($x > 0,5$ в соединении $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$), иначе цвет будет слишком темным и практически неотличим от черного.
- 2) Работайте в очках, дабы избежать попадания кипятка или веществ в глаза (проверенно опытным путем).
- 3) Ведите правильные расчеты для получения шпинелей т.к. они очень «капризные» и не терпят погрешностей.
- 4) Правильно рассчитывайте рабочее время, и начинайте работать уже с первых занятий, прежде прочитав отчеты прошлых лет и советуясь с преподавателями.
- 5) По возможности как можно точнее определить границы существования твердых растворов.

Используемая литература:

- 1) Практикум по неорганической химии (под руководством Третьякова Ю.Д.). Издательский центр «Академия», 2004.
- 2) Справочник химика. Т.3. М.: Химия, 1965.
- 3) Общая и неорганическая химия/Н.С.Ахметов – М.; Издательство «Высшая школа», 2003.
- 4) Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов. Чистые химические вещества (руководство по приготовлению неорганических реактивов и препаратов). Москва, "Химия", 1974.
- 5) <http://en.wikipedia.org/wiki/Spinel>