

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова

Факультет наук о материалах

Отчет по десятидневному практикуму:

Получение шпинелей состава
 $Mg_{(1-x)}Co_xAl_2O_4$, $MgAl_{(2-x)}Cr_xO_4$
и бинарной системы $Mg_{(1-x)}Co_xO$

Выполнили студенты 1 курса:

Купчинская Н.Е.
Курильчик С.А.
Гришко А.Ю.

Руководители:

Жиров А.И.
Брылев О.А.
Гаршев А.В.
Григорьева А.В.

Москва, 2011

Оглавление

1. Введение	3
2. Обзор литературы	3
3. Экспериментальная часть	5
3.1. Получение исходных веществ	5
3.2. Получение шпинелей	7
3.3. Синтез бинарной системы $Mg_{(1-x)}Co_xO$	10
4. Анализ полученных результатов.....	Ошибка! Закладка не определена.
5. Приложение	11
1.1. Расчётные таблицы.....	11
1.2. Растворимости	12
1.3. Рентгенограммы	12
6. Список литературы	14

1. Введение

Целью данной работы было приобретение навыка работы с лабораторным оборудованием и реактивами. Для достижения данной цели, была поставлена задача исследования возможности образования твёрдых растворов состава $Mg_{(1-x)}Co_xAl_2O_4$, $MgAl_{(2-x)}Cr_xO_4$ и бинарной системы $Mg_{(1-x)}Co_xO$.

Для получения твёрдых растворов были применены три синтетических подхода:

- Сплавление двойных солей
- Гидрокарбонатное соосаждение
- Оксалатное соосаждение

Полученные вещества были изучены методом рентгенофазного анализа.

2. Обзор литературы

Все полученные нами вещества являются твёрдыми растворами. Твёрдые растворы – фазы переменного состава, в которых атомы различных элементов расположены в общей кристаллической решётке. Способность образовывать твёрдые растворы свойственная всем кристаллическим твёрдым телам. В большинстве случаев она ограничена узкими пределами концентраций. [1]

Все соединения являются шпинелями. Шпинели образуют большой класс соединений, чьи кристаллические структуры родственны минералу $MgAl_2O_4$, который также называют классической или благородной шпинелью.

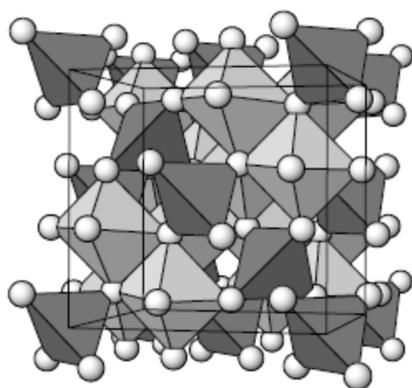


рис.1

Общая формула - XY_2O_4 . Элементарная ячейка кристалла состоит из восьми октантов, в которых чередуются тетраэдры XO_4 и YO_4 . Атомы кислорода образуют кубическую гранецентрированную решётку. Атомы X занимают тетраэдрические позиции, Y – октаэдрические.

В качестве примера рассмотрим кристаллическую решётку $MgAl_2O_4$ (рис. 1). 32 атома кислорода при плотнейшей шаровой упаковке образуют 32 тетраэдрические и 64 октаэдрические пустоты. Восемь первых в свободном порядке заполняются атомами магния. 16 октаэдров свободно заполняются атомами алюминия.

Не все соединения подобного типа обладают нормальной структурой, в которой атомы X занимают тетраэдрические позиции, а Y – октаэдрические. Вместо этого они образуют структуру обращённой шпинели, в которой половина атомов Y занимает тетраэдры, а вторая половина вместе с атомами X распределены по октаэдрам. Причём заселённость октаэдрических позиций может быть случайной или упорядоченной. Подобные шпинели называются обращёнными.

Рассматриваемые в данной работе шпинели представляют собой бесцветную матрицу, в которую вводятся добавки окрашенных ионов, называемых *хромофорами* (источниками окраски).

Согласно правилам Юм – Розери, непрерывные т.р. замещения в металлических системах образуются лишь теми элементами, которые, во-первых, имеют сходные по размеру атомные радиусы (отл. не более 15%) и, во-вторых, находятся не слишком далеко друг от друга в электрохимическом ряду напряжений. [2. С. 560].

Окраска твёрдых растворов зависит от содержания и типа элемента-хромофора (обуславливающего окраску – Cr, Co), т.е. от состава вещества. Варьируя состав, можно регулировать окраску материала. Следует отметить, что не всегда шпинели образуют друг с другом твердые растворы в любых отношениях, и при некоторых составах вместо них могут получаться смеси совсем других оксидов.

3. Экспериментальная часть

3.1. Получение исходных веществ

Опишем некоторые общие приёмы проведения синтеза, чтобы избежать повторений. Для получения двойных солей были использованы кристаллогидраты. Для приготовления насыщенных растворов солей из кристаллогидратов необходимо пересчитать р-римости, данные в справочнике для солей, на кристаллогидраты. В справочнике химика р-римость приводится в граммах в-ва на 100г раствора. Мы сочли удобным оперировать растворимостями, выраженными в молях.

$$\chi = \frac{S/M(\text{соли})}{S/M(\text{соли}) + \frac{100}{18}} = \frac{1}{1 + \frac{100 * M(\text{соли})}{18 * S}}$$

χ – мольная доля р-рённого в-ва

S – р-римость на 100г р-ра (данные из справочника химика, т.3)

Для кристаллогидратов это выражение принимает вид:

$$\chi = \frac{n}{n + x * n + \frac{m(H_2O)}{18}} = \frac{n}{n(1 + x) + \frac{m(H_2O)}{18}} = \frac{1}{(1 + x) + \frac{m(H_2O)}{18 * n}}$$

n – кол-во кристаллогидрата (оно же кол-во безводной соли)

x – число молекул воды в составе кристаллогидрата

Откуда масса воды, в которой растворится КГ составит:

$$m(H_2O) = \frac{18n(1 - \chi(1 + x))}{\chi}$$

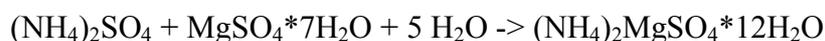
Для расчётов, связанных с безводными солями, удобнее будет оперировать массовыми долями:

$$\omega(\text{масс.}) = \frac{S}{S + 100}$$

3.1.1. Получение магнийаммонийного шенита

Вещество	М	М(КГ)	S, 70°C
(NH ₄) ₂ SO ₄	132	-	90,6
MgSO ₄	120	246	59,2
(NH ₄) ₂ MgSO ₄	156	372	-

В качестве исходных реагентов были использованы (NH₄)₂SO₄ и MgSO₄*7H₂O.



Для получения 0,1 моль магнийаммонийного шенита потребуется по 0,1 моль сульфата аммония и семиводного сульфата магния.

Массовая доля (NH₄)₂SO₄ в насыщенном(70°C) растворе составит: 59,2/159,2 = 0,37

$$m((NH_4)_2SO_4) = 13,2г \quad \Rightarrow V(H_2O) = 13,2/0,37 - 13,2 = 22,3мл$$

Мольная доля MgSO₄*7H₂O в насыщенном(70°C) растворе составит:

$$\chi = \frac{1}{1 + \frac{100 * 120}{18 * 59,2}} = 0,081$$

$$n(MgSO_4 \cdot 7H_2O) = 0,1 моль \quad \Rightarrow V(H_2O) = \frac{18 * 0,1(1 - 0,081(1 + 7))}{0,081} = 7,822мл$$

Выбор температуры для проведения синтеза делался на основании двух конкурирующих факторов: наибольший выход продукта в результате охлаждения, удобство синтеза.

После сливания горячих насыщенных растворов, стакан помещался в кристаллизатор. Раствор перемешивался до прекращения понижения температуры и выпадения осадка.

Полученный продукт отфильтровывался на водоструйном насосе и высушивался на воздухе.

3.1.2. Получение хромаммонийных квасцов

Хромаммонийные квасцы получают по ОВР между дихроматом аммония и этанолом в присутствии серной кислоты:



К тёплому разбавленному (40%) раствору серной кислоты при перемешивании добавляют растёртый дихромат аммония. Если вы брали не готовый р-р, а разбавляли концентрированную кислоту, то греть его вам не придётся, поскольку разбавление происходит с выделением тепла. Полученный раствор ставят под тягу в кристаллизатор с холодной водой и по каплям приливают рассчитанное количество спирта. Заметим, что температура в стакане не должна подниматься выше 40°C, потому что при более высоких температурах в растворе образуются ионы сложного состава, окрашенные в зелёный цвет. После прекращения взаимодействия следует сменить охлаждающую смесь и кристаллизовать образовавшиеся хромаммонийные квасцы.

Содержимое стакана фильтруется на водоструйном насосе, затем промывается холодным 10% р-ром серной кислоты, затем 3-5мл холодной воды, после 3-5мл спирта. Полученный препарат высушивается на воздухе.

3.2. Получение шпинелей

Сплавление двойных солей

Методика:

Рассчитанные количества магнийаммонийного шенита, кобальтаммонийных шенита и алюмоаммонийных квасцов перетираются в ступке. Смесь помещается в алундовый тигель и прокаливается под тягой на газовой горелке до прекращения выделения газов. Получившаяся смесь вновь перетирается и прокаливается уже на воздуходувной горелке. Финальный аккорд – прокалывание в печи при 1200°C.

Уравнение реакции:



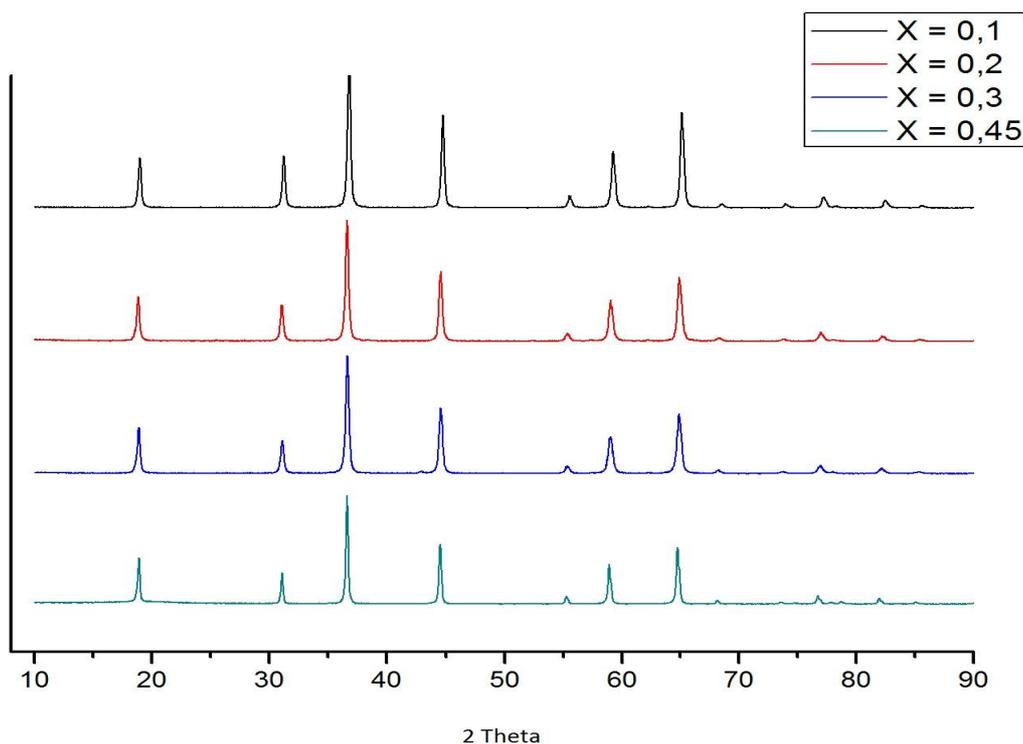
Расчёт:

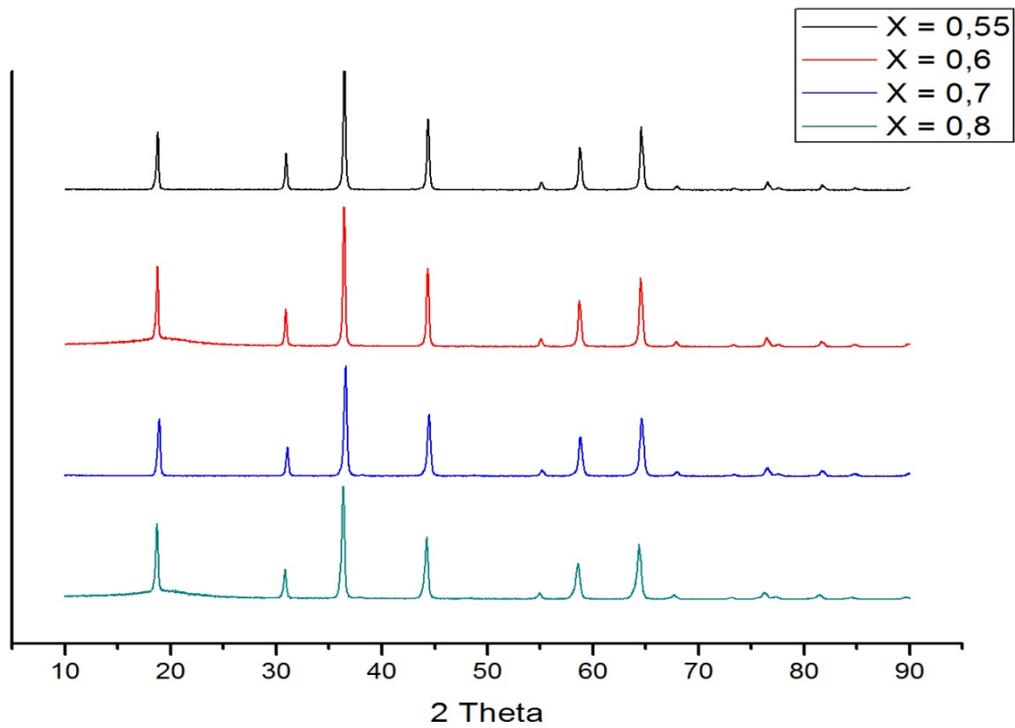
В приложении приведена расчётная таблица (Табл. 1.1), в которой приведены рассчитанные количества веществ для всех составов $\text{Mg}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$. Методика синтеза для состава $\text{MgAl}_{(2-x)}\text{Cr}_x\text{O}_4$ аналогична, результаты расчётов в табл. 1.2 в приложении.

Анализ:

В том, что мы получили твёрдые растворы запланированной стехиометрии, можно убедиться при помощи рентгенофазного анализа. При этом должны соблюдаться следующие условия:

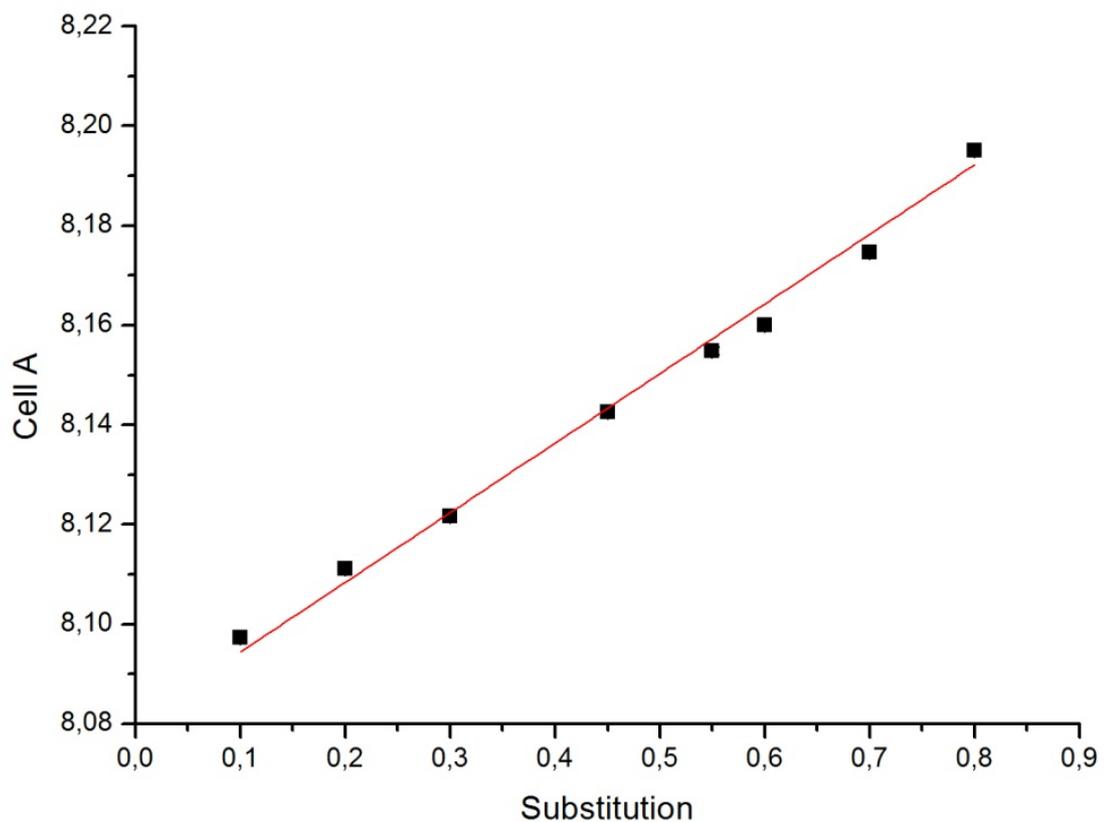
1. На рентгенограмме нет посторонних фаз
2. Выполняется закон Вегарда





На рентгенограммах соединений состава $\text{MgAl}_{(2-x)}\text{Cr}_x\text{O}_4$ посторонних фаз обнаружено не было. Кроме того, как видно из диаграммы, закон Вегарда выполнен в первом приближении.

Вещество	Cell A
$\text{MgAl}_{1,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_4$	8,0973(8)
$\text{MgAl}_{1,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_4$	8,1111(16)
$\text{MgAl}_{1,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_4$	8,1216(13)
$\text{MgAl}_{1,45}\text{Cr}_{0,55}\text{O}_4$	8,1548(8)
$\text{MgAl}_{1,4}\text{Cr}_{0,6}\text{O}_4$	8,1600(4)
$\text{MgAl}_{1,3}\text{Cr}_{0,7}\text{O}_4$	8,1746(10)
$\text{MgAl}_{1,2}\text{Cr}_{0,8}\text{O}_4$	8,1950(9)

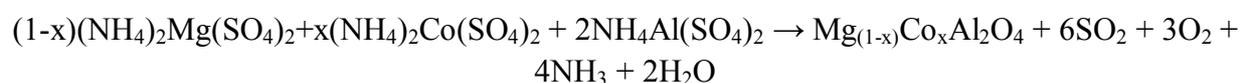


Гидрокарбонатное соосаждение

Методика:

- 1) Рассчитанные количества магнийаммонийного шенита, кобальтаммонийного шенита, алюмоаммонийных квасцов и гидрокарбоната натрия перетираются в ступке.
- 2) Полученная смесь небольшими порциями добавляется в литровый стакан с горячей водой, стоящий на магнитной мешалке.
- 3) Выпавший в стакане осадок декантируется. Маточный раствор сливается, осадок заливается горячей водой. Через некоторое время хлопья вновь оседают, и р-р над осадком можно удалить. Так нужно делать 3-4 раза, чтобы удалить все карбонат- и сульфат-ионы из раствора.
- 4) Осадок, получившийся при декантации, высушивается и прокаливается на воздуходувной горелке.
- 5) Последний этап - прокаливание осадка в печи при 1200 °С.

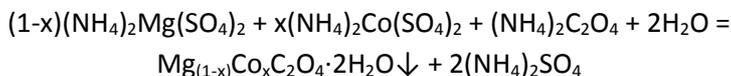
Уравнения реакции:



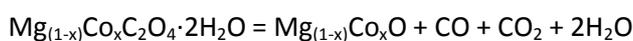
В приложении приведена расчётная таблица (Табл. 1.1), в которой приведены рассчитанные количества веществ для всех составов $\text{Mg}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$.

3.3. Синтез бинарной системы $Mg_{(1-x)}Co_xO$

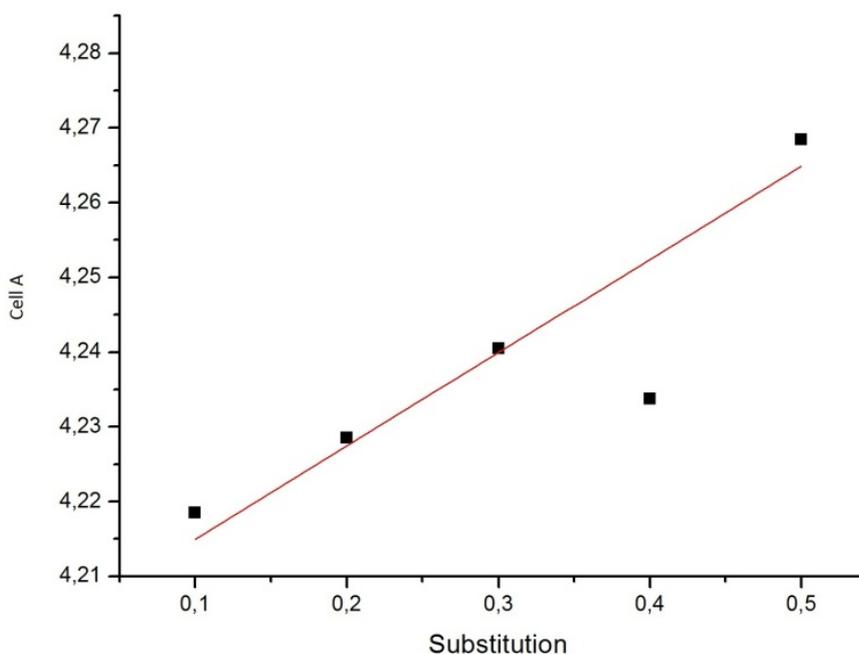
Предварительно взвешенные шениты магния и кобальта были помещены в стаканы с водой. Полученные растворы были нагреты при перемешивании до их полного растворения. Затем в каждый из полученных растворов был влит избыток оксалата натрия, в результате чего выпал осадок в виде крупных розовых хлопьев.



Для лучшего осаждения растворы охладили в кристаллизаторе. Далее полученный осадок был отфильтрован на фильтровальной бумаге и высушен. После перетирания образцы были прокалены на газовой горелке и перетерты. Цвет менялся от розового к сиреневому. После повторного перетирания образцы были прокалены на воздуходувной горелке, при этом цвет менялся от сиреневого через фиолетовый к коричневому. Далее образцы прокаливались в печи при температуре 1200 °С.



Полученные соединения были исследованы при помощи РФА. Посторонние фазы были обнаружены в составе одного образца, что отразилось на параметре элементарной ячейки. Для остальных образцов закон Вегарда, как видно из диаграммы, выполняется.



Соединение	Cell A
$Mg_{0,9}Co_{0,1}O$	4,21848(22)
$Mg_{0,8}Co_{0,2}O$	4,22853(20)
$Mg_{0,7}Co_{0,3}O$	4,24047(21)
$Mg_{0,6}Co_{0,4}O$	4,23374(14)
$Mg_{0,5}Co_{0,5}O$	4,26839(21)

4. Приложение

1.1. Расчётные таблицы

Таблица 1.1

Образец	X	M	Σm	$m((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$
$\text{Mg}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,10	145,76	0,2	0,44457	0,05420	1,24314
$\text{Mg}_{0,85}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,15	147,49	0,2	0,41494	0,08034	1,22856
$\text{Mg}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,20	149,22	0,2	0,38601	0,10588	1,21431
$\text{Mg}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,25	150,95	0,2	0,35773	0,13084	1,20040
$\text{Mg}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,30	152,68	0,2	0,33010	0,15523	1,18680

Таблица 1.2

Образец	X	M	Σm	$m((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	$m(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$	$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$
$\text{MgAl}_{1,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_4$	0,10	145,49	0,2	0,49488	0,06571	1,18317
$\text{MgAl}_{1,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_4$	0,20	148,68	0,2	0,48426	0,12860	1,09685
$\text{MgAl}_{1,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_4$	0,30	151,87	0,2	0,47409	0,18885	1,01416
$\text{MgAl}_{1,45}\text{Cr}_{0,55}\text{O}_4$	0,55	159,85	0,2	0,45044	0,32894	0,82186
$\text{MgAl}_{1,4}\text{Cr}_{0,6}\text{O}_4$	0,60	161,44	0,2	0,44599	0,35530	0,78568
$\text{MgAl}_{1,3}\text{Cr}_{0,7}\text{O}_4$	0,70	164,63	0,2	0,43734	0,40649	0,71542
$\text{MgAl}_{1,2}\text{Cr}_{0,8}\text{O}_4$	0,80	167,82	0,2	0,42903	0,45573	0,64784

Таблица 1.3

Образец	X	M	Σm	$m((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$	$m(\text{NaHCO}_3)$ (изб. 30%)
$\text{Mg}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,1	145,76	0,4	0,889132821	0,108397366	2,486278814	2,397365532
$\text{Mg}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,2	149,22	0,4	0,772014475	0,21176786	2,42862887	2,341777242
$\text{Mg}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,3	152,68	0,4	0,660204349	0,310453236	2,373591826	2,28870841

Таблица 1.4

Образец	X	M	Σm	$m((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	$m(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (изб.50%)
$\text{Mg}_{0,9}\text{Co}_{0,1}$	0,1	43,7678	0,4	2,961080977	0,360995983	1,492421369
$\text{Mg}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$	0,2	47,2306	0,4	2,439096687	0,669057772	1,383001698
$\text{Mg}_{0,7}\text{Co}_{0,3}$	0,3	50,6934	0,4	1,988424529	0,935032963	1,288530657
$\text{Mg}_{0,6}\text{Co}_{0,4}$	0,4	54,1562	0,4	1,595385201	1,16699473	1,206140756
$\text{Mg}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$	0,5	57,619	0,4	1,24958781	1,371075513	1,133653829
$\text{Mg}_{0,4}\text{Co}_{0,6}$	0,6	61,0818	0,4	0,942997751	1,552017131	1,069385644

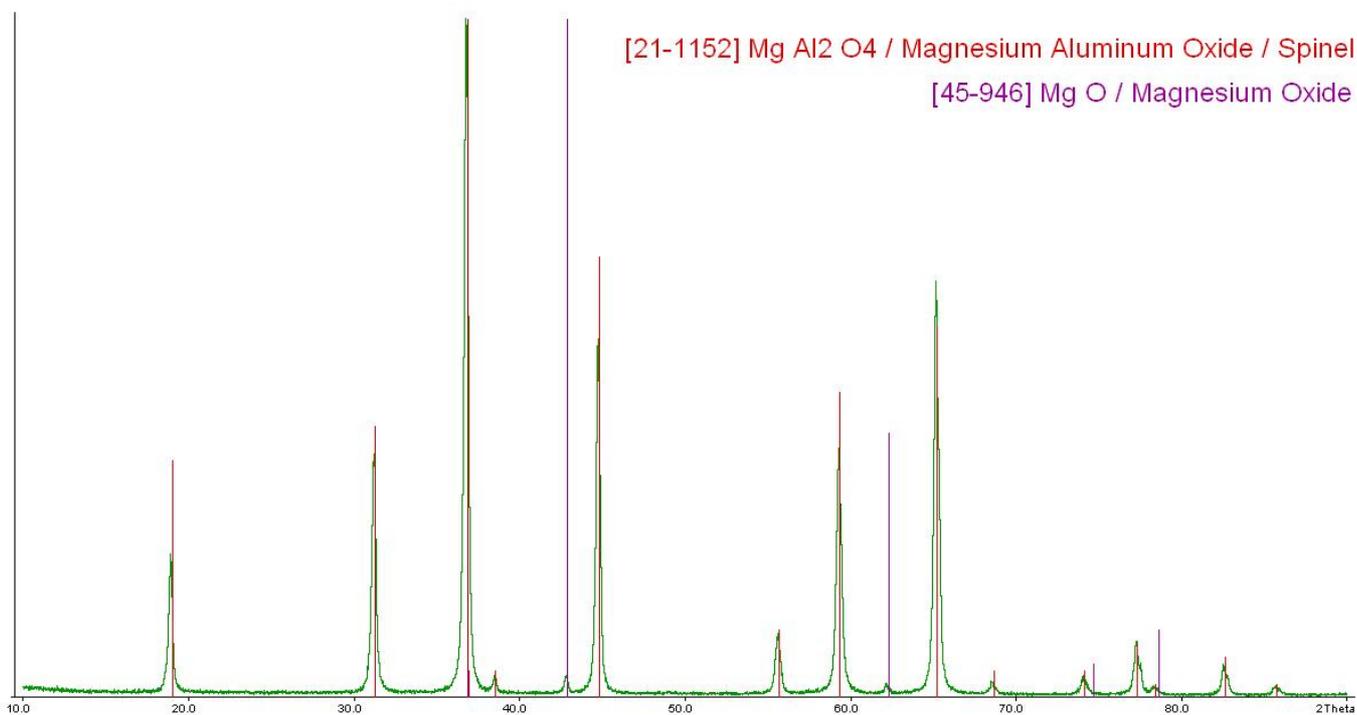
1.2. Растворимости*

Вещество\t, °C	0	10	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100
(NH ₄) ₂ SO ₄	70,1	72,7	74	75,4	78,1	81,2	84,3	87,4	90,6	94,1	97,8	102
MgSO ₄	25,5	30,4	35,1	37,4	39,7	44,7	50,4	54,8	59,2	54,8		50,2
CoSO ₄	24,7	30,8	35,5	37,6	-	48,8	51,1	-	54,8	49,3	43,5	38,5
(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	3,8	-	-	-	15,8	24,6	-	-	-	-	-	-
(NH ₄) ₂ MgSO ₄	11,83	14,61	17,96	19,69	21,71	25,86	-	35,17	-	48,32	-	65,72

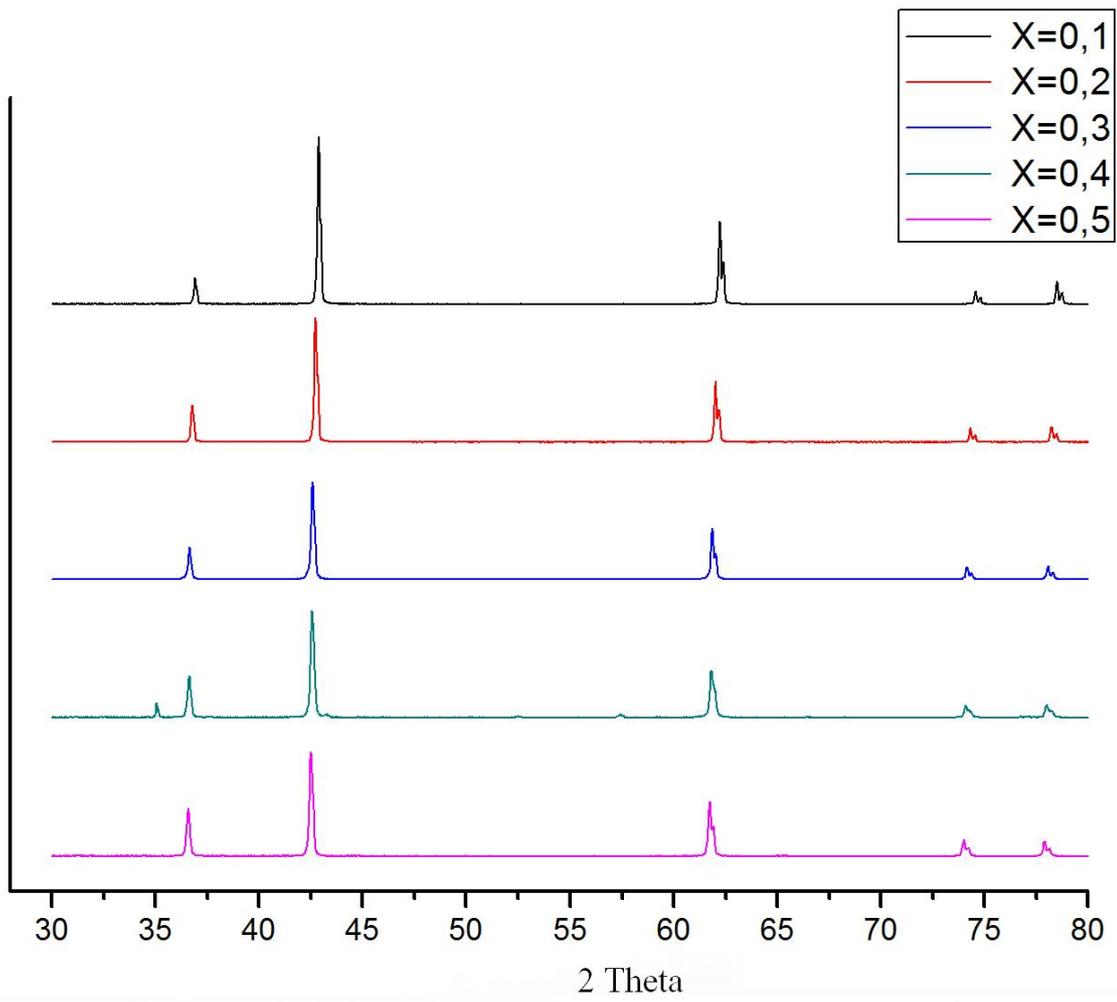
*Данные из справочника химика, т.3

1.3. Рентгенограммы

Mg_{0,8}Co_{0,2}Al₂O₄, содержащего примесь MgO (X_{теор} = 0,2)



Бинарная система $Mg_{(1-x)}Co_xO$



5. Список литературы

1. А.Вест. (1988). *Химия твёрдого тела*. Москва.
2. Кнунянц, И. *Энциклопедический словарь*.
3. Н.Н.Гринвуд, А. *Химия элементов*.
4. *Справочник химика*. (1966). Москва: "Химия".