

ОТЧЕТ ПО ДЕСЯТИНЕДЕЛЬНОМУ ПРАКТИКУМУ



Исследование твердых растворов в системе оксидов Cr_2O_3 — Al_2O_3

Выполнили:

Коваленко А. Д., студент 1 курса ФНМ

Антипин Д. М., студент 1 курса ФНМ

ОГЛАВЛЕНИЕ

ЦЕЛЬ ДЕСЯТИНЕДЕЛЬНОГО ПРАКТИКУМА.....	3
РИНМАНОВА ЗЕЛЕНЬ.....	4
МЕТОД АММИАЧНОГО СООСАЖДЕНИЯ.....	4
ОБРАБОТКА ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	5
АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	7
НЕОБЫЧНАЯ РЕНТГЕНОГРАММА.....	7
РЕЗУЛЬТАТЫ.....	9
БЛАГОДАРНОСТИ.....	10
ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА.....	10

ЦЕЛЬ ДЕСЯТИНЕДЕЛЬНОГО ПРАКТИКУМА

Прежде, чем переходить непосредственно к отчету, я хотел бы обсудить цель и отличия десятинедельного практикума от обычного студенческого. Десятинедельный практикум — это спецпрактикум, а спецпрактикум является ИМИТАЦИЕЙ НАУЧНОЙ РАБОТЫ, т. е., в течение практикума необходимо не просто провести некоторое количество экспериментов, а предоставить некоторый результат, сделать научный вывод, исходя из полученных данных. Предметов изучения десятинедельного практикума являются твердые растворы сложных оксидов. Как известно, на фазовой диаграмме двух оксидов с частичной растворимостью можно выделить три области: область твердого α -раствора, область твердого β -раствора и область сосуществования двух твердых растворов. Это хорошо видно на рис. 1, где в качестве примера взята фазовая диаграмма Cr_2O_3 — Al_2O_3 .

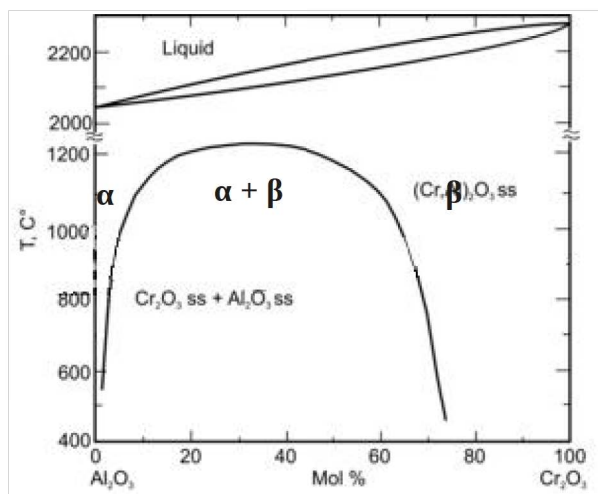


Рис. 1 Фазовая диаграмма Cr_2O_3 — Al_2O_3

Здесь и далее под α -раствором будет подразумеваться раствор Cr_2O_3 в Al_2O_3 (он же рубин), под β -раствором — раствор Al_2O_3 в Cr_2O_3 , под процентным содержанием будем подразумевать количество Cr_2O_3 по отношению к суммарному количеству $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$.

Поскольку мы делаем выводы на основе проведенных измерений (в случае десятинедельного практикума на основе рентгенофазного анализа) то, чтобы мы могли говорить о корректности полученных результатов, их необходимо подтвердить статистикой, т. е. проанализировать большое количество одних и тех же образцов. Поэтому НЕ НАДО ДЕЛАТЬ БОЛЬШОЕ КОЛИЧЕСТВО ОБРАЗЦОВ РАЗНЫХ ВЕЩЕСТВ, А НАДО ДЕЛАТЬ БОЛЬШОЕ КОЛИЧЕСТВО ОБРАЗЦОВ ОДНОГО ВЕЩЕСТВА! Кроме того, необходимо как можно шире охватить всю область существования, не рассматривать какой-то отдельный отрезок, а посмотреть все твердые растворы и их смеси (другими словами, «попасть» в область как α -, β -, так и смеси $\alpha + \beta$ -растворов). Таким образом, можно поставить следующие ваши действия на практикуме:

1. В начале практикума, выбрать себе ОДИН тип шпинели для исследования ($\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$, $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{ZnAl}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ и т. д.)
2. Получить КАК МОЖНО БОЛЬШЕ образцов вашей шпинели ВО ВСЕХ ОБЛАСТЯХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ! Так, в случае шпинели $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ для корректного анализа необходимо иметь как минимум 10 образцов: $\text{Zn}_{0,05}\text{Co}_{0,95}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,15}\text{Co}_{0,85}\text{Al}_2\text{O}_4$, ..., $\text{Zn}_{0,85}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{Al}_2\text{O}_4$, т. е. по три образца в каждой из области твердых растворов. При этом надо понимать, что 1-2 образца у вас не получится и в реальности данных для анализа у вас будет меньше, чем количество образцов.

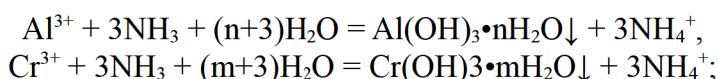
Нами была выбрана для исследования для исследования система твердых растворов Cr_2O_3 — Al_2O_3 .

РИНМАНОВА ЗЕЛЕНЬ

Ринманова зелень представляет собой твердый раствор $\text{CoO} - \text{ZnO}$. Про нее можно сказать, что это крайне неудачный объект для исследований, т. к. пики оксидов цинка и кобальта практически совпадают и вы их не различите. Ринманову зелень можно сделать в одном, максимум — двух экземплярах, т. к. оксалатный способ синтеза сам по себе интересен, но в качестве объекта для исследования ее выбирать не стоит.

МЕТОД АММИАЧНОГО СООСАЖДЕНИЯ

Для синтеза был выбран метод аммиачного соосаждения. Его суть заключается в том, что на раствор солей алюминия и хрома (именно солей, а не аммониевых квасцов!) действуют эквимольным количеством аммиака, при этом выпадают соответствующие гидроксиды согласно реакциям:



важно реакцию проводить в *разбавленных* растворах и не добавлять лишнего аммиака, потому что могут образовываться аммиачные комплексы сиреневого цвета $[\text{Al}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, как это произошло на центральной воронке на рис. 2. В таком случае уменьшается точность эксперимента, поскольку часть ионов металлов остается в растворе.

Выпавший осадок фильтруется на бумажном фильтре (см. рис. 1) и сушится сперва сутки на воздухе (чтобы улетел аммиак), а затем в сушильном шкафу. После этого он прокаливается на газовой горелке и в завершении — в печи.



Рис. 2 Фильтрование оксидов, полученных методом аммиачного соосаждения

При этом метод аммиачного соосаждения имеет ряд преимуществ перед методом гидрокарбонатного соосаждения и тем более перед способом синтеза через сульфаты, но у него есть один существенный недостаток — он применим только для трехзарядных катионов, т. к. растворимость гидроксидов двухзарядных ионов металлов в избытке аммиака на порядок больше (аммиачные комплексы алюминия, хрома могут даже быть выделены в твердом виде путем добавления к соответствующим солям концентрированного раствора аммиака), поэтому синтезировать таким способом шпинели не получится. Коротко преимущества и недостатки метода аммиачного соосаждения приведены в таблице 1.

Таблица 1. Преимущества и недостатки метода аммиачного соосаждения

Преимущества	Недостатки
1. Проводится в небольших объемах воды (~100 мл. против 1 л. в методе карбонатного соосаждения) 2. Не требует дополнительного промывания (единственная примесь — аммиак — улетает при нагревании) 3. Не требует длительного прокаливания на воздуходувной горелке	1. Применим только для трехзарядных катионов

ОБРАБОТКА ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Все образцы твердых растворов $\text{Cr}_{0,x}\text{Al}_{1-0,x}\text{O}_{1.5}$ (то же, что и $\text{Cr}_z\text{Al}_{2-z}\text{O}_3$, $z = 2x$), $x = 5, 15, 25, 35, 45, 55, 65, 75, 85, 95$ (т. е. десять образцов с шагом 10, параметр x характеризует процентное содержание хрома по отношению к сумме количеств алюминия и хрома) были сданы на рентгенофазный анализ. При этом хотелось бы кратко обсудить анализ полученных рентгенограмм.

Как известно, радиус иона хрома больше, чем радиус иона алюминия, поэтому параметр решетки будет увеличиваться, это означает, что при увеличении доли хрома в исходной смеси солей положение пиков будет сдвигаться влево, что хорошо видно на рис. 3, здесь и далее красным цветом будут показаны пики Cr_2O_3 , синим — Al_2O_3 . При этом, т. к. оксиды хрома и алюминия обладают одинаковым типом решетки, то общее положение пиков у них не изменится.

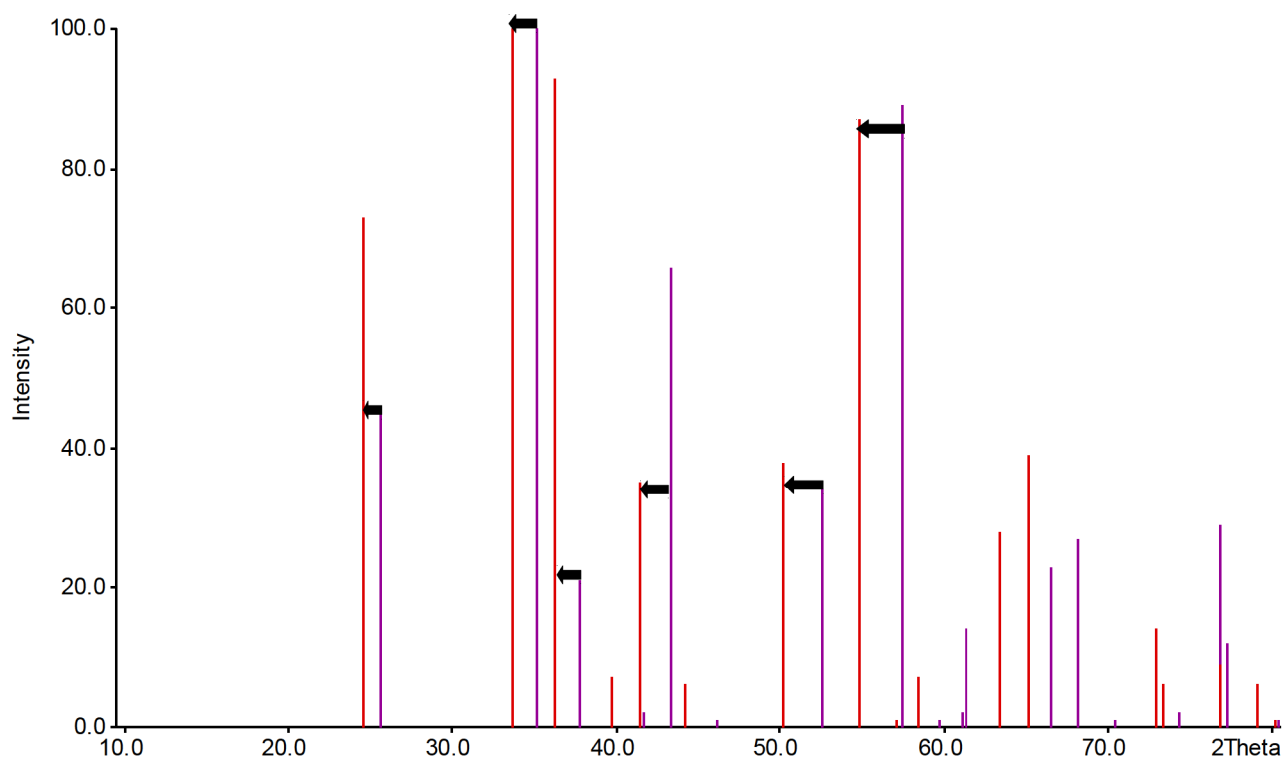


Рис. 3 Сдвиг пиков при увеличении доли хрома в исходной смеси

В случае α - и β -растворов на диаграмме будут видны пики, лежащие между пиками соответствующих оксидов. В случае смеси твердых растворов, на диаграмме будут видны двойные пики, причем одни из них будут соответствовать α -раствору, другие — β -раствору, но при этом все равно можно будет соотнести твердые растворы и соответствующие им пики по относительному положению. На рис. 4 приведена рентгенограмма образца, содержащего

55% хрома и 45% алюминия, при этом хорошо видно раздвоение пиков и их расположение по отношению к пикам чистых оксидов.

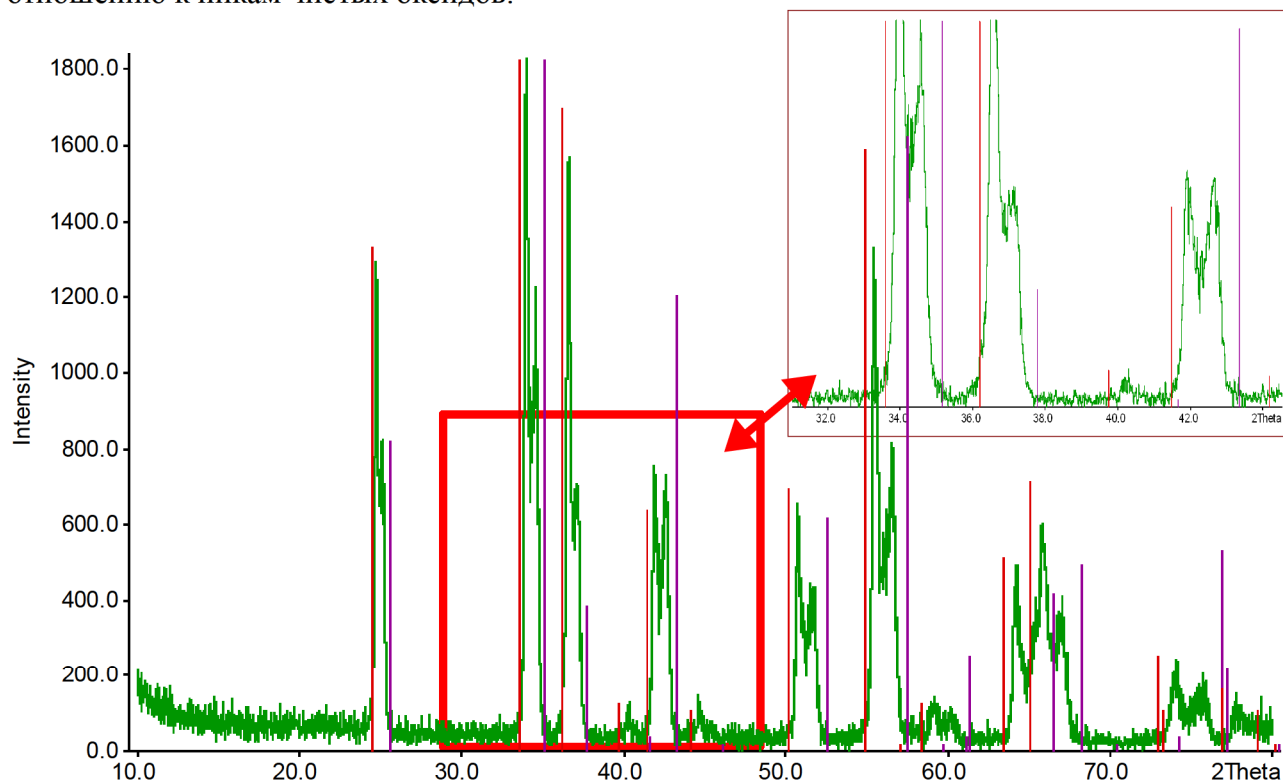


Рис. 4 Рентгенограмма смеси твердых растворов

В таких случаях отдельно рассматривались пики, отвечающие раствору в оксиде хрома и оксиде алюминия, т. е. из одной рентгенограммы мы получали сразу два значения параметра — для α - и β - растворов.

Таким образом, в конце обработки результатов, были получены параметры решетки, соответствующие различным соотношениям Cr : Al. Т. к. для структуры корунда отвечают два значения параметра, отвечающие разным ребрам октаэдра, то было принято решение представить лишь один из параметров, поскольку их изменения все равно пропорциональны. Значения параметра решетки для различных твердых растворов приведены в таблице 2. В качестве обозначения решили оставить обозначение программы обработки результатов рентгенофазного анализа WinXPow — Cell_C, значения параметра приводятся в ангстремах.

Таблица 2. Значение параметра решетки

Содержание оксида хрома, %	Cell_C α -твердого р-ра, Å	Cell_C β -твердого р-ра, Å
2,6	13,015	—
5	13,022	—
15	13,062	—
35	13,100	13,400
45	13,102	13,423
55	13,105	13,408
65	—	13,448
75	—	13,481
95	—	13,543

АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основе полученных данных составили график зависимости параметра решетки от процентного содержания оксидов. Интересным также оказалось поставить на этот график фотографии самих образцов для выявления закономерности изменения окраски.

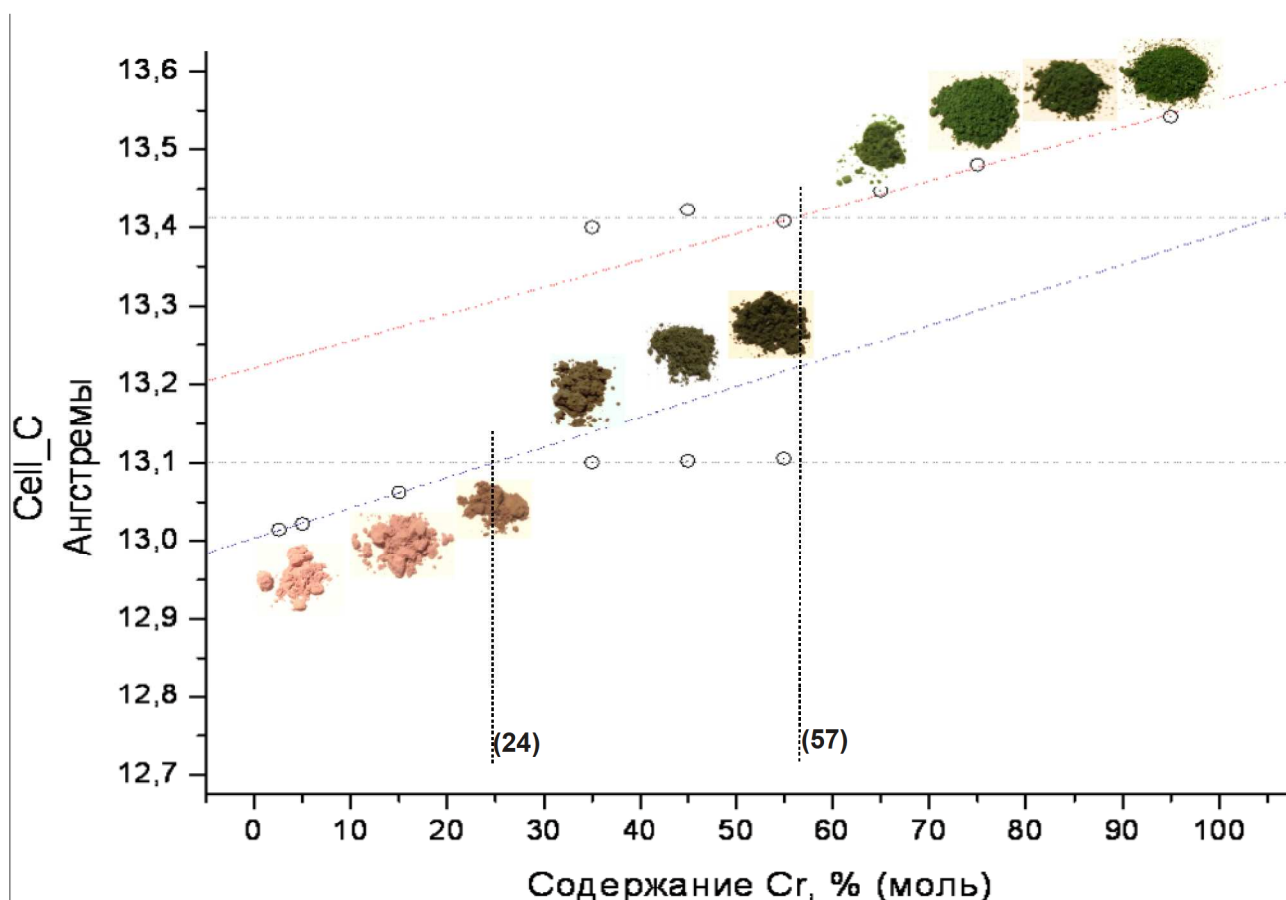


Рис. 5 Зависимость параметра решетки от состава смеси

Экспериментальные данные были линейно аппроксимированы с помощью программы Origin Pro 8, или, другими словами, точки оказались лежащими на некоторых прямых, две из которых являются наклонными и отвечают области твердых растворов, а две — горизонтальными. Причем точки пересечения горизонтальных и наклонных прямых (координаты которых 24% и 57 % по оси ОХ) являются границами твердых растворов.

Кроме того, интересной оказалась зависимость окраски от содержания хрома. Там, где условно есть область существования рубина окраска является нежно-розовой, а при наличии оксида хрома как растворителя весь раствор имеет насыщенный зеленый цвет, практически неотличимый от цвета самого Cr_2O_3 . Если же образец представлял собой смесь твердых растворов, то он был окрашен в серо-коричневый цвет, что является смесью розового и зеленого цветов (правда, я должен сказать, что в двух из трех образцах, отвечающих последнему случаю, окраска была скорее зеленой, чем коричневой, поскольку интенсивный цвет оксида хрома практически забивал полностью мягкий цвет рубина).

НЕОБЫЧНАЯ РЕНТГЕНОГРАММА

Одна из полученных рентгенограмм (а конкретно с содержанием хрома 25%) выбивалась из ряда остальных — пики на ней никоим образом не походили ни на пики корунда, ни на пики оксида хрома. Причем это можно доказать следующим образом: т. к. и у Al_2O_3 и у Cr_2O_3 содержится интенсивный пик при значении $2\theta \approx 25^\circ$, а у данной рентгенограм-

мы он отсутствует (см. рис. 6), то из этого следует, что данное вещество вообще не принадлежит к структурному типу корунда, ведь исчезновение пика свидетельствует об исчезновении целой плоскости в структурной решетке вещества!

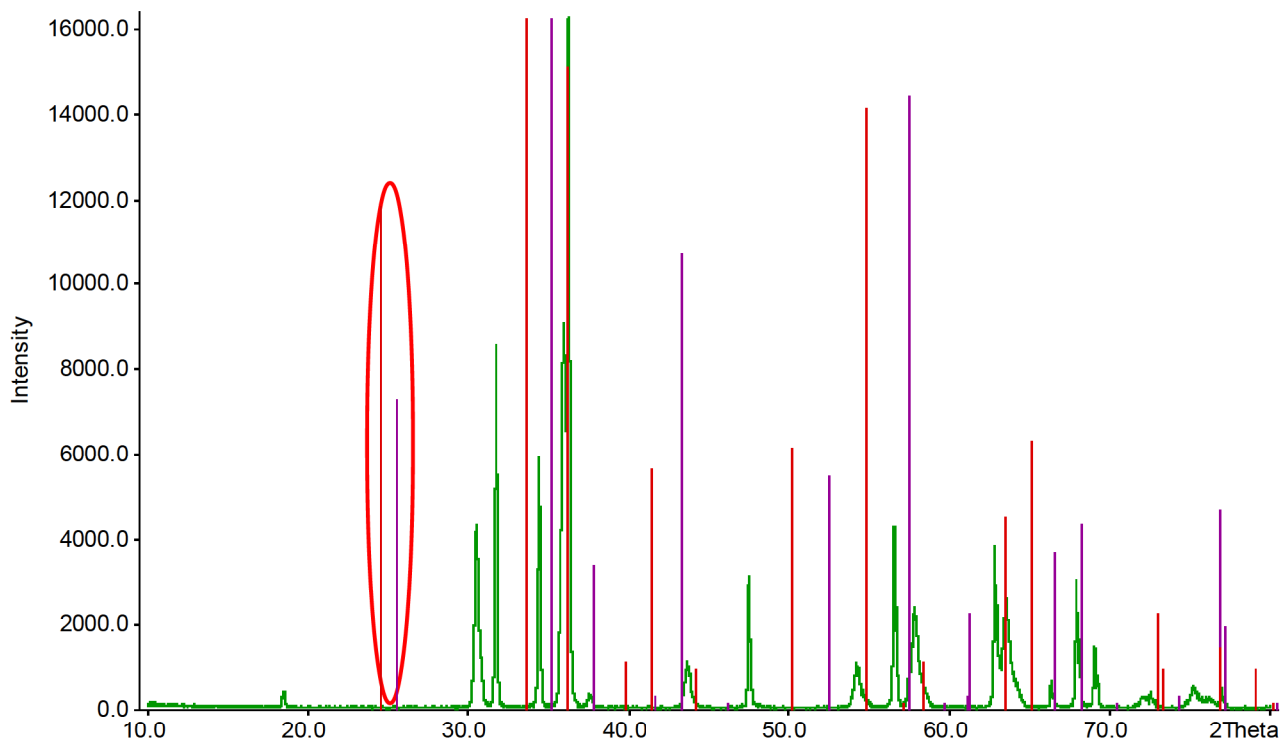


Рис. 6 Рентгенограмма неизвестного вещества

При этом общее положение пиков похоже на пики шпинели, что вызвало предположение о возникновении своеобразной шпинели состава $\text{CrAl}_{2+\delta}\text{O}_4$, тем более что отношение $\text{Cr} : \text{Al} = 1 : 3$ формально не противоречит возникновению подобной структуры. Для подтверждения предположения мы сопоставили нашу рентгенограмму с рентгенограммой шпинели MnAl_2O_4 , из тех предположений что радиусы ионов марганца и хрома близки, поскольку они расположены рядом по периоду.

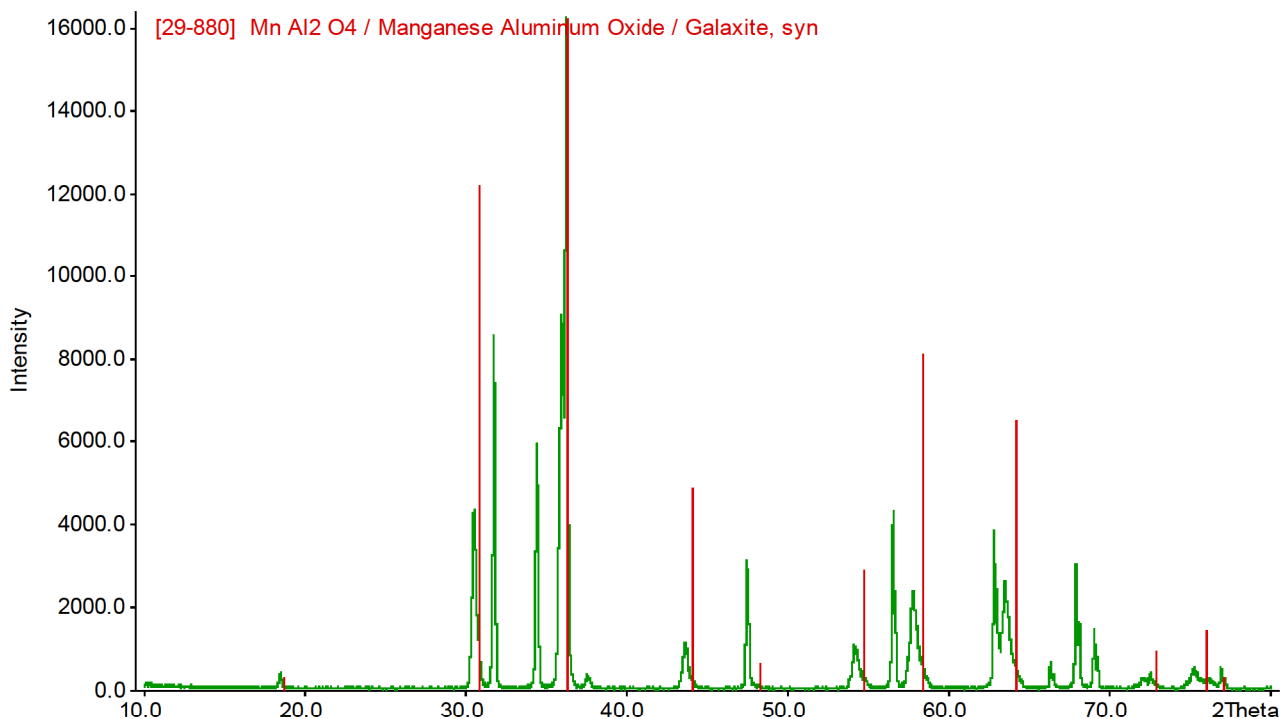


Рис. 7 Рентгенограмма неизвестного вещества и шпинели MnAl_2O_4

Как видно на рисунке 7, каждому пику на стандартной карточке соответствует пик на нашей диаграмме, причем общее их положение сдвинуто в сторону меньших углов. Поэтому можно заключить, что неизвестное вещество имеет тип шпинели, а дублирующие пики возникают из-за нестехиометрии исходной смеси. Было бы интересно еще раз попробовать получить подобное соединение и все-таки по совокупности методов точно определить его состав. Это было бы интересной темой для работы будущим первокурсникам на десятидневном практикуме.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В ходе десятидневного практикума мы добились следующих результатов:

1. Установили, что в области твердых растворов системы Cr_2O_3 — Al_2O_3 параметр решетки изменяется линейно в зависимости от процентного содержания одного из оксидов. А в области, отвечающей смеси двух твердых растворов, система представляет собой смесь всего только двух твердых растворов с предельным насыщением, независимо от их соотношения.
2. Мы нашли границу твердых растворов Cr_2O_3 — Al_2O_3 при температуре прокаливания 1200°C . Она составляет 24% содержания оксида хрома от общего количества оксидов для твердого раствора хрома в оксиде алюминия (α -раствора) и 57% для твердого раствора оксида хрома в оксиде алюминия (β -раствора).
3. Мы установили, что в α - и β -твердых растворах цвет окраски не меняется, меняется лишь его интенсивность, так, в α -растворах она может варьироваться от слабо розового до насыщенного коричнево-розового, для β -растворов же она является зеленой, причем с уменьшением доли алюминия цвет будет становиться все более темным, хотя даже у самой границы он все равно очень насыщен. Если же имеется смесь двух сложных оксидов, то ее окраска определяется как смесь насыщенно-розового и темно-зеленого, интенсивность этих двух цветов будет определяться соотношением оксидов в смеси, она может меняться от серо-коричневого, при большей доли алюминия, до темно-зеленого, практически неотличимого от оксида хрома. Кроме того, интенсивная окраска растворов оксида хрома быстро забивает слабую окраску рубина.

4. Обнаружено новое соединение предположительного состава $\text{CrAl}_{2+\delta}\text{O}_4$, что было показано анализом рентгенограмм. Правда, структура соединения точно не подтверждена а только *предположена*, так что сразу встает задача доказать ее или опровергнуть.

БЛАГОДАРНОСТИ

1. Жирову А. И.
2. Ларионову Дмитрию — за помощь в осознании полученных результатов.
3. Петухову Илье — за помощь в освоении программы WinXPow.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Жиров А. И.
2. Картотека программы WinXPow.
3. Отчеты по десятинедельному практикуму предыдущих лет.