

**Отчёт по десятидневному практикуму.**

**Синтез шпинели  $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$**

**Исследование твёрдых растворов в системе оксидов  
 $Cr_2O_3 - Al_2O_3$**

*Выполнили студентки I курса ФНМ*

Гущина Ирина

Кузина Мария

*Руководители:*

Жиров А.И.

Брылёв О.А.

Трусов Л.А.

Григорьева А.В.

## **Оглавление**

<b>I. Синтез шпинели <math>Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4</math>.....</b>	<b>3</b>
1. Введение .....	3
2. Литературный обзор.....	4
3. Цели и задачи работы.....	6
4. Экспериментальная часть .....	7
4.1. Синтез прекурсоров .....	7
4.2. Получение магнийаммонийного шёнита.....	7
4.3. Получение кобальтаммонийного шёнита.....	7
4.4. Получение шпинелей методом сплавления двойных солей.....	8
4.5. Синтез хромаммонийных квасцов .....	9
5. Анализ полученных результатов.....	10
<b>II. Исследование твердых растворов <math>Al_2O_3-Cr_2O_3</math>.....</b>	<b>13</b>
1. Введение .....	13
2. Литературный обзор.....	14
3. Цели и задачи работы.....	15
4. Экспериментальная часть .....	16
5. Анализ и обработка полученных результатов .....	17
<b>III. Выводы .....</b>	<b>20</b>
<b>IV. Пожелания и благодарности.....</b>	<b>21</b>
<b>V. Список литературы.....</b>	<b>22</b>

# Часть I. Синтез и исследование шпинелей состава $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$

## Введение

Шпинели (нем. *Spinell*) – группа минералов класса сложных оксидов с общей формулой  $AB_2O_4$  или  $A(A,B)O_4$ , где А –  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ; В –  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ . Шпинели представляют собой системы твёрдых растворов с широко развитым изоморфизмом катионов А и В. К структурному типу шпинели также относятся структуры некоторых сульфидов состава  $RX_2S_4$ , где R –  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , а X –  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ .

Минерал шпинель - сложный оксид магния и алюминия  $MgAl_2O_4$ . Сингония кубическая. Раньше шпинель относили к «алюминатам», но выяснилось, что кристаллическая структура этого минерала соответствует структуре окислов.

Для всех минералов характерны высокая химическая и термическая устойчивость. Плотность, отражательная способность, твёрдость, параметр элементарной ячейки, магнитные и электрические свойства существенно зависят от состава и характера распределения катионов и заметно колеблются в пределах каждой группы.

Для шпинели характерны высокотемпературные условия образования; к выветриванию устойчивы, сохраняются в россыпях. Шпинель часто встречается в виде остроконечных кристаллов. Форма кристаллов шпинели позволяет отличить её от похожего по цвету рубина.

Самые известные месторождения красной шпинели — россыпи долины Могок в Мьянме, причем этот камень добывается там вместе с рубином, так как различить шпинель и рубин на глаз невозможно. Встречается в Шри-Ланке, Таиланде, Афганистане, Бразилии, Индии.

Среди очень разнообразных разновидностей шпинели различают:

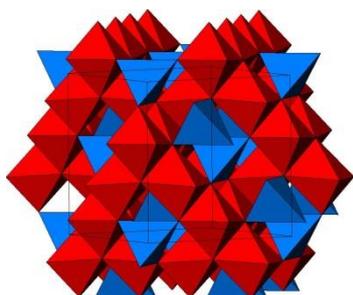
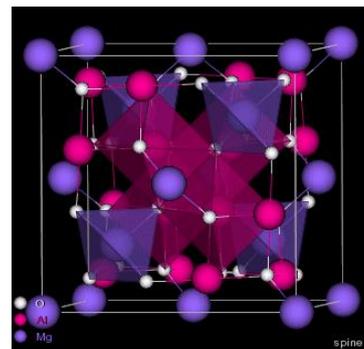
- *Плеонаст*, или *обыкновенная шпинель* — шпинель с большим содержанием железа, тёмно-бурого, чёрного или тёмно-зелёного цвета. Встречается часто, иногда в очень больших кристаллах.
- *Благородная шпинель* — прозрачные кристаллы шпинели, окрашенные в красивые цвета (если густой красный — то называют рубиновая шпинель, если розовый — рубин-балэ) так же благородной шпинелью можно назвать синюю шпинель, шпинель с александритовым эффектом (при дневном свете она синяя, при свете лампы накаливания пурпурно-фиолетовая), а также голубую и зеленую шпинель.
- *Пикотит* — хромовая шпинель чёрного цвета. Часть алюминия замещена хромом.
- *Ганит* — цинковая шпинель, магний замещён железом и (или) цинком.

## Литературный обзор

### Строение:

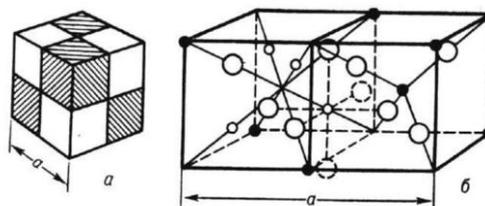
Сама благородная шпинель не окрашена, но если частично заместить ней часть атомов Al в октаэдрических позициях или атомов Mg в тетраэдрических позициях на атомы хромофора, то появляется окраска.

В качестве хромофоров используют ионы переходных металлов (*d*-и *f*-элементов). Например, ионы Ni<sup>2+</sup>, Pr<sup>3+</sup> и U<sup>4+</sup> придают многим материалам различные оттенки зеленого цвета, Sm<sup>2+</sup> Nd<sup>3+</sup> и Mn<sup>4+</sup> – красного, Yb<sup>2+</sup> и Sm<sup>3+</sup> – желтого, Mn<sup>2+</sup>, Rh<sup>3+</sup> и Er<sup>3+</sup> – розового.



Ионы Co<sup>2+</sup> и Cr<sup>3+</sup>, в зависимости от матрицы, могут окрашивать шпинель в различные цвета. Так, твердый раствор CoO в ZnO окрашен в зеленый цвет, а раствор CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – в синий; твердый раствор Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, по мере возрастания концентрации, меняет окраску от красной через грязно-серую к зеленой.

Для описания структуры удобно разделить элементарный куб с ребром *a* на восемь октантов с ребрами, равными  $\frac{1}{2}a$ , как показано на *рисунке а*. Анионы (ионы кислорода) размещаются одинаково во всех октантах. Каждый октант содержит четыре аниона, которые образуют тетраэдр, как показано на *рисунке в*. Ребро гранецентрированного куба, образованного ионами кислорода, равно  $\frac{1}{2}a$ . Октанты в элементарной ячейке, которые имеют только одно общее ребро, в отношении расположения катионов идентичны.

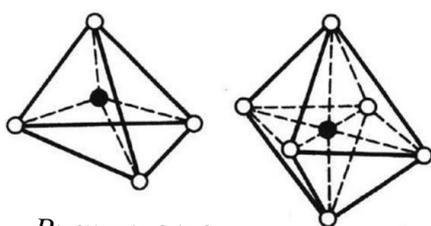


*Рисунки а и б*

На *рисунке б* 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 незанято, но половина угловых мест заполнена.

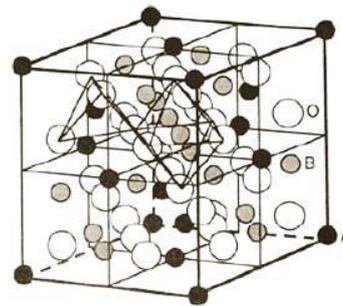
Четыре иона металла располагаются на четырех пространственных диагоналях в положениях, аналогичных, но противоположных (относительно центра куба) положениям ионов кислорода, то есть на расстояниях, равных одной четверти длины диагонали от вершины куба. Поэтому кислород и «октаэдрические» ионы металла в этом октанте образуют куб с ребром  $\frac{1}{2}a$ .

Окружение иона, находящегося в тетраэдрическом узле, другими ионами имеет строго кубическую симметрию. Этого нельзя сказать об окружении иона в октаэдрическом узле (*рисунок г*).



*Рисунки в и г*

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 рисунок справа.



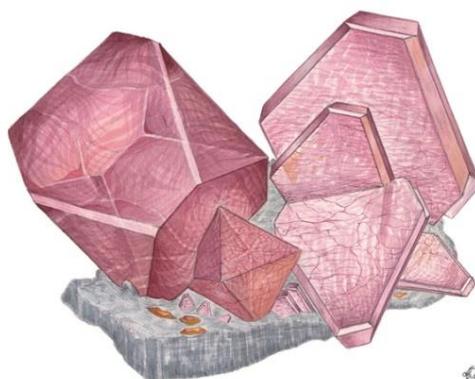
Структура шпинели была впервые изучена Брэггом и Нишикава. Относительно большие ионы кислорода образуют гранецентрированную кубическую решетку. В такой плотно упакованной структуре имеются 2 вида пустот: тетраэдрические и октаэдрические. На каждые 32 атома О приходится 32 октаэдрические и 64 тетраэдрические пустоты.

### Синтез:

Основные методы синтеза шпинели – спекание соответствующих шенитов и квасцов, карбонатное соосаждение и оксалатное соосаждение. В нашей работе будет использоваться метод спекания.

Ниже рассмотрены преимущества и недостатки этого метода:

<i>Метод спекания</i>	
<b>Плюсы</b>	<b>Минусы</b>
Большой выход продукта	Много вредных веществ выделяется при спекании
Отсутствие особых тонкостей синтеза	Высокие температуры и многократность прокаливания
Отсутствие значимых примесей в продукте и пр.	Меньшая степень гомогенизации, чем, например, при карбонатном соосаждении, а следовательно, менее яркие цвета и чистый состав



## Цели работы

- Научиться:
  - работать в лаборатории, освоить методы получения веществ (путём спекания, перекристаллизации и др.), методы работы с оборудованием;
  - исследовать теоретические и экспериментальные сведения о веществах;
  - обрабатывать полученные в ходе эксперимента данные с помощью программ WinXPow, Origin Lab и Jana2006.
- Синтезировать шпинели состава  $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$  путём спекания оксидов.
- Обсудить полученные результаты.

## Экспериментальная часть

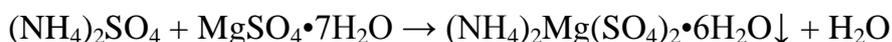
Первым шагом к получению шпинели является синтез прекурсоров. Для синтеза шпинели нужного нам состава,  $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$ , необходимы следующие прекурсоры: магнийаммонийный шенит, кобальтаммонийный шенит и алюмоаммонийные квасцы.

### Синтез магнийаммонийного шенита

Сначала приготовили насыщенный раствор семиводного сульфата магния: при комнатной температуре растворили в дистиллированной воде рассчитанное количество перетертой соли и постоянно помешивали стеклянной палочкой до полного растворения. Затем получили насыщенный раствор сульфата аммония, растворив это вещество в дистиллированной воде. Полученный раствор был прозрачным. Насыщенные растворы смешивали в стеклянном стакане. При этом температура составляла около  $80^{\circ}C$ . Затем поставили кристаллизатор с холодной водой. В процессе охлаждения наблюдалось выпадение белых кристаллов. После завершения процесса кристаллизации из раствора, осадок отфильтровали на пористом стеклянном фильтре. Полученные кристаллы сушились несколько дней на воздухе.



Соответствующее уравнение реакции:



Расчёты:

Растворимость $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ при $80^{\circ}C$ 54,8г/100г воды
Растворимость $(NH_4)_2SO_4$ при $90^{\circ}C$ 103г/100г воды
$M((NH_4)_2SO_4) = 132$ г/моль
$M(MgSO_4 \cdot 7H_2O) = 246$ г/моль
$M((NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) = 360$ г/моль
$m((NH_4)_2SO_4) = 7,94$ г
$m(((NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)) = 15$ г
$m(MgSO_4 \cdot 7H_2O) = 12,5$ г
$n(MgSO_4 \cdot 7H_2O) = 0,05$ моль
$n((NH_4)_2SO_4) = 0,06$ моль
$n((NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) = 0,042$ моль

### Синтез кобальтаммонийного шенита

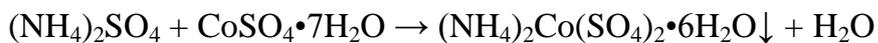
Порядок получения кобальтаммонийных шенитов аналогичен получению магнийаммонийных шенитов. Сначала приготовили насыщенный водный



растворы сульфата аммония и семиводного сульфата кобальта темно-вишневого цвета. Полученные растворы смешали в стеклянном стакане при температуре 70–80°C. Получившуюся смесь охлаждали в кристаллизаторе. По мере охлаждения наблюдалось

выпадение розовых кристаллов. После завершения процесса кристаллизации, осадок отфильтровали на пористом стеклянном фильтре.

Соответствующее уравнение реакции:



Расчёты:

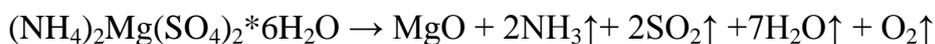
Растворимость $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при 90°C 97,8г/100г воды
Растворимость $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при 90°C 103г/100г воды
$M((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 395$ г/моль
$M(\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 281$ г/моль
$M((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 132$ г/моль
$m(\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 10,7$ г
$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 5$ г
$m((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 15$ г
$n((\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = n((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = n(\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 0,038$ моль

Гомогенизация путём спекания (твердофазный синтез)

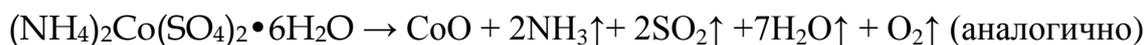
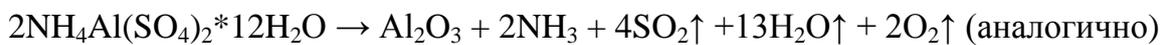


В качестве основного метода для получения шпинелей нами был выбран метод химической гомогенизации с помощью прокаливания. Для получения шпинелей методом механической гомогенизации были приготовлены смеси солей:  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Смеси были тщательно перетерты в фарфоровой ступке для достижения лучшей степени гомогенизации. Затем мы прокаливали их несколько раз на газовой горелке до прекращения выделения газообразных продуктов. После каждого прокаливания смесь перетиралась. В довершение смесь прокалили на воздушной горелке.

При этом происходили следующие реакции:



(в продуктах также может быть  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{N}_2$  и др. – это зависит от температуры)



Затем мы ставили образцы в алундовых тиглях в печь на 900 и на 1200 градусов. Этим методом было получено 5 образцов.

Расчеты:

<b>для <math>\text{Mg}_{0,9} \text{Co}_{0,1} \text{Al}_2 \text{O}_4</math> :</b>
0,086 г $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (n=0,007 моль), 1,19 г $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (n=0,0003 моль), 1,66 г $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (n=0,0035 моль)
<b>• для <math>\text{Mg}_{0,1} \text{Co}_{0,9} \text{Al}_2 \text{O}_4</math> :</b>
0,0504 г $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (n=0,0002 моль) 0,5166 г $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (n=0,0018 моль) 0,948 г $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (n=0,0004 моль)
<b>• для <math>\text{Mg}_{0,6} \text{Co}_{0,4} \text{Al}_2 \text{O}_4</math> :</b>
0,4536 г $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (n=0,0018 моль) 0,3444 г $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (n=0,0012 моль) 0,948 г $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (n=0,003 моль)
<b>• для <math>\text{Mg}_{0,7} \text{Co}_{0,3} \text{Al}_2 \text{O}_4</math> :</b>
0,53 г $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (n=0,0021 моль) 0,26 г $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (n=0,0009 моль) 1,416 г $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (n=0,0008 моль)
<b>• для <math>\text{Mg}_{0,5} \text{Co}_{0,5} \text{Al}_2 \text{O}_4</math> :</b>
0,431 г $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (n=0,0015 моль) 0,378 г $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (n=0,0015 моль) 01,416 г $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (n=0,0008 моль)

Также в ходе практикума мы приготовили хромаммонийные квасцы. В дальнейших синтезах это вещество нам не понадобилось, но являлось важной частью обучения лабораторной работе.

Синтез хромаммонийных квасцов:

Хромоаммонийные квасцы были получены по окислительно-восстановительной реакции:





Серную кислоту для синтеза хромоаммонийных квасцов лучше взять в 20% избытке, растворив в дистиллированной воде (осторожно приливая к воде тонкой струей серную кислоту при постоянном помешивании).

В полученный теплый раствор присыпали небольшими порциями расчетное предварительно растертого в фарфоровой ступке бихромата аммония, постоянно помешивая стеклянной палочкой до растворения порошка, а затем раствор (под тягой) поставили в кристаллизатор и по каплям прилили этиловый спирт, тоже постоянно помешивая.

Раствор разогревался, так как реакция экзотермичная. Охлаждающую смесь меняли по мере нагревания, использовали лед, то есть следили, чтобы температура раствора не превышала  $40^{\circ}\text{C}$ , так как при более высоких температурах образуются ионы сложного состава, например,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)]^+$  зеленого цвета. Поскольку кристаллическая структура квасцов содержит фиолетовые октаэдрические ионы  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , очевидно, что из зеленых растворов кристаллы квасцов выпадать не будут.

Раствор принял сизо-фиолетовый цвет. Постепенно стал выпадать осадок схожего с раствором цвета. При этом наблюдалось выделение бесцветного газа с резким раздражающим запахом (уксусного альдегида), поэтому процесс проводился под тягой.

В концентрированных растворах на сильном холоду часть уксусного альдегида может окислиться до уксусной кислоты, которая удаляется из сферы реакции в виде паров.

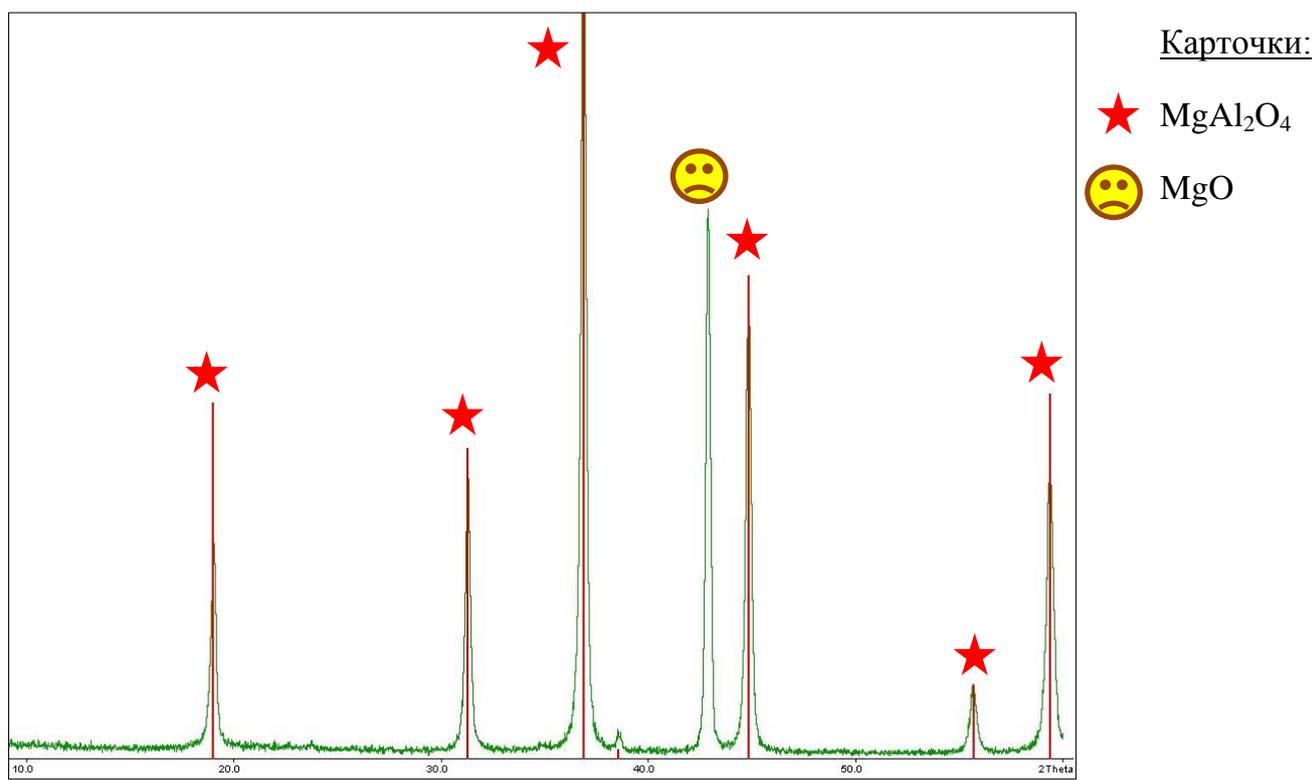


Выпавший кристаллогидрат отфильтровали с помощью водоструйного насоса, промывали маточным раствором и дистиллированной водой. Препарат был высушен в течение нескольких суток на воздухе.

## Анализ результатов

Полученные цвета:

$\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_2\text{O}_4$	
$\text{Co}_{0.3}\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_2\text{O}_4$	
$\text{Co}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{Al}_2\text{O}_4$	
$\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$	
$\text{Co}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$	



Был проведен рентгенофазовый анализ, чтобы определить, является ли полученное вещество шпинелью.

Рассмотрим на примере вещества  $\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_2\text{O}_4$  рентнограмму,



построенную в WinPow. Основные пики нашего продукта идентифицируются по карточке  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , следовательно, мы получили шпинель. Один пик совпал с карточкой  $\text{MgO}$ .

Как видно из представленных выше цветовых характеристик, интенсивность окраски образцов возрастает с увеличением содержания в них люминофоров (в данном случае кобальта). Однако эта зависимость не является строго линейным изменением окраски. Мы выяснили, что окраска образцов зависит не только от состава, но и от способа получения и температуры, при которой производилось спекание.

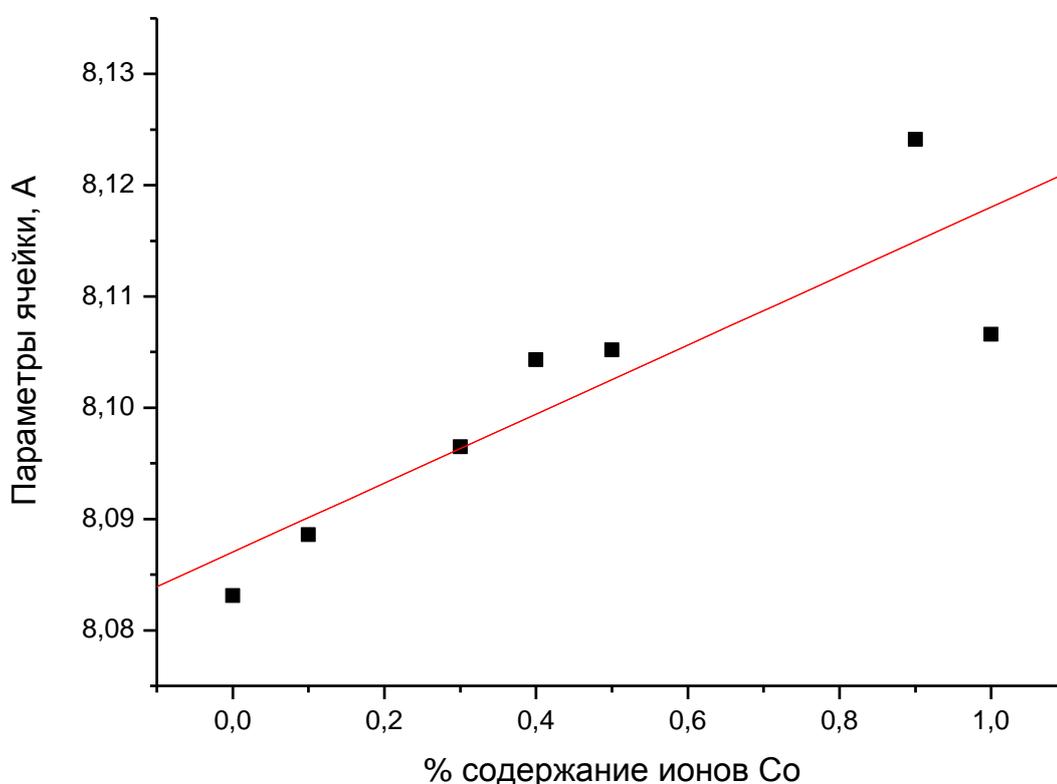
Для каждого состава мы вычислили параметры ячейки с помощью программы Jana2006.

Чтобы проверить выполнение закона Вегарда (параметр решётки двойных систем находится в линейной зависимости от доли допирующего агента), было предположено, что можно рассматривать параметр решётки чистой системы (например,  $MgAl_2O_4$ ) как вещество с нулевой долей допирующего агента (например,  $CoO$ ).

С помощью программы Origin построили график зависимости размера ячейки (в ангстремах) от процентного содержания допанта в продукте синтеза. Закон Вегарда подтверждается нашим графиком, из общей линейной зависимости выбивается только один образец,  $Co_{0,9}Mg_{0,1}Al_2O_4$ . Следовательно, мы убедились, что изменение параметров кристаллической решётки связано именно с изменением концентрации ионов кобальта в шпинели. Отсюда следует, что у нас получились твёрдые растворы. Это связано с тем, что продукты тщательно перетерлись и подвергались неоднократному обжигу.

Содержание кобальта(%)	0*	0,1	0,3	0,4	0,5	0,9	1*
Параметры решётки	8,0831	8,0886	8,0965	8,1043	8,1052	8,1341	8,1066

\*-Справочные данные



## Часть II. Исследование твердых растворов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

### Введение

**Корунд**, уступающий по твёрдости лишь алмазу, широко известен под названиями «сапфир» и «рубин» и удерживает ведущее положение среди цветных драгоценных камней. Сочная алая окраска рубина и васильково-синяя сапфира неповторимы, а многообразие оттенков этих самоцветов неисчерпаемы, и замечательно, что один и тот же минерал славится столь различными, но одинаково великолепными цветами.

По химическому составу корунд представляет собой глинозем - окись алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Содержание Al - 53,2 %. Иногда отмечаются незначительные примеси Cr, Fe, Mn, Ti.

Формально, любое соединение такого вида можно назвать рубином, однако часто под рубином понимаются только твердые растворы с  $x$  порядка 1%, т. к. именно такие соединения используются в оптике и ювелирном деле.



Так же монокристаллы рубина применяются в лазерной технике в качестве активных элементов лазеров.

Впервые Фреми и Фойл в 1877 году получили кристаллический корунд, легированный добавкой  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и окрашенный в рубиново-красный цвет. Это была первая успешная попытка искусственного синтеза рубина. В 1902 году Вернейл, ассистирующий Фреми в его экспериментах, разработал методику получения монокристаллических рубинов в промышленных масштабах.

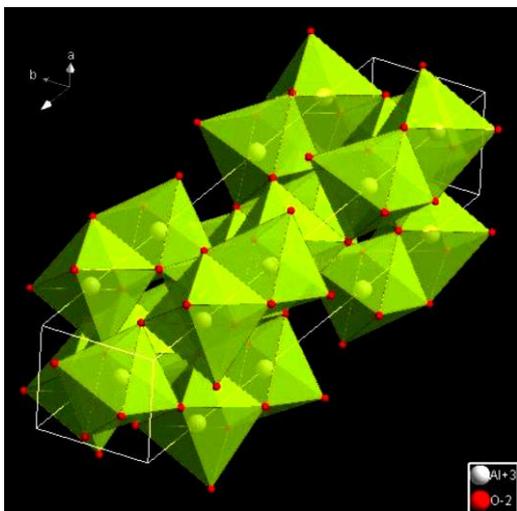
В дальнейшем этот метод, благодаря своей простоте, получил широкое распространение и был назван "методом Вернейла".

Целью нашей работы являлся синтез и изучение твердых растворов с общей формулой  $\text{Al}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_3$ , где  $0 < x < 1$  с различной степенью замещения Al на Cr, исследование фазовых равновесий в смесях  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в зависимости от степени замещения.

## Литературный обзор

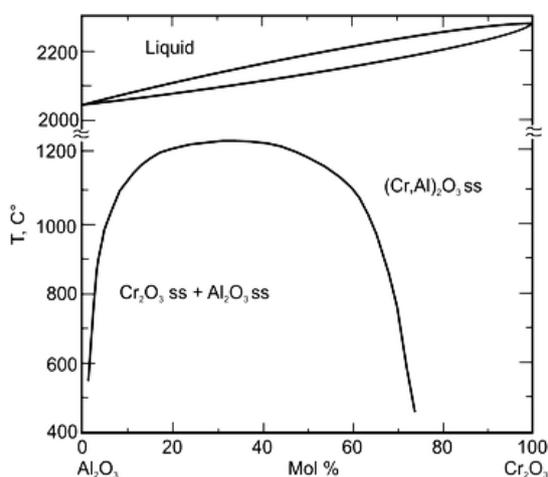
Общую формулу рубина можно записать в виде  $Al_{(2-2x)}Cr_{2x}O_3$ , где  $x = [0;1]$ . Оксиды  $\alpha-Al_2O_3$  и  $\beta-Cr_2O_3$  кристаллизуются в структуре корунда (пространственная группа  $R3c$ , гексагональная сингония), в которой атомы кислорода образуют почти не искаженную гексагональную плотнейшую упаковку (на рисунке атомы кислорода обозначены красным цветом, белым обозначены атомы алюминия или хрома). При промежуточных значениях ионы  $Al^{3+}$  и  $Cr^{3+}$  распределены по тем октаэдрическим позициям, что заняты в структуре чистых компонентов так, что в каждом конкретном узле решетки может существовать  $Al^{3+}$  или  $Cr^{3+}$ , причем вероятность их нахождения зависит от  $x$ .

Если рассматривать структуру в целом, то можно усреднить занятость этих позиций и полагать, что каждая из них занята «усреднённым» ионом, который имеет какие-то промежуточные свойства между  $Al^{3+}$  и  $Cr^{3+}$ . Есть также и другие модификации оксида алюминия, включая и метастабильные.



Несмотря на простую формулу -  $M_2O_3$  структура этих соединений оказывается достаточно сложной, так как в ней координационные группы  $MO_6$  сочленены и по вершинам, и по ребрам, и по граням. Однако анализ различных плотнейших упаковок позволяет предполагать, что именно гексагональное описание структуры предпочтительнее других геометрически возможных моделей. Это следует из того факта, что при таком описании окружение атома кислорода четырьмя атомами алюминия наиболее близко к тетраэдрическому, хотя и отличается от последнего.

На фазовой диаграмме с частичной растворимостью можно выделить три области  $\alpha$ -раствор  $Al_2O_3$ ,  $\beta$ -раствор  $Cr_2O_3$  и область сосуществования двух твёрдых растворов. На рисунке представлена фазовая диаграмма  $Cr_2O_3-Al_2O_3$ .



Из графика видно, что, чтобы получить рубин, или раствор  $Cr_2O_3$  в  $Al_2O_3$  ( $\alpha$ -раствор), нужно брать очень маленькое количество хрома, иначе при охлаждении будет выпадать  $\beta$ -раствор и  $(\alpha+\beta)$ -раствор.

## **Цели работы**

- Исследовать теоретические и экспериментальные данные о твердых растворах  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ .
- Определить оптимальные условия проведения эксперимента.
- Получить твердые растворы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  разных составов способом аммиачного соосаждения.
- Обсудить полученные результаты.

## Экспериментальная часть



Для синтеза был выбран метод аммиачного осаждения, который имеет ряд преимуществ перед другими методами. К сожалению, он имеет один существенный недостаток – он применим только для трехзарядных катионов. Это связано с тем, что растворимость двухзарядных катионов в избытке аммиака на порядок больше, поэтому синтезировать таким способом шпинели не получится.

### Реактивы:

Девятиводный нитрат хрома(III) ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), девятиводный нитрат алюминия(III) ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ).

### Методика:

Берём нужные массы реактивов и растворяем их в дистиллированной воде. Получается прозрачный серо-синий раствор. Этот раствор мы приливаем в разбавленному раствору аммиака (под тягой). После чего выпадает тёмной серо-синий хлопьевидный осадок.

Главное - использовать разбавленные растворы и не взять избыток аммиака, иначе образуются аммиачные комплексы  $[\text{Al}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ . В таком случае уменьшается точность эксперимента, так как ионы металлов остаются в растворе. Полученный осадок при комнатной температуре фильтровали на бумажном фильтре. День давали ему просохнуть на открытом воздухе (причем цвет не изменился), потом просушивали в сушильном шкафу несколько часов.



Полученное твердое вещество было перетерто в агатовой ступке. Затем порошок был помещен в тигель и прокаливался на газовой горелке.

### Соответствующие реакции процессов:



$\text{Al}_{1,96}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_3$	$m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 0,26 \text{ г}, m(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 9,57 \text{ г}$
$\text{Al}_{1,94}\text{Cr}_{0,06}\text{O}_3$	$m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 0,29 \text{ г}, m(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 7,1 \text{ г}$
$\text{Al}_{1,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$	$m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 11,13 \text{ г}, m(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 0,79 \text{ г}$
$\text{Al}_{1,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_3$	$m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 2,49 \text{ г}, m(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 0,57 \text{ г}$
$\text{Al}_{1,6}\text{Cr}_{0,4}\text{O}_3$	$m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 14,99 \text{ г}, m(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 4,86 \text{ г}$
$\text{Al}_{1,4}\text{Cr}_{0,6}\text{O}_3$	$m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 3,28 \text{ г}, m(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 1,82 \text{ г}$
$\text{Al}_{1,2}\text{Cr}_{0,8}\text{O}_3$	$m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 5,62 \text{ г}, m(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 4,86 \text{ г}$
$\text{AlCrO}_3$	$m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 2,343 \text{ г}, m(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 3,035 \text{ г}$
$\text{Al}_{0,8}\text{Cr}_{1,2}\text{O}_3$	$m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 3,75 \text{ г}, m(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 7,28 \text{ г}$
$\text{Al}_{0,6}\text{Cr}_{1,4}\text{O}_3$	$m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 2,81 \text{ г}, m(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 8,495 \text{ г}$
$\text{Al}_{0,4}\text{Cr}_{1,6}\text{O}_3$	$m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 3,75 \text{ г}, m(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 19,42 \text{ г}$

## Анализ и обработка результатов:

Полученные цвета:

Процентное содержание хрома Cr%	Цвет
2	
3	
5	
15	
20	
30	
40	
50	
60	
70	
80	

Исследование образцов происходит методом рентгеновской дифракции, одним из наиболее распространённых методов исследования кристаллических веществ. Этот метод основан на том, что длина волны соответствующего электромагнитного ионизирующего излучения близка к межатомным расстояниям в кристалле, что позволяет наблюдать дифракционные явления при рассеивании этих излучений веществом. Наше вещество - мелкокристаллический порошок. Дифрактограмма порошка представляет собой набор линий разной интенсивности, соответствующих межплоскостным расстояниям

Почему образуются пики? Есть три условия:

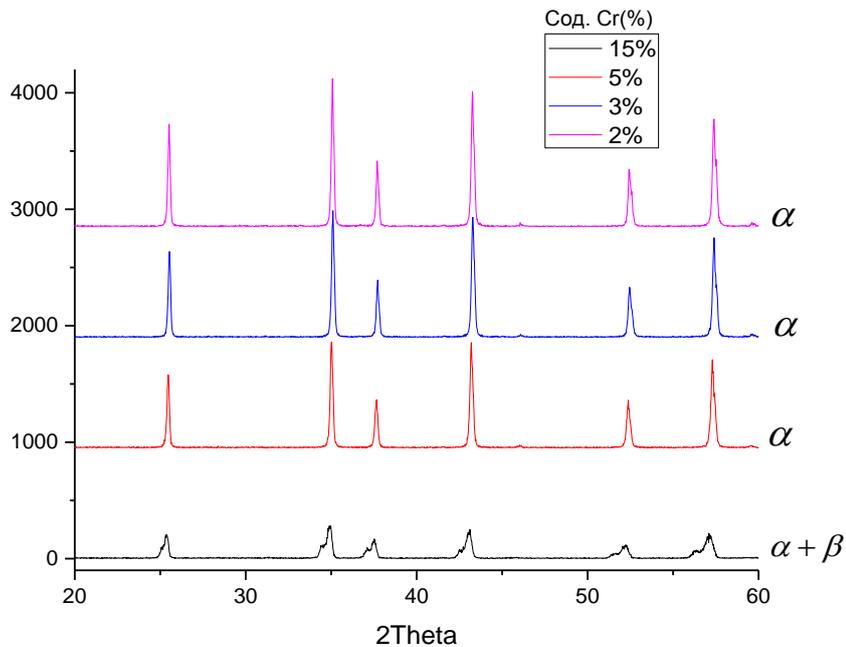
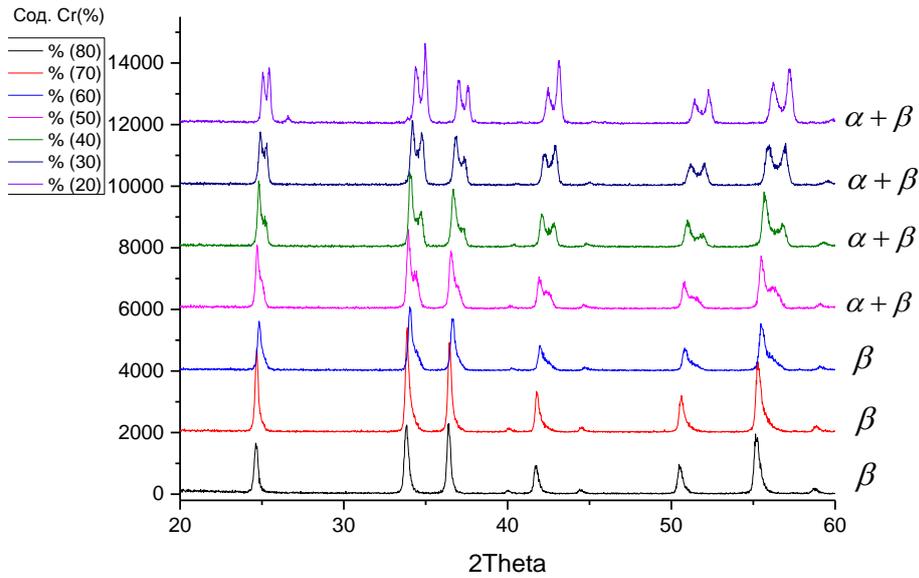
1)Наличие у вещества упорядоченных плоскостей (так как кристаллы вещества состоят из плоскостей, образованных атомами);

2)Выполнение условия Брэгга - Вульфа:  $(2d\sin(\Theta)=n\lambda)$ , где d-расстояние между двумя плоскостями,  $\lambda$ -длина волны излучения,  $\Theta$ -угол падения лучей на соответствующую плоскость );

3)Для любого типа плоскостей найдутся кристаллиты, которые повернуты этими поверхностями параллельно поверхности порошка.

Зная индексы Миллера независимых наборов плоскостей и строение решётки, можно рассчитать параметры элементарной ячейки.

Графики, построенные по данным РФА для полученных продуктов, показывают, что нам удалось попасть в области альфа, бэта и альфа-бэта растворов, охватив всю диаграмму раствора  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ .



Таким образом, аммиачный способ получения твердых растворов данного состава дает результаты, сравнимые с теоретическими сведениями. По цветовым характеристикам также можно определить области существования твердых растворов. Оттенки розового показывают  $\alpha$ -раствор, коричневого (смесь розового и зеленого) –  $\alpha, \beta$ -раствор, а зеленые –  $\beta$ -раствор. Примечательно то, что розовый цвет рубина становится неразличим за зеленым цветом оксида хрома, если взять для синтеза большие массы веществ. Следовательно, градацию цветов можно получить, взяв небольшое количество по массе веществ и аккуратно

проведя эксперимент. Из цвета образцов можно понять, какие длины волн поглотились и какие энергетические переходы были в кристалле.

Мы решили выяснить, почему наши вещества так окрашены.

Электромагнитная волна, проходя через кристалл вещества, будет им поглощаться, если выполняются следующие условия:

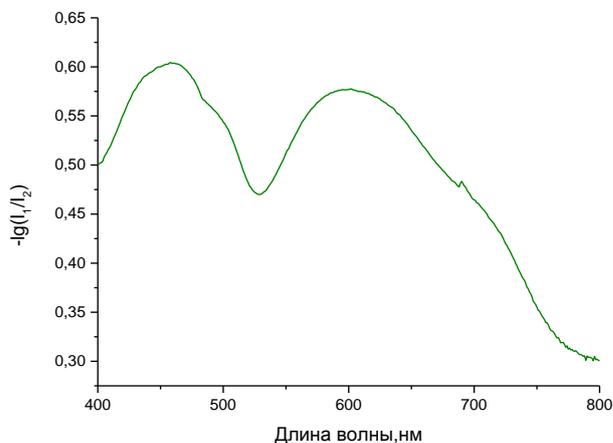
1) Есть энергетические уровни, разница по энергии между которыми в точности равна энергии этой волны.

2) На нижнем энергетическом уровне присутствует электрон, способный перейти на верхний;

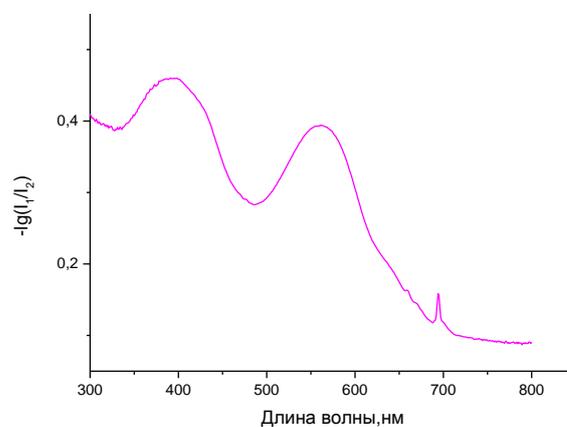
В итоге, когда белый свет проходит через вещество, некоторые волны поглощаются, а некоторые нет. Вещество будет окрашиваться в тот цвет, которому соответствует длина волны, не поглощённая кристаллом вещества.

Из цвета образцов можно понять, какие длины волн поглотились и какие энергетические переходы были в кристалле. Зная, ионы каких веществ были в соединении, можно оценить их окружение. Окружение ионов можно узнать по табличным данным, измерив положение пиков на графике поглощения спектра. Это можно сделать с помощью спектрометра, который светит на образец всеми длинами волн и поочерёдно измеряет, какие волны поглотились. По спектру поглощения образца можно определить пики поглощения, которые связаны с переходами электронов на d-орбиталях.

Оптические спектры были получены методом спектроскопии диффузного отражения. По оси X отображены значения длин волн, по оси Y - отрицательный логарифм отношения интенсивности отражённого луча к интенсивности исходного.



Спектр поглощения образца состава  $Al_{0.4}Cr_{1.6}O_3$



Спектр поглощения образца состава  $Al_{1.96}Cr_{0.04}O_3$

## Выводы

- В ходе практикума мы обучились основным принципам работы в лаборатории, попробовали свои силы в расчете и проведении синтезов.
- Проведены несколько типов анализа полученных продуктов с целью проверки верности эксперимента.
- Вещества, синтезированные в ходе практикума, идентифицируются и соответствуют теоретическим данным.
- Все вещества, полученные, но не использованные в ходе синтезов, были оставлены нами в лаборатории. Это 21,97 г хромаммонийных квасцов, 7,10 г кобальтаммонийного шенита и 4,46 г магнийаммонийного шенита.
- Мы научились основам работы в программах Origin Lab, WinXPow и Jana2006 (последнюю программу считаем обязательной для изучения в виду быстроты работы и простоты оформления).

## Пожелания и благодарности

Следующим поколениям первокурсников мы хотим пожелать:

- 1) Начинать работать с первого дня практикума;
- 2) Аккуратно вести расчёты для синтезов;
- 3) Сразу определить цели, задачи и средства осуществления работы;
- 4) Внимательно изучить работы прошлых лет;
- 5) Соблюдать технику безопасности в лаборатории;
- 6) Беречь оборудование;
- 7) Не откладывать написание отчета на последнюю неделю.

Мы благодарим за помощь в выполнении практикума:

- 1) Жирова А.И., Трусова Л.А., Брылева О.А., Григорьеву А.В. за моральную поддержку и советы по проведению синтеза;
- 2) сотрудников практикума: Галину Давыдовну и Сергея Геннадьевича;
- 3) аспирантов ФНМ за помощь в анализе полученных продуктов и оформлении отчета по работе.
- 4) Товарищей по группе, которые помогали/не мешали в процессе синтезов.



## Список литературы

- 1) Отчеты по 10-недельному практикуму студентов ФНМ прошлых лет.
- 2) Д. О. Чаркин, А. И. Баранов, П. С. Бердоносков. Методическая разработка к практикуму «Начала химического эксперимента», Москва, 2007.
- 3) «Физико-химические основы неорганической химии» под ред. Ю.Д. Третьякова, т. 1.
- 4) «Справочник химика (2-ое изд.)», т.3, М.: «Химия», 1965.
- 5) «Современная неорганическая химия», Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, т.3 из-во «Мир», М., 1969.
- 6) «Задачи и вопросы по общей и неорганической химии», Ю.М. Корнев.
- 7) «Неорганическая химия», Ю.Д. Третьяков., «Химия», М., 2001.
- 8) «Химия твердого тела», А. Вест, издательство «Мир», 1988