

ФНМ МГУ

Десятидневный практикум

Тема: синтез замещенных шпинелей $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ и $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$

Преподаватель: А. И. Жиров

Выполнили: Кузнецова Анастасия и Устинова Марина

2013 г

1). Введение

Целью нашей работы было приобретение навыков работы с лабораторным оборудованием и реактивами. Их предполагалось получить посредством исследования возможности образования *твердых растворов замещения* состава $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$ и $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$.

Для их получения мы использовали два способа:

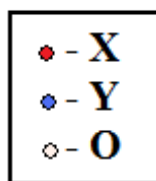
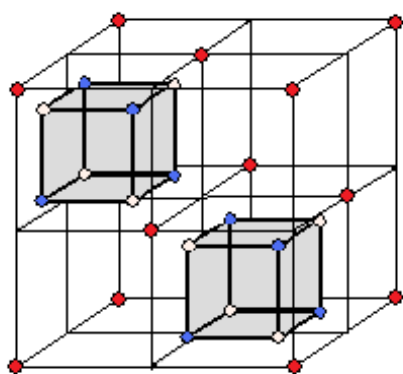
- ▲ сплавление соответствующих шенитов;
- ▲ гидрокарбонатное соосаждение.

Причем, в случае с хромом мы сделали оба способа для сравнения результатов.

2). Обзор литературы

Для кристаллических материалов весьма характерно образование твердых растворов, которые представляют собой фазы переменного состава. Различают ряды твердых растворов двух типов: 1) *твердые растворы замещения*, в которых растворенные атомы или ионы замещают атомы или ионы того же заряда в принадлежащих им позициях исходной структуры; 2) *твердые растворы внедрения*, при образовании которых растворенные частицы занимают позиции, вакантные в исходной структуре, не вытесняя при этом атомов или ионов исходной структуры.

Шпинели — минералы класса сложных оксидов общей формулы XY_2O_4 . Это системы твердых растворов с широким изоморфизмом катионов X и Y.



Шпинели кристаллизуются в кубической сингонии, образуя октаэдрические кристаллы. Элементарная ячейка включает 32 аниона O, которые образуют плотнейшую кубическую упаковку с 64 тетраэдрическими и 32 октаэдрическими пустотами. В благородной шпинели, то есть $MgAl_2O_4$, 8 тетраэдров занимают

двухзарядные катионы, 16 октаэдров трехзарядные.

Цвет шпинелей определяется степенью окисления основных катионов и наличием примесей. Полученные нами шпинели представляют собой бесцветную матрицу, в которую введены добавки окрашивающих ионов, называемых *хромофорами*. Изменяя состав, можно изменять окраску вещества.

Так как шпинели – твердые растворы замещения, необходимо заметить, что согласно правилу Юм – Розери, они могут образовываться только теми элементами, которые имеют отличие в атомных радиусах не более, чем на 15% и отстоят не слишком далеко друг от друга в электрохимическом ряду напряжений. Все это следует учитывать, если мы хотим получить именно замещенную шпинель.

Все шпинели отличаются высокой твердостью (5–8 по минералогической шкале), термической и химической стойкостью. Плотность, параметры кристаллической решетки зависят от состава и распределения катионов.

Для шпинелей характерны высокотемпературные условия образования (способы, перечисленные в п. 1 на том или ином этапе включали термическую обработку), они устойчивы к выветриванию, образуют россыпи. В природе шпинели встречаются в виде акцессорных минералов (входят в состав горных пород в количествах менее 1% по массе).

Крупные промышленные скопления образуют только феррошпинели и хромшпинели – важные руды для получения Cr. Благородная шпинель является драгоценным камнем. Многие минералы применяют в качестве катализаторов, в производствах керамики, огнеупоров, термостойких красок.

Немного применения к реальности

К числу наиболее известных смешанных оксидов магния принадлежит минерал шпинель. Ее строение можно представить как кубическую плотнейшую упаковку ионов кислорода O^{2-} , в тетраэдрических и октаэдрических пустотах которой размещены катионы магния и алюминия соответственно. Состав элементарной ячейки описывается формулой $(MgAl_2O_4)_8$.

К шпинелям относятся и другие смешанные оксиды, содержащие элементы-металлы в степени окисления +2 и +3 в мольном соотношении 1:2. В $MgAl_2O_4$ тетраэдрические пустоты заняты ионами магния, а октаэдрические – алюминия. В первом случае мы замещаем ионы магния на ионы кобальта, а во втором – ионы алюминия ионами хрома.

3). Собственно эксперимент

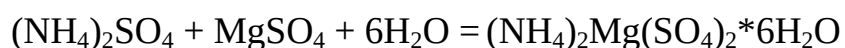
а) Получение прекурсоров

Как получить шпинель? Спекание оксидов, предлагаемое в некоторых источниках, не подойдет из-за большой разницы их температур плавления. Поэтому для синтеза шпинелей используют другие методы. Важно получить

достаточно однородную смесь разлагающихся при спекании соединений, дающих при этом разложении оксиды. Для этого мы использовали квасцы и шениты.

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

Для получения аммонийно-магниевого шенита мы использовали кристаллогидраты солей магния и аммония. Температура – 80 градусов Цельсия – является оптимальной для наибольшего выхода продукта в результате охлаждения и самого синтеза. Итак, что мы делали?



Все это происходит в горячем растворе. Изначально мы приготовили насыщенные при 80 °С растворы этих солей, затем смешали их и опустили стаканчик в кристаллизатор с холодной водой. Через некоторое время на дне появились красивые белые кристаллики. Содержимое стаканчика отфильтровали на стеклянном фильтре с помощью водоструйного насоса. Совет последующим поколениям – если соберетесь промыть полученный шенит,

делайте это очень быстро, поскольку это самый растворимый из шенитов.

Расчеты

Мы считали на 18 г или 0,05 моль шенита. 18 г мы хотим получить, но дело в том, что шенит все-таки растворяется в воде даже при 25 °С. Так что берем некоторое количество 0,05 + x моль, x из которых должно остаться в растворе.

Оперировали мы массовыми долями. Шенит – кристаллогидрат, так что $0,05 \text{ моль} \cdot 6 \cdot 18 \text{ г/моль} = 5,4 \text{ г}$ – масса воды в 18 граммах, поэтому получаем систему уравнений:

$$S_{80}(\text{шенита}) = (12,6 + x) / (12,6 + x + M_{\text{воды}}) = 0,3258$$

$$S_{25}(\text{шенита}) = x / (M_{\text{воды}} + x - 5,4) = 0,1645$$

Решая ее, получим $x = 6,95 \text{ г}$.

Получается, необходимо 19,5 г шенита, то есть 0,054 моль.

$$M((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 7,13 \text{ г}$$

$7,13/(M_1 + 7,13) = 0,475 \Rightarrow M_1 = 8 \text{ г}$ воды на растворение нужного количества сульфата аммония.

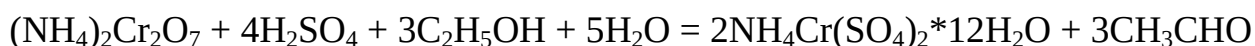
$M(\text{MgSO}_4) = 6,48 \text{ г}$, из которых $0,99 \text{ г}$ воды, так как это семиводный кристаллогидрат.

$6,48/(6,48 + 0,99 + M_2) = 0,372 \Rightarrow M_2 = 10 \text{ г}$ воды на растворение нужного количества кристаллогидрата сульфата магния.

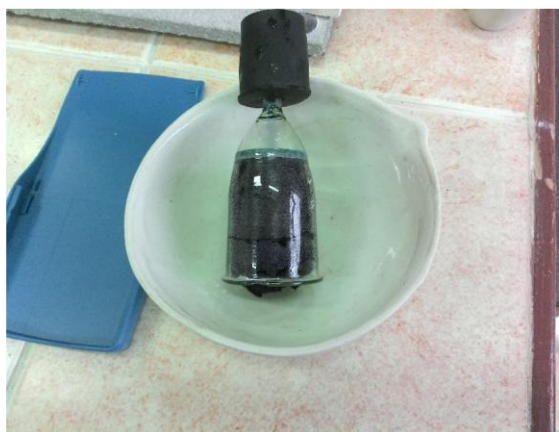
Аммонийно-кобальтовый шенит $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Получается абсолютно аналогично магниво-аммонийному, только вместо сульфата магния был использован кристаллогидрат сульфата кобальта $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Получение хром-аммонийных квасцов $2\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$



Мы решили получить $0,1 \text{ моль}$ квасцов, то есть $25,2 \text{ г}$. Для этого требовалось, соответственно спирта $(0,3 \text{ моль} \cdot 46 \text{ г/моль})/0,8 \text{ г/мл} = 17,25 \text{ мл}$. Серную кислоту мы брали концентрированную, поэтому ее объем рассчитывался как $(0,4 \text{ моль} \cdot 98 \text{ г/моль})/1,84 \text{ г/мл} = 21 \text{ мл}$.

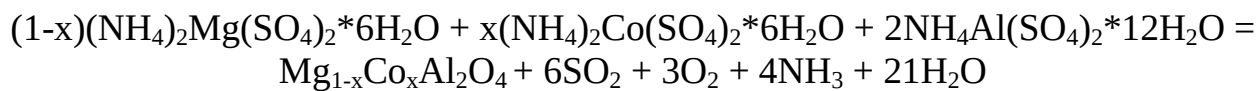


Опыт мы проводили под тягой. Мы приготовили концентрированный раствор дихромата аммония при комнатной температуре, добавили к нему 98-процентную серную кислоту, предварительно поместив его в кристаллизатор с холодной водой. Прикапывать спирт надо таким образом, чтобы реакционная смесь не разогревалась выше 40°C , то есть стакан должен казаться чуть теплым.

Воду необходимо менять по мере нагревания. После окончания реакции содержимое стакана мы отфильтровали на стеклянном фильтре с водоструйным насосом. После этого полученное вещество надо быстро промыть водой на этом же фильтре от остатков серной кислоты.

б) Получение шпинелей

Замещенная шпинель $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$



В случае кобальт-замещенной шпинели мы сделали 10 точек

x	Mg–шени́т, г	Co–шени́т, г	Al–квасцы, г
0.1	0.5	0.05	1.4
0.2	0.5	0.12	1.59
0.3	0.5	0.24	1.8
0.4	0.5	0.37	2.11
0.5	0.5	0.35	2.53
0.6	0.5	0.83	3.17
0.7	0.5	1.3	4.23
0.8	0.5	2.21	6.34
0.9	0.5	4.98	12.6

Изменение окраски в результате увеличения мольной доли CoO в соединении:



Смесь мы перетерли, прокалили на газовой горелке в фарфоровом тигле (стоит использовать фарфоровый, так как в процессе шениты плавятся в собственной кристаллизационной воде и вскипают, образуя «зефирину»), потом на воздуходувной горелке до прекращения изменения массы, и в печи на 900 и 1200°C.

Эта куколка – и есть «зефирина».



Замещенная шпинель $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$

Для ее получения мы применили два способа – один, уже описанный выше, и гидрокарбонатное соосаждение. В чем заключается этот способ? В большом количестве горячей воды мы растворили тщательно перетертую смесь квасцов и шенита, а также

соды, с помощью магнитной мешалки. Этот метод позволяет получить в осадке однородную смесь гидроксидов и основных карбонатов. Осадку мы дали отстояться, проверили pH получившегося раствора. Во всех случаях (а сделали мы три точки) $\text{pH} = 8$, а это значит, что соды хватило, и еще даже немножко осталось. Потому мы декантировали осадок, залили его горячей водой, и повторили это еще 2-3 раза до того, как раствор над ним перестал давать реакцию на карбонаты и сульфаты с солью бария, после чего отфильтровали все на бумажном фильтре, высушили и прокалили ее последовательно на газовой и воздушной горелках, а затем в печи.

Мы зафиксировали количество $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 0,9 г – 0,0025 моль.

x	Mg–шениг, г	Cr–квасцы, г	Al–квасцы, г
0.5	0.9	0.6	1.7
1	0.9	1.2	1.13
1.5	0.9	1.8	0.56



Количество соды надо рассчитать так – на двухзарядные ионы – двойное количество, на трехзарядные, соответственно, тройное.

$0,0025 \cdot 2 + 0,005 \cdot 3 = 0,02$ моль $\Rightarrow$ 1,68 г соды. Ее следует брать в избытке – около десяти процентов.

Это вещества уже после прокаливании.

В точно таких же концентрациях мы повторили предыдущий опыт, но уже для хром-замещенной шпинели.

4). Результаты рентгено-фазового анализа

Обзор литературы об РФА

Сложные вещества обладают самыми разнообразными свойствами, причем различие этих свойств обуславливается различиями химического состава и различиями во взаимном расположении атомов (структуре). Лишь дифракционные методы (рентгеновский, нейтронографический или электронографический) обладают уникальной возможностью давать

характеристику кристаллическим фазам. Понятие кристаллическая фаза определяет пространственно однородное, равновесное состояние вещества, характеризующееся определенным элементарным составом и структурой.

Основные преимущества рентгенографического анализа заключается в том, что исследуется само твердое тело в неизменном состоянии и результатом анализа является непосредственно определение вещества или его составляющих. Рентгеновские лучи исследуют кристалл, т.е. само соединение; более того, в случае полиморфных тел рентгеновские лучи дают возможность различить отдельные модификации, свойственные данному веществу. Для исследования вещества требуется очень небольшое количество вещества, которое в процессе проведения аналитической операции не разрушается.

Закон Вегарда

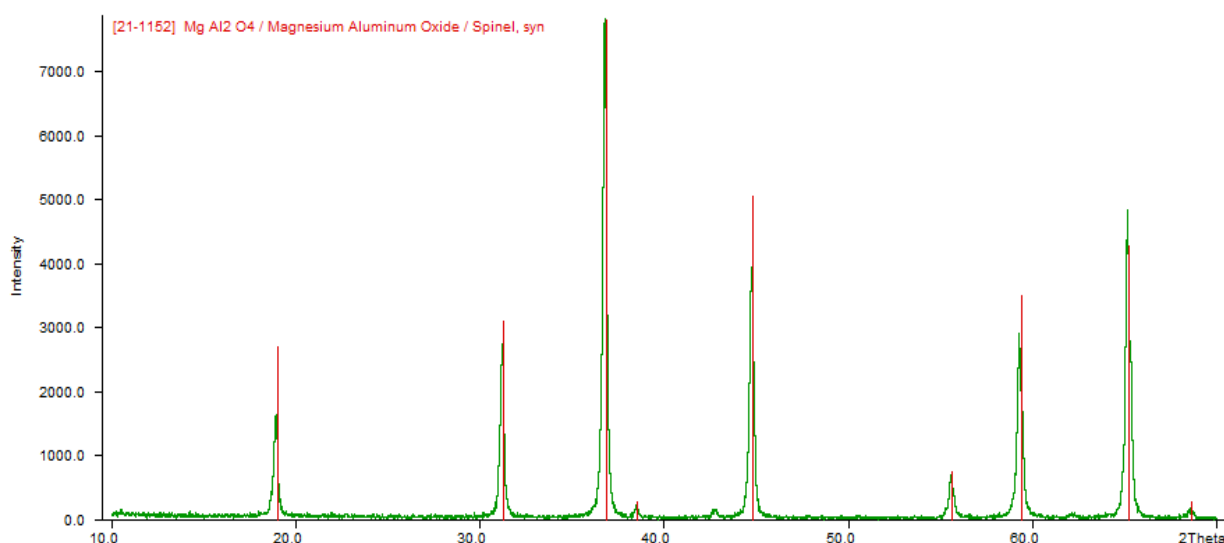
Это аппроксимированное эмпирическое правило, которое гласит, что "существует линейная зависимость при постоянной температуре между свойствами кристаллической решетки сплава и концентрацией отдельных его элементов:

$$f(x) = x \cdot a_1 + (1-x) \cdot a_2$$

где x - содержание первого компонента, a_1 и a_2 - параметры ячейки веществ с крайним положением замещения."

Данные РФА обрабатывали в программе WinCpaw. Для каждого образца строили график, определяли положение пиков и с помощью программы вычислили значение параметров ячейки.

Анализ графиков шпинели $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$



Сравнение пиков шпинели $Mg_{0,9}Co_{0,1}Al_2O_4$ с карточкой для $MgAl_2O_4$

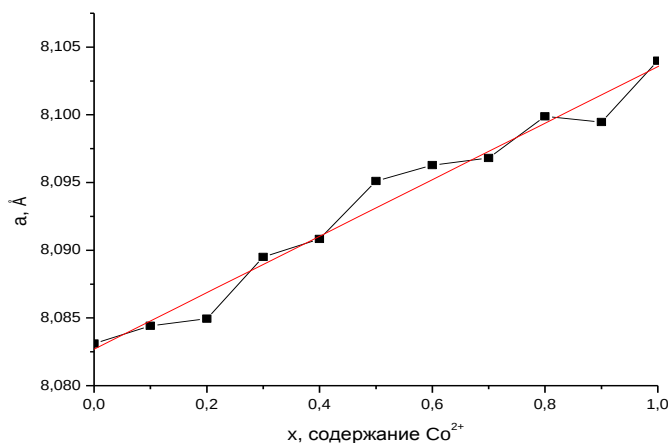
Из рисунка видно, что, в основном, пики у всех образцов примерно одни и те же. Проанализировав все наши 9 образцов, мы выяснили, что с увеличением

концентрации кобальта пики сдвигаются влево.
Согласно закону Брэгга-Вульфа:

$$2d\sin(\Theta)=n\lambda,$$

поэтому (т.к. для заметных пиков $n=1$ а длина волны не меняется) сдвиг пиков влево (т.е. уменьшение Θ) говорит нам об увеличении межплоскостных расстояний d с увеличением содержания кобальта, что логично, т.к. ион Co^{2+} по размеру больше чем Mg^{3+} (в данном окружении).

На следующем графике легко заметить выполнение закона Вегарда.



Изменение параметра решетки при замещении Co^{2+}

Так как шпинели обладают кубической сингонией, то параметр решетки всего один. Параметр почти линейно увеличивается с увеличением концентрации кобальта. Ни на одном из графиков не найдено удвоенных пиков или значительных пиков других соединений, разве только очень низкие, которые не отличить от фона, что означает присутствие в шпинели только одной фазы.

Анализ графиков шпинели $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, полученной сплавлением

При замещении алюминия хромом пики также сдвигаются каждый раз влево при увеличении концентрации хрома, это объяснимо большим радиусом

атома хрома по сравнению с алюминием. Все пики почти совпадают с карточкой, за исключение маленьких пиков, которые скорее соответствуют примесям. Раздвоений пиков ни на одном из графиков не наблюдается, значит у нас получилась чистая шпинель (одна фаза) с большой степенью гомогенизации при сплавлении.

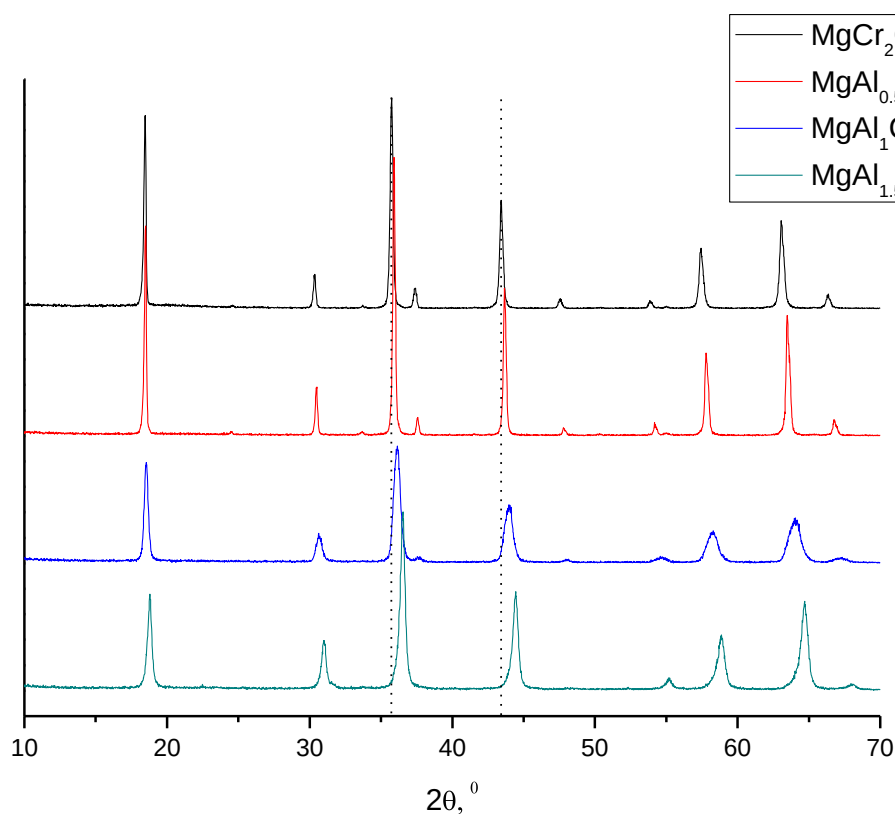
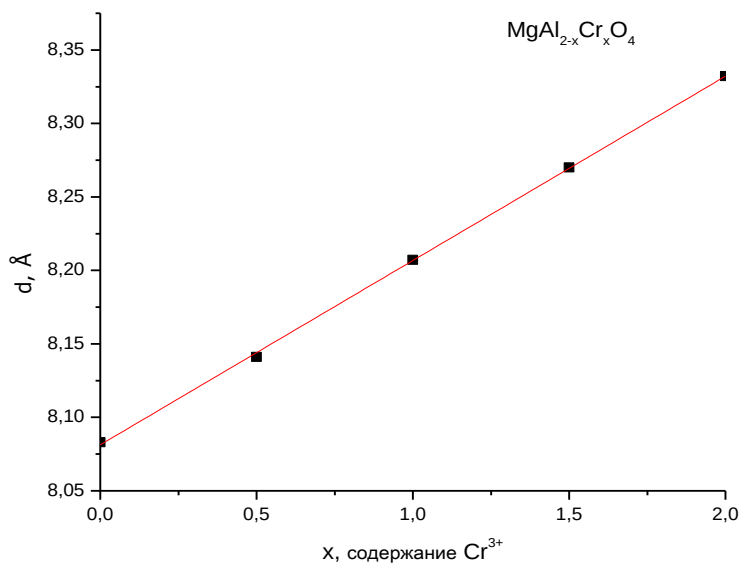


Рис. Сдвиг пиков при различных замещениях хромом методом сплавления

На следующем графике видна почти идеальная линейная зависимость параметра решетки a от содержания замещенного хрома.

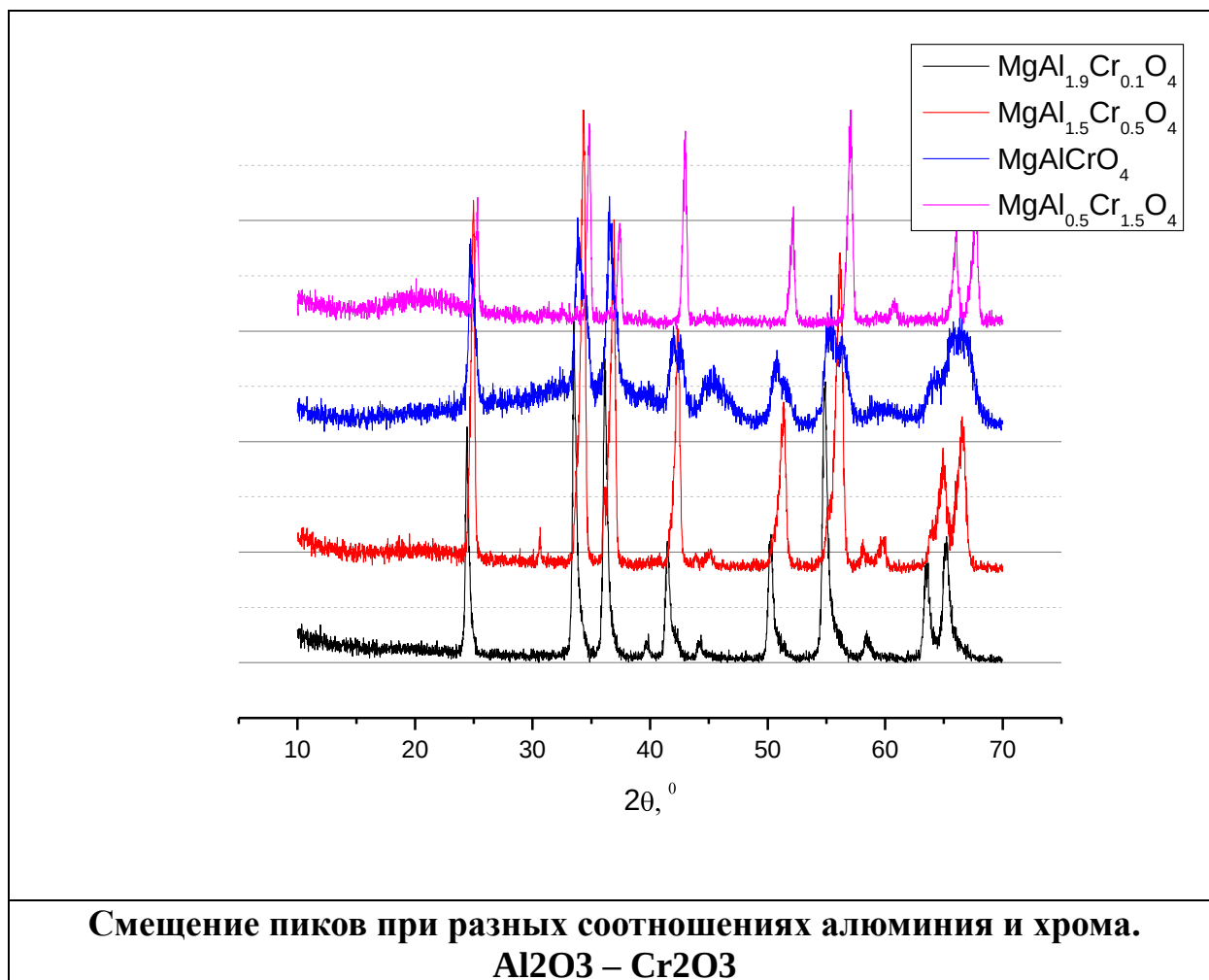


Зависимость параметра решетки a от содержания замещенного хрома

Анализ графиков шпинели $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, полученной гидрокарбонатным соосаждением

Сравнивая графики с карточками шпинелей ни нашлось ни одной хоть сколько-то похожей на шпинель, которую мы хотели получить. Полученные пики - промежуточное состояние между карточками оксида хрома (III) и оксида алюминия. Это означает, что мы получили смешанный оксид.

При увеличении количества замещенного хрома пики сдвигаются влево из-за большего радиуса хрома против алюминия, что хорошо видно на этом графике:



Элементарная ячейка Al₂O₃ является гексагональной, т.е. представляет собой правильную шестиугольную призму. Т. к. в ее основании лежит правильный шестиугольник, все углы в котором равны 120°, угол между плоскостью основания и плоскостями боковых граней призмы составляет 90°. Ячейка такого вида однозначно характеризуется двумя параметрами: а (стороной шестиугольника) и с (высотой).

х	а	с
0,1	4,79	12,74
0,5	4,93	13,2
1	4,91	13,1
1,5	4,9265	13,4999

Параметры увеличиваются нелинейно, против закона Вегарда. Также велика доля погрешности, так как это соединение мы получили случайно, и возможно в примеси есть какое-то количество замещенной шпинели. Подтверждение тому на графике грязный фон и во всех образцах есть четкие

пики, не совпадающие с карточками оксидов алюминия и хрома.

5). Список литературы

- ✧ Вест «Химия твердого тела»
- ✧ Третьяков «Неорганическая химия», том I
- ✧ «Энциклопедия неогранических материалов», том II