

Отчёт по десятинедельному практикуму:  
«Синтез шпинелей состава  $Mg_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ ;  
Синтез оксидных систем  $MgO-NiO$ ,  $Cr_2O_3-Al_2O_3$ »

Выполнили студенты 1 курса ФНМ:  
Полубояринов А.С.  
Руднев П.О.

Научные руководители:  
Брылёв О.А.  
Жиров А.И.  
Григорьева А.В.  
Трусов Л.А.

## Оглавление

Введение .....	3
Литературный обзор .....	4
Экспериментальная часть.....	7
Получение шпинелей .....	7
Получение системы оксидов $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	9
Получение системы оксидов $\text{MgO-NiO}$ .....	11
Анализ полученных веществ с помощью РФА.....	13
Благодарности .....	19
Список использованной литературы .....	19

## Введение

Целью проводимой нами работы было получение шпинелей состава  $Mg_{1-x}Ni_xAl_2O_4$  и оксидных систем типа  $MgO-NiO$ ,  $Cr_2O_3-Al_2O_3$ , а также исследование полученных образцов методом рентгенофазового анализа. Общей целью, поставленной перед нами научными руководителями, было приобретение навыка работы с оборудованием лаборатории, реактивами и обучение работе с ресурсами обработки полученных результатов, такими как WinXPow. В ходе работы вещества были синтезированы нами различными методами. Все полученные соединения были проанализированы с помощью рентгенофазового анализа сотрудниками лаборатории и обработаны нами.

## Литературный обзор

### Шпинели

Шпинели – минералы класса сложных оксидов общей формулы  $AB_2O_4$ , где А -  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ; В -  $Al^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ . Это система твердых растворов с широким изоморфизмом катионов А и В. Кристалл шпинели имеет ГЦК-решетку, в узлах которой расположены анионы, образующие плотнейшую кубическую трехслойную упаковку. Катионы расположены в междоузлиях, заполняя их частично. Элементарная ячейка шпинели – куб с удвоенным ребром: она состоит из 8 катионов А, 16 катионов В и 32 анионов, т.е. на элементарную ячейку приходится восемь формульных единиц. Каждый анион окружен одним А и тремя В - катионами. В структуре шпинели имеются две различные катионные подрешетки: тетраэдрическая, или А-подрешетка, и октаэдрическая, или В-подрешетка. Координационное число аниона в решетке шпинели равно 12, координационное число катиона в тетраэдрическом положении 4, в октаэдрическом положении 6. Катионное распределение по подрешеткам А и В определяется типом химических связей, которые возникают между атомами катионов и атомами кислорода, т.е. природой катиона. По характеру распределения катионов в тетраэдрических позициях выделяют шпинели:

- 1) нормальные: 8 тетраэдров занято катионами  $A^{2+}$ , 16 октаэдров - катионами  $B^{3+}$
- 2) обращенные: 8 тетраэдров занято  $B^{3+}$ , 16 октаэдров -  $8A^{2+}$  и  $8B^{3+}$ , причем катионы  $A^{2+}$  и  $B^{3+}$  в октаэдрических пустотах могут распределяться как статистически, так и упорядоченно.

Цвет шпинелей определяется степенью окисления основных катионов и наличием примесей.

### Замещение Al на Cr

Впервые кристаллический корунд  $Al_2O_3$ , легированный добавкой  $Cr_2O_3$  и окрашенный в рубиново-красный цвет получили Фреми и Фойл в 1877 году. Это была первая успешная попытка синтеза искусственного рубина.

В 1902 году Вернейл – ассистент Фреми разработал методику для получения монокристаллических рубинов в промышленных масштабах. Из-за своей простоты этот метод стал широко распространен и получил название «Метод Вернейла».

Рубин — кристаллический минерал, имеющий окраску от бледно-розовой до ярко-красной. Структура рубина – кристаллическая решетка  $Al_2O_3$  с внедренными в нее трехзарядными ионами хрома.

Очень долгое время исследователи не могли понять, почему при спекании зеленого  $Cr_2O_3$  и бесцветного  $Al_2O_3$  получается красное вещество. В 1955 году было проведено визуальное исследование зависимости цвета рубина от содержания в нем оксида хрома. Были получены следующие результаты:

*<8%  $Cr_2O_3$  — Красный*

*8-15%  $Cr_2O_3$  — Грязно-красный*

*15-20%  $Cr_2O_3$  — Серый*

*20-30%  $Cr_2O_3$  — Серо-зеленый*

*>30%  $Cr_2O_3$  — Зеленый*

Характерный цвет рубину придает примесь хрома, а присутствие других элементов меняет окраску. Наиболее высоко ценимый оттенок имеет цвет "голубиной крови" ( $\approx 17\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

## Экспериментальная часть

*Исследуемые системы:*

1.  $Mg_{1-x}Ni_xAl_2O_4$
2.  $Cr_2O_3-Al_2O_3$
3.  $MgO-NiO$

Получение шпинелей. Метод механической гомогенизации.

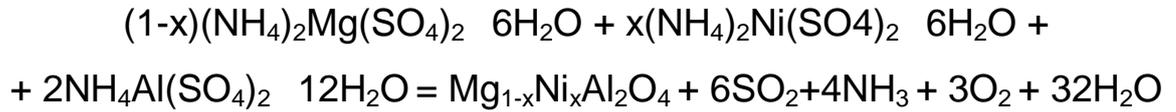
Взвешенные в нужной пропорции никель-аммонийные и магний-аммонийные шениты и алюмоаммонийные квасцы, тщательно перетираются в фарфоровой ступке. Полученная смесь помещается в фарфоровый тигель и подвергается термической обработке на горелке под тягой, чтобы удалить кристаллизационную воду. В тигле остаётся



затвердевшая смесь солей, так называемая «зефирина». Далее «зефирина» вновь перетирается в фарфоровой ступке, после чего обжигается в алундовом тигле на воздуходувной горелке для удаления остатков воды, аммиака и оксида серы (IV). Далее образцы еще раз

перетираются в ступке и в алундовом тигле оправляются в печь для обжига на 900 , а затем на 1200 .

*Уравнение реакции, проходившей в тиглях*



*Шпинель  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ : обжиг при 1200 – слева направо  
 $x=0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ .*

Получение системы оксидов Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

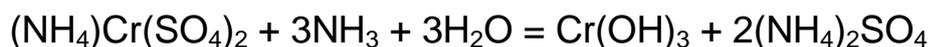
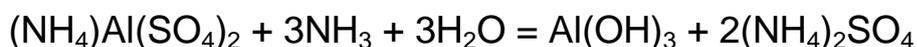
Система оксидов Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> была получена нами методом аммиачного соосаждения. Для начала хромоаммонийные и алюмоаммонийные квасцы взвешиваются в необходимой пропорции и перетираются в фарфоровой ступке. Далее смесь растворяется в воде. Полученный раствор вливается в разбавленный раствор аммиака, взятого в 20%-ном избытке. Раствор перемешивается при



помощи магнитной мешалки. В результате реакции образуются гидроксиды алюминия и хрома. Выпавший осадок фильтруется на бумажном фильтре и затем сушится. После этого он помещается в алундовый тигель и прокаливается сначала на газовой горелке, а затем – в

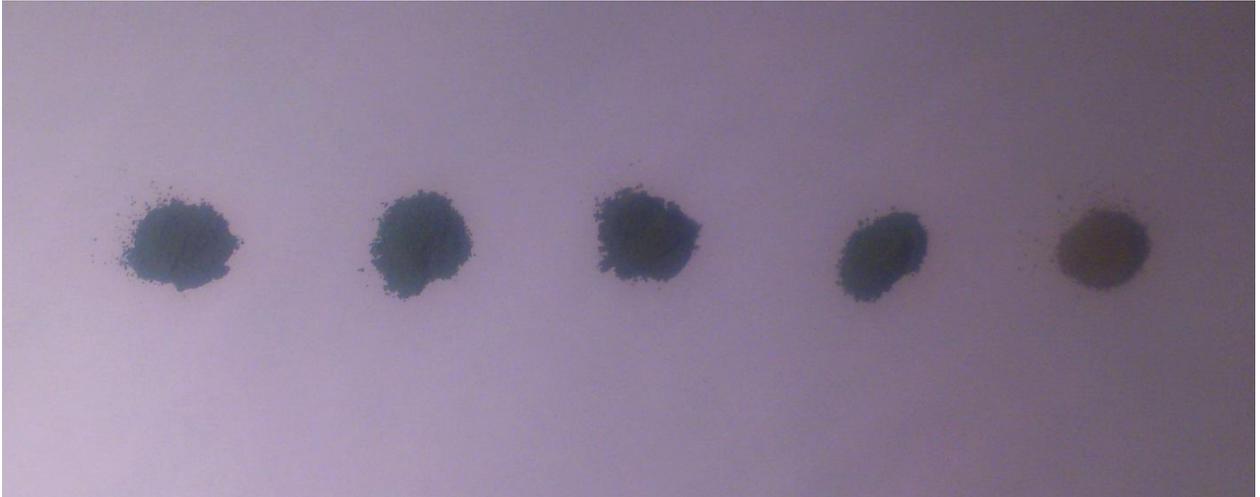
печи при 900 и 1200 .

*Уравнения реакции, проходившей в растворе*

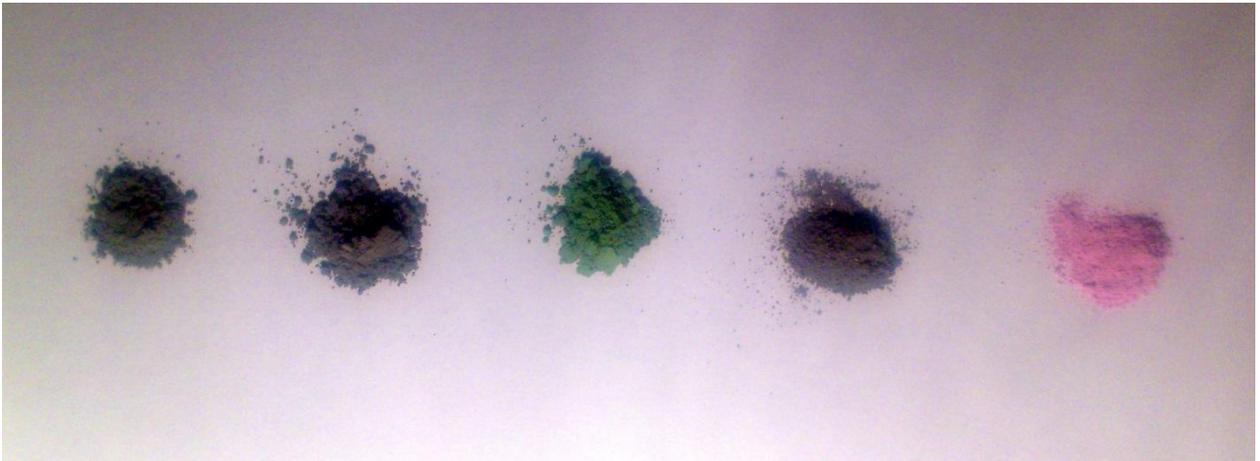


*Уравнения реакций, проходивших в тиглях*





*Система  $Cr_2O_3-Al_2O_3$ : обжиг при 900 – слева направо массовая доля хрома (%): 95, 60, 50, 40, 5*



*Система  $Cr_2O_3-Al_2O_3$ : обжиг при 1200 – слева направо массовая доля хрома (%): 95, 60, 50, 40, 5*

### Получение системы оксидов MgO-NiO.

Для получения системы оксидов MgO-NiO нам необходимо было получить прекурсоры: оксалаты магния и никеля.

#### *Уравнения реакций получения прекурсоров*



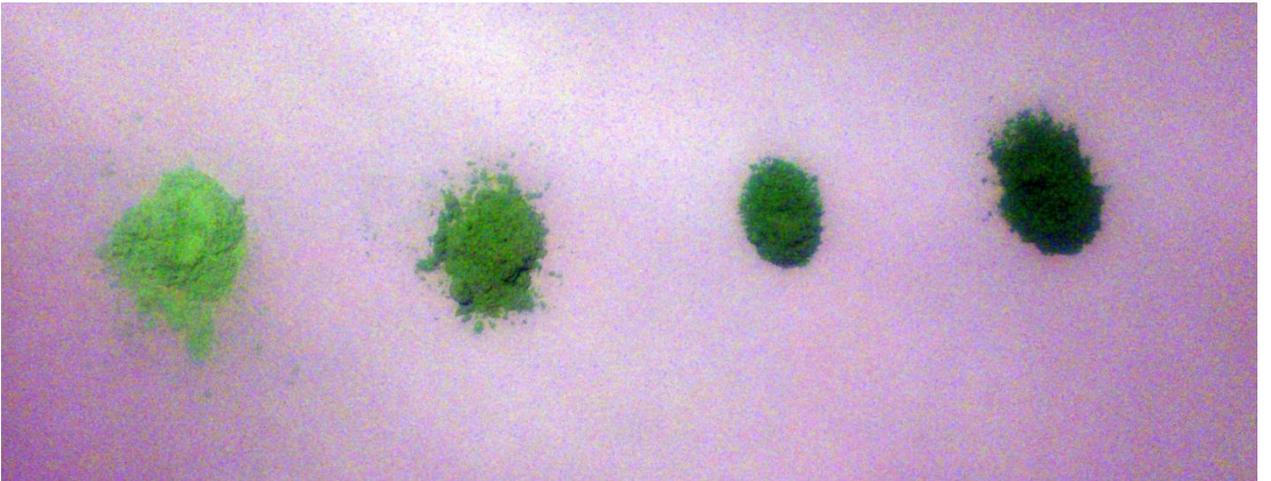
Сначала мы готовим горячие растворы сульфата никеля (магния) и оксалата аммония с учётом данных растворимости, полученных из «Справочника химика Т.3». Затем сливаем растворы, помешивая стеклянной палочкой. Образовавшиеся кристаллы фильтруем с помощью фильтра Шотта на водоструйном насосе, промыв спиртом.



Затем взвешенные в нужной пропорции оксалаты магния и никеля перетираются в фарфоровой ступке. Полученная смесь помещается в

алундовый тигель и прокаливается на газовой горелке. После этого смесь отправляется в печь для обжига на 900 и 1200 .

*Уравнения реакций, проходивших в тиглях*



*Система MgO-NiO: обжиг при 1200 – слева направо массовая доля никеля (%): 20, 40, 60, 80*

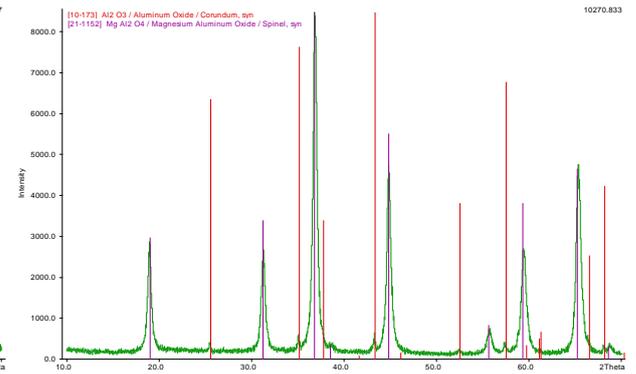
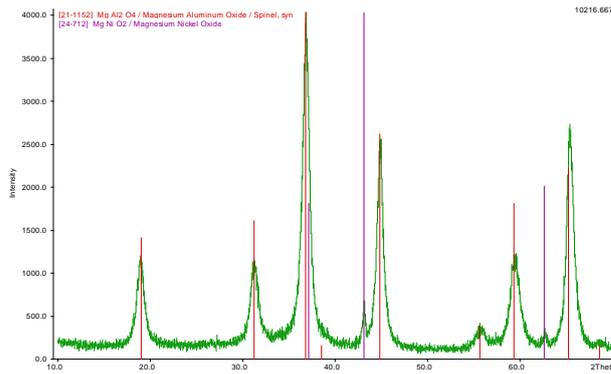
# Рентгенофазовый анализ

Шпинели состава  $Mg_{1-x}Ni_xAl_2O_4$

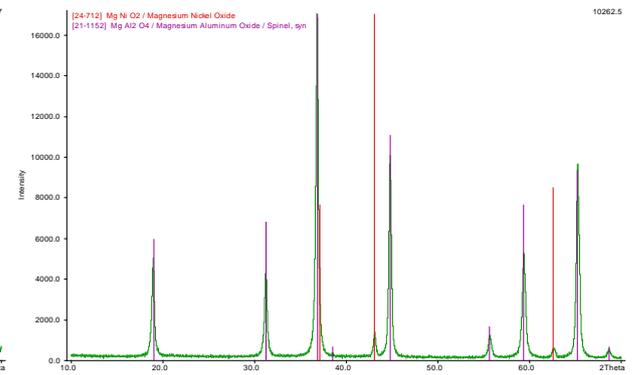
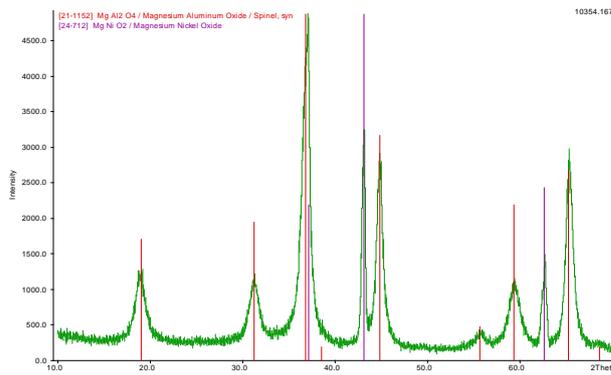
900<sup>0</sup>C

1200<sup>0</sup>C

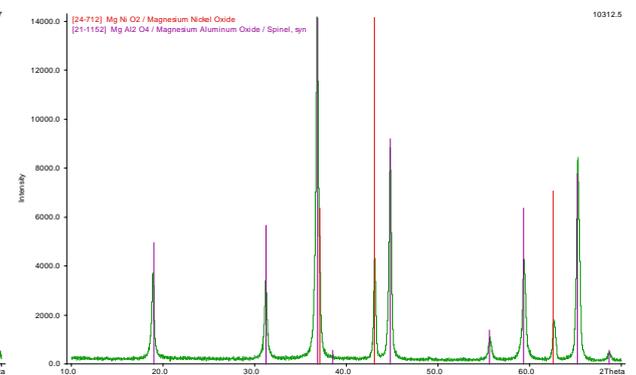
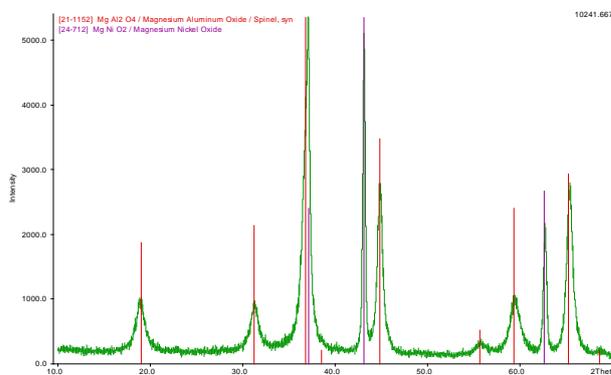
20% (по Ni)



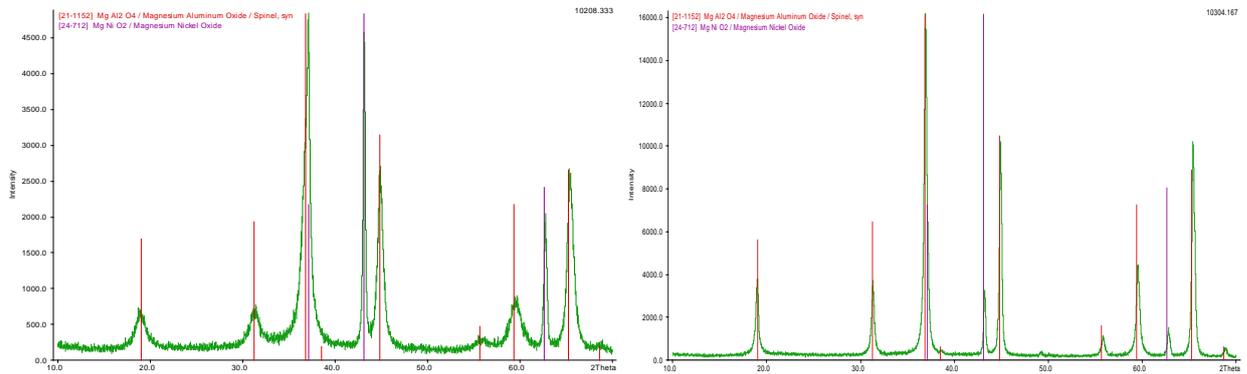
40%



60%



80%



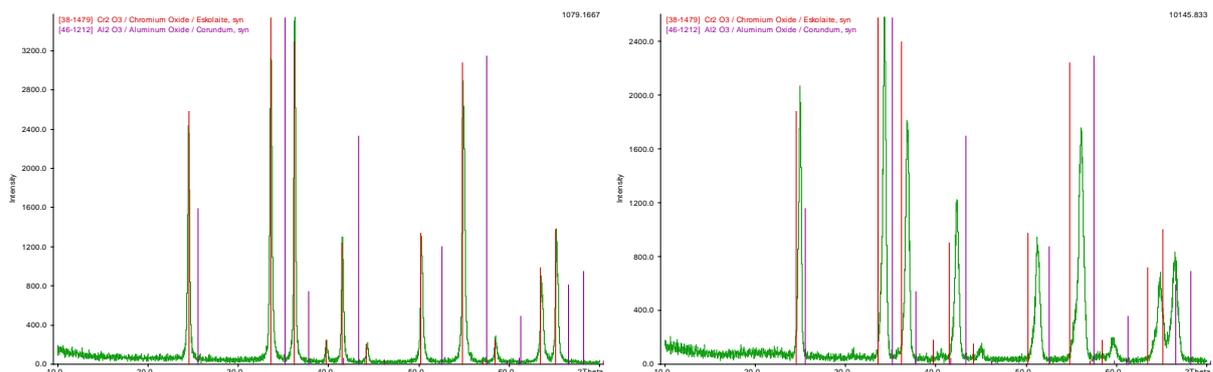
- 1) Все полученные нами шпинели содержат примеси:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  или  $\text{NiO}$  в зависимости от содержания  $\text{Ni}$  (приведенные выше проценты есть доля  $\text{Ni}$  в тетраэдрических позициях, из расчета что весь  $\text{Ni}$  ушел на замещение  $\text{Mg}$ ).
- 2) Отжига при  $900^\circ\text{C}$  недостаточно для образования однофазной системы.



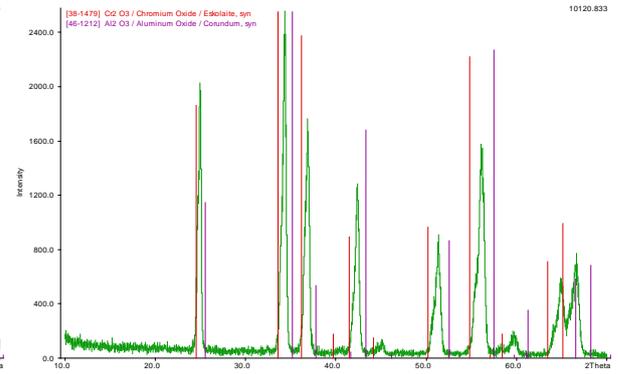
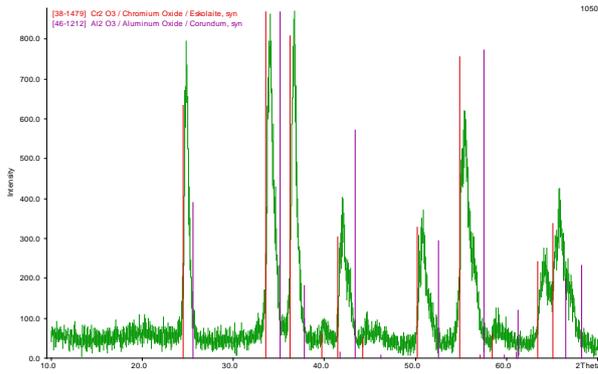
$900^\circ\text{C}$

$1200^\circ\text{C}$

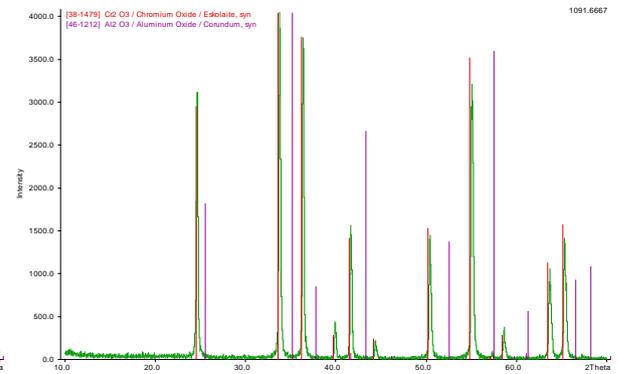
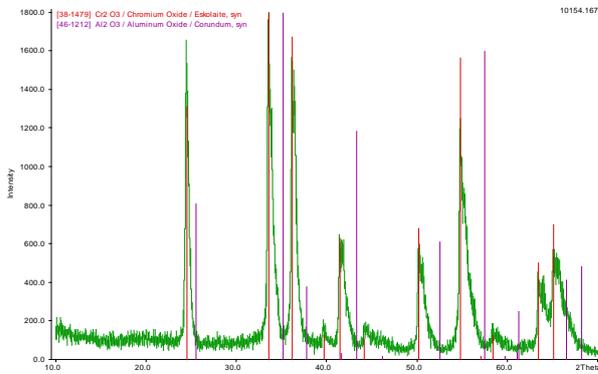
5% (по Al)



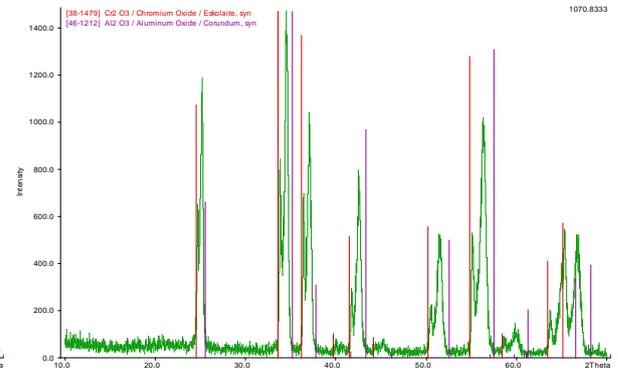
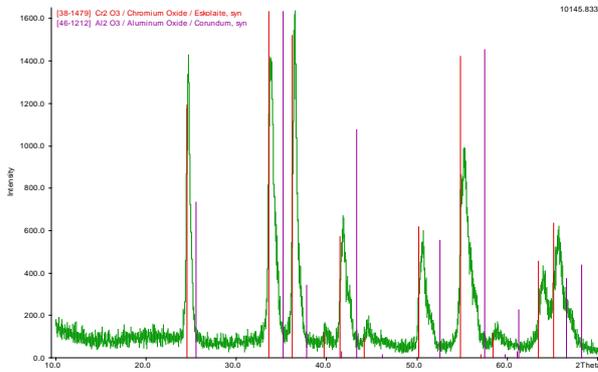
40%



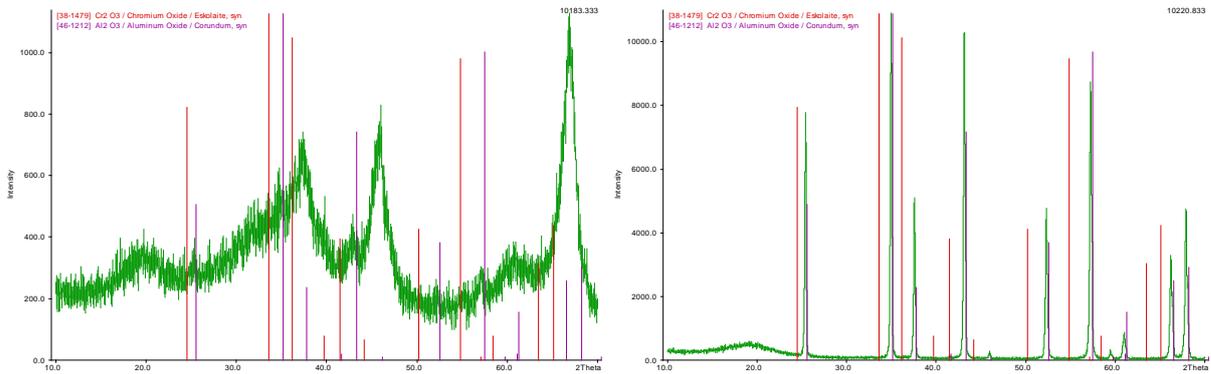
50%



60%



95%



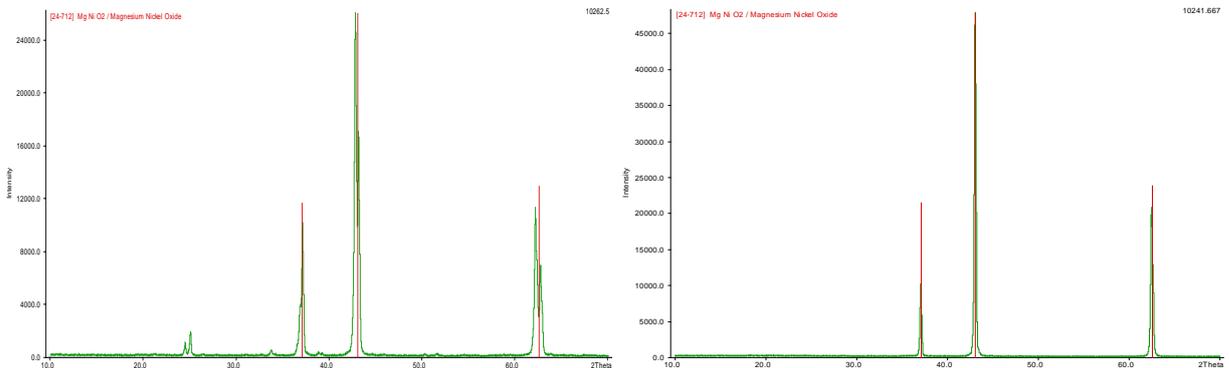
- 1) Отжиг при 900<sup>0</sup>C не даёт необходимого результата.
- 2) Ожидалось увидеть смещение пиков от Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по мере увеличения содержания Al.
- 3) Двойные пики говорят о наличии двух фаз: твердых растворов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Тогда как в последнем случае, 95% Al – рубин, есть только фаза Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



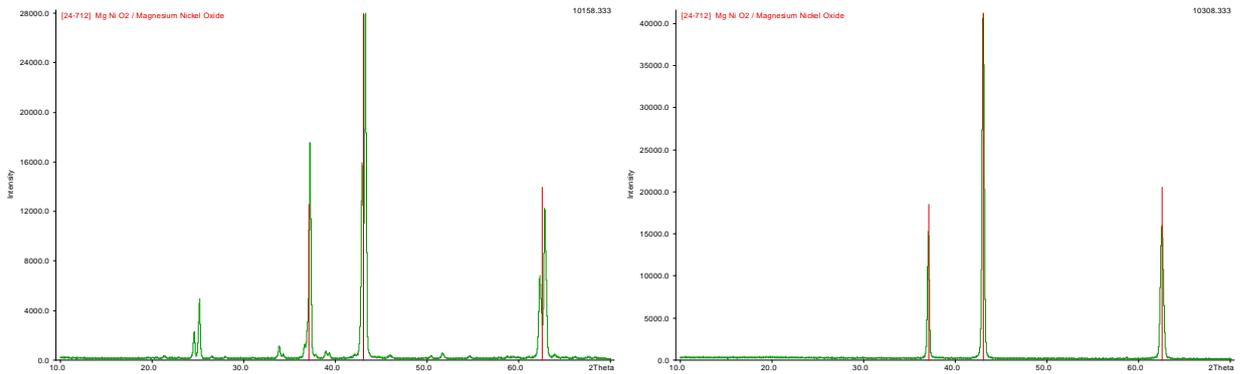
900<sup>0</sup>C

1200<sup>0</sup>C

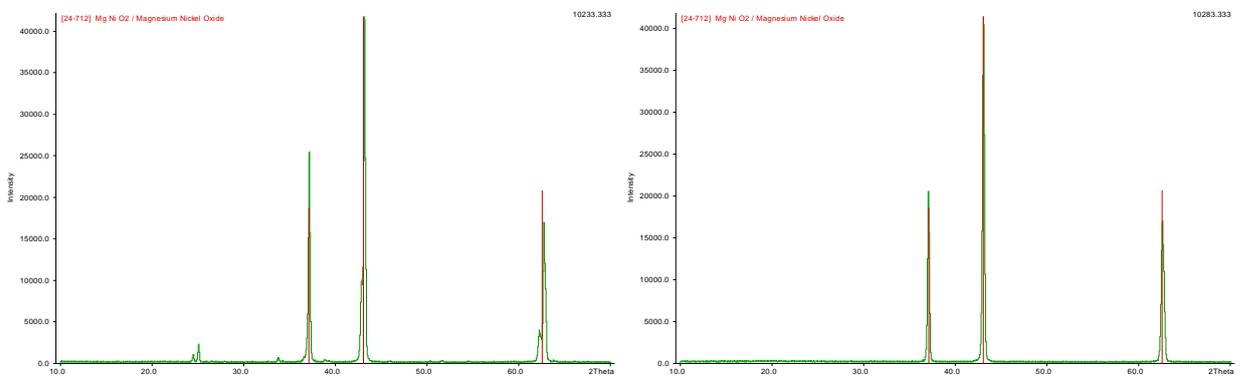
20% (по Ni)



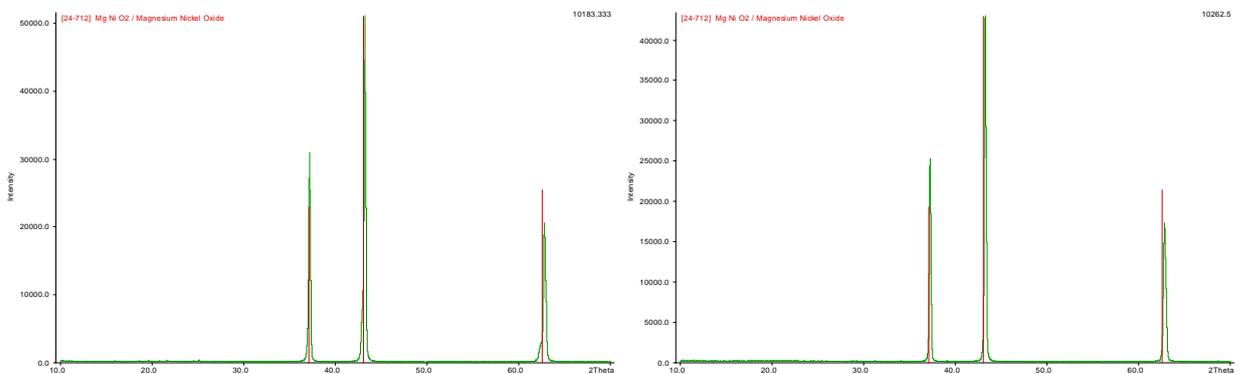
40%



60%

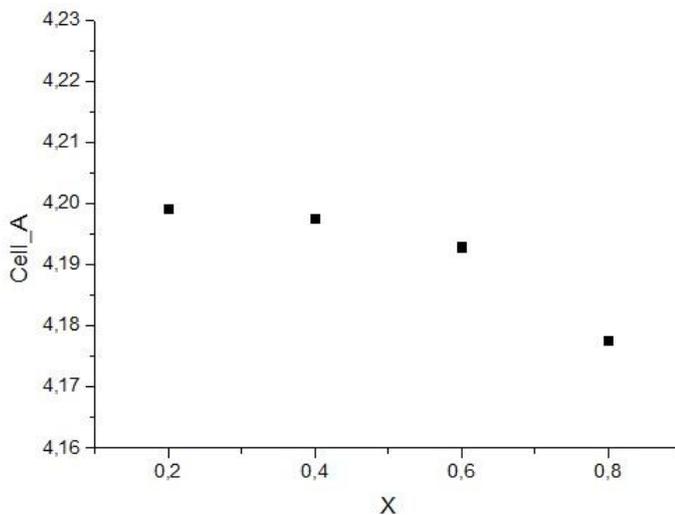


80%



- 1) Отжиг при  $900^{\circ}\text{C}$  и в этом случае не подходит для получения однофазной системы (остался сульфат магния, который разлагается при  $T$  выше  $1137^{\circ}\text{C}$ ), за исключением последнего образца.
- 2) Образец получился без видимых примесей.

- 3) Благодаря неограниченной растворимости оксида магния и никеля друг в друге получается только одна фаза при любом соотношении веществ.
- 4) Пики интенсивности смещаются в сторону таковых у оксида никеля по мере увеличения содержания Ni, как и ожидалось.
- 5) Закон Вегарда в данном случае соблюдается, так как при увеличении X ( $Mg_{1-x}Ni_xO$ ) параметр Cell\_A линейно уменьшается (для MgO – 4.2112, для NiO – 4.1771).



Параметры посчитаны при помощи программы WinXPow.

## Благодарности

Мы выражаем благодарность за помощь в проведении исследований нашим преподавателям: Брылёву Олегу Александровичу, Жирову Александру Ивановичу, Григорьевой Анастасии Вадимовне, Трусову Льву Артёмовичу; сотрудникам лаборатории: Береговой Галине Давыдовне, Смирнову Евгению Васильевичу, а также Дорофееву Сергею Геннадьевичу.

## Список использованной литературы

1. Практикум по неорганической химии (под руководством Третьякова Ю.Д.). Издательский центр «Академия», 2004.
2. Справочник химика. Т.3. М.: Химия, 1965.
3. Вест А. “Химия твердого тела”, 1988г.
4. Отчеты по десятинедельному практикуму студентов ФНМ прошлых лет.