

Отчёт по десятинедельному практикуму

Синтез и свойства шпинелей состава $\text{MgCr}_{2x}\text{Al}_{2-2x}\text{O}_4$

Исследование твёрдых растворов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$

Выполнили студенты 1-го курса:

Мухин Егор
Легун Денис

Научные руководители:

Жиров А.И.
Брылёв О.А.
Григорьева А.В.
Трусов Л.А.

Оглавление

Введение.....	3
Литературный обзор	3
Экспериментальная часть.....	4
Синтез прекурсоров	4
Синтез шпинелей	6
Получение твёрдых растворов $Al_2O_3 — Cr_2O_3$	6
Анализ результатов	8
Шпинели состава $MgCr_{2x}Al_{2-2x}O_4$	8
Твёрдые растворы в системе $Al_2O_3 — Cr_2O_3$	10
Пожелания, благодарности и разбитая посуда	12
Список использованной литературы	13

Введение

В ходе практикума мы работали с так называемой благородной шпинелью — $MgAl_2O_4$ — и её хром-замещёнными производными. Получение образцов этого вещества с различной степенью замещения и было частью работы. Мы также исследовали систему твёрдых растворов на основе оксидов хрома и алюминия — Cr_2O_3 и Al_2O_3 методом рентгенофазового анализа.

Итак, цели нашей работы:

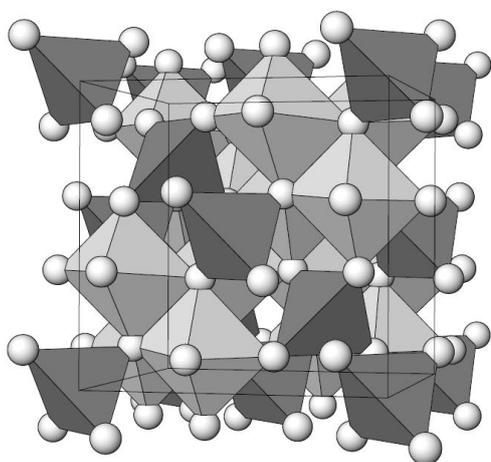
1. Научиться работать самостоятельно, изучить и освоить методы синтеза веществ.
2. Приобрести навыки работы с лабораторным оборудованием и реактивами, освоить работу в программах WinXPow и Origin.
3. Синтезировать образцы хромзамещённой благородной шпинели.
4. Получить твёрдые растворы в системе Al_2O_3 — Cr_2O_3 с различным содержанием допирующего агента.
5. Проанализировать полученные результаты РФА.

Литературный обзор

Шпинели (лат. *spinella* — шип, колючка) — группа минералов класса сложных окислов с общей формулой AB_2O_4 или $A(A,B)O_4$, где А — Mg, Zn, Mn, Fe^{2+} , Co, Ni; В — Al, Fe^{3+} , Cr, Mn, Ti^{4+} , V^{3+} . Шпинели представляют собой системы твёрдых растворов с широко развитым изоморфизмом катионов А и В. В зависимости от преобладания катиона В различают:

- *алюмошпинели* (шпинель $MgAl_2O_4$, герцинит $FeAl_2O_4$, галаксит $(Mn,Fe)Al_2O_4$, ганит $ZnFe_2O_4$);
- *ферришпинели* (магнезиоферрит $MgAl_2O_4$, магнетит, яacobсит $MnFe_2O_4$, франклинит $ZnFe_2O_4$, треворит);
- *хромшпинелиды, титаношпинели* (ульвешпинель, магнезиальный аналог ульвешпинели $MgTiO_4$);
- *ванадишпинели* (кульсонит FeV_2O_4).

Твёрдые растворы — твёрдые фазы переменного состава, в которых атомы различных элементов смешаны в известных пределах или неограниченно в общей кристаллической решётке.



Кристаллическая структура благородной шпинели.

Шпинели кристаллизуются в кубической системе, образуя в основном *октаэдрические* кристаллы. В элементарной ячейке структуры шпинелей 32 аниона кислорода образуют *плотнейшую кубическую упаковку* (ПШУ) с 64 тетраэдрическими пустотами (катионами занято 8) и 32 октаэдрическими (катионами занято 16). По характеру распределения катионов в занятых тетраэдрических и октаэдрических позициях структуры выделяют: *нормальные* (8 тетраэдров занято катионами A^{2+} , 16 октаэдров — катионами B^{3+}), *обращенные* (8 тетраэдров занято B^{3+} , 16 октаэдров — 8 B^{3+} и 8 A^{2+} , причём катионы B^{3+} и A^{2+} в октаэдрических пустотах могут распределяться как статистически, так и упорядоченно) и промежуточные шпинели. Нормальная структура свойственна $MgAl_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, $FeAl_2O_4$, $(Mn,Fe)Al_2O_4$ и др. Обращенная структура характерна для $FeFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$, Fe_2TiO_4 и др. Известно большое число минералов с промежуточным типом структуры.

К этому структурному типу шпинелей относятся структуры некоторых сульфидов состава RX_2S_4 , где R^{2+} — Co, Ni, Fe, Cu, а X^{3+} — Co, Ni, Cr.

Благородная шпинель $MgAl_2O_4$ — родоначальник шпинелей как класса соединений. Благородная шпинель не окрашена, но если заменить в ней небольшую часть атомов Al на Cr, то получается материал (состава $MgAl_{2-2x}Cr_{2x}O_4$, $0 < x < 1$), очень похожий по внешнему виду на рубин. В кристаллической структуре благородной шпинели атомы Mg находятся в центрах тетраэдров, Al — в центрах октаэдров из атомов кислорода (см. рисунок).

Экспериментальная часть

Практическую часть работы можно разделить на две части: получение прекурсоров («предшественников») и синтез целевых продуктов — шпинелей и твёрдых растворов.

Синтез прекурсоров

Для получения шпинелей состава $MgCr_{2x}Al_{2-2x}O_4$ нам понадобились следующие прекурсоры: хромоаммонийные квасцы, магнийаммонийный шенит, алюмоаммонийные квасцы.

Синтез хромоаммонийных квасцов

В 40%-ный раствор серной кислоты в дистиллированной воде (кислоту взяли в 20%-ном избытке) небольшими порциями присыпали порошок дихромата аммония до его полного растворения. Затем к полученному раствору по каплям приливали этиловый спирт.

Реакция получения хромоаммонийных квасцов:



Растворение серной кислоты в воде — процесс экзотермический. Отметим, что растворимость дихромата аммония в воде заметно увеличивается с повышением температуры. При расчётах мы исходили из растворимости дихромата аммония при 40°C, т.к. тепла, выделившегося при растворении серной кислоты в воде, будет достаточно, чтобы нагреть раствор до этой температуры.

При добавлении спирта важно отслеживать температуру раствора: если она превышает 40°C, образуются комплексные ионы сложного состава, например, $[Cr(H_2O)_4(SO_4)]^+$, и раствор приобретает зелёную окраску. Таким образом, при температуре более 40°C октаэдрические ионы $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ образовываться не будут и кристаллы квасцов не выпадут. Чтобы не допустить этого, мы держали раствор в кристаллизаторе с холодной водой, время от времени обновляя воду. Кроме того, на всех стадиях синтеза раствор постоянно мешивался.

При правильном выполнении условий, о которых сказано выше, раствор постепенно становится фиолетовым и начинает выпадать осадок того же цвета. В ходе реакции выделяется газ с характерным резким запахом ацетальдегида (в концентрированных растворах на холоду ацетальдегид окисляется до уксусной кислоты, удаляющейся из сферы реакции в виде паров), поэтому мы проводили работу под тягой.

Осаждённые кристаллы мы отфильтровали с помощью водоструйного насоса, промывали маточным раствором и малым количеством дистиллированной воды, чтобы не допустить растворения квасцов. Полученный кристаллогидрат сушили на воздухе в течение нескольких суток.

Расчёты:



	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	H_2SO_4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	H_2O	$\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Кол-во в-ва ν	0,05 моль	0,20 моль	0,15 моль	0,85 моль	0,10 моль
Молярная масса M	252 г/моль	98 г/моль	46 г/моль	18 г/моль	478 г/моль
Масса $m_{\text{теор}}$ (без учёта раств-ти)	12,6 г	19,8 г 23,76 г в изб. 20%	6,9 г	15,3 г	47,8 г
Плотность ρ	—	1,84 г/см ³	0,8 г/см ³	1 г/см ³	—
Растворимость в 100 г воды	35,6 г при 20°C	—	∞	—	—
	58,5 г при 40°C				
	115,0 г при 80°C				
Массовая доля в растворе ω	—	40 %	—	—	—
Объём, V	—	12,91 мл	8,625 мл	—	—
Объём воды V_0	—	35,64 мл	—	15,3 мл	—
Масса m_0 (с учётом растворимо- сти)	29,85 г	—	—	—	—
Формулы для расчётов	$m_{\text{теор}} = \nu \cdot M$ *	$V = m_{\text{теор}}/\rho$ **	$V = m_{\text{теор}}/\rho$	$V_0 = m_{\text{теор}}/\rho$	

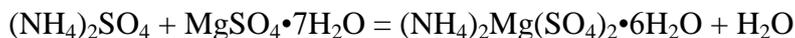
* $m_0 ((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = (s + V_0 (\text{H}_2\text{SO}_4) + V_0 (\text{H}_2\text{O}))/100 \text{ г}$

** $V_0 (\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ p-p}) = m_{\text{теор}} (1/\omega - 1)/\rho$

Масса полученных квасцов составила 16,42 г, выход равен 34,4 %.

Синтез магнийаммонийного шенита

Реакция получения магнийаммонийного шенита:



В насыщенный раствор семиводного сульфата магния (белёсого цвета) добавили насыщенный раствор сульфата аммония (прозрачный). После смешивания раствор сильно нагрелся (приблизительно до 80°C). Для охлаждения мы поставили стеклянный стакан с раствором в кристаллизатор с холодной водой. По мере охлаждения выпадал белый кристаллический осадок. Полученные кристаллы отфильтровали на пористом стеклянном фильтре и сушили на воздухе в течение нескольких суток.

Расчёты:

	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Масса $m_{\text{теор}}$ (без учёта раств-ти)	7,33 г	13,67 г	20 г
Расчётное кол-во вещества ν	0,056 моль	0,056 моль	0,056 моль
Молярная масса M	132 г/моль	246 г/моль	360 г/моль
Растворимость s в 100 г воды	76,9 г при 25°C	54,8 г при 25°C	—
	94,1 г при 80°C	37,4 г при 80°C	
Масса воды m_0 для растворения	7,8 г	25,0 г	—
Объём воды V_0	7,8 мл	25,0 мл	—
Формулы для рас- чётов	$m_{\text{теор}} = \nu \cdot M$ $m_0 = s \cdot m_{\text{теор}} / 100 \text{ г}$ $V_0 = m_0 / \rho_{\text{H}_2\text{O}} (\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ г/см}^3)$	$m_{\text{теор}} = \nu \cdot M$ $m_0 = s \cdot m_{\text{теор}} / 100 \text{ г}$ $V_0 = m_0 / \rho_{\text{H}_2\text{O}}$	

Мы провели два синтеза и получили 9,32 г и 8,46 г шенита. Общая масса полученного шенита составила 17,78 г; выход — 46,6 % и 42,3 % соответственно, а общий выход равен 44,5%.

Синтез шпинелей

Мы получали шпинели состава $MgCr_{2x}Al_{2-2x}O_4$ методом механической гомогенизации. Рассчитанные массы прекурсоров тщательно перетирали в ступке, затем перемешивали порошки (фото 1) и несколько раз прокаливали в фарфоровом тигле на газовой горелке (фото 2), перетирая смесь после каждой такой обработки. После того, как из реакционной смеси удалялась вода, нагревание прекращалось, и получившаяся «зефирина» снова перетиралась. Чтобы избавиться от аммиака, диоксида серы и остатков воды, мы прокаливали образцы в алундовом тигле на воздуходувной горелке (фото 3). Итак, образцы готовы для отжига в печи при $900^{\circ}C$ и $1200^{\circ}C$.

Реакции, происходившие при термической обработке:

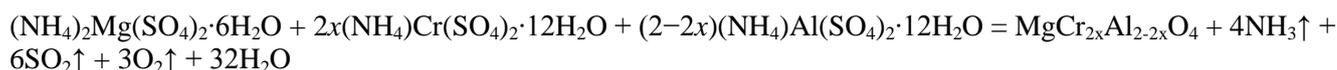


Фото 1.

Смесь прекурсоров, растёртая в фарфоровой ступке

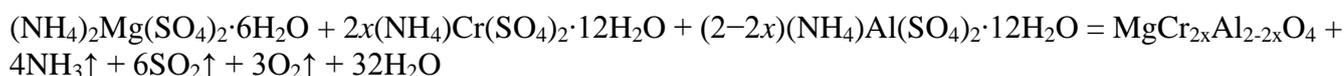


Фото 2. Прокаливание смеси прекурсоров на газовой горелке



Фото 3. Прокаливание «зефирины» на воздуходувной горелке

Расчёты:

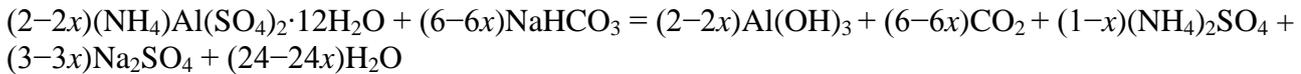
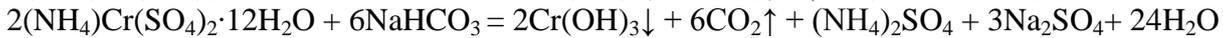


Степень замещения x	Масса продукта, г	$m((NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)$, г	$m(NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O)$, г	$m(NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O)$, г
0,35	1,0	2,26	2,10	3,69
0,40	1,0	2,22	2,36	3,36
0,55	1,0	2,12	3,10	2,41
0,60	1,0	2,09	3,33	2,11
0,70	1,0	2,03	3,78	1,54
0,90	1,0	1,93	4,60	0,48

Получение твёрдых растворов $Al_2O_3 - Cr_2O_3$

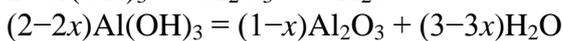
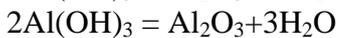
Мы использовали метод гидрокарбонатного соосаждения для получения целевых твёрдых растворов. В качестве реактивов выступали хроаммонийные и алюмоаммонийные квасцы $NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и $(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, в качестве осаждающего агента — гидрокарбонат натрия $NaHCO_3$.

Смесь заранее перетёртых квасцов и гидрокарбоната натрия рассчитанной массы высыпали в кипящую воду при постоянном помешивании на магнитной мешалке. Обильно выделялись газы и пары; выпадал хлопьевидный осадок (фото 1), содержащий гидроксиды хрома и алюминия:



Стакан с продуктами реакции отстаивался и охлаждался, после чего мы сливали верхний слой жидкости, не содержащий «хлопьев», и промывали осадок горячей дистиллированной водой. Эта операция повторялась до тех пор, пока из раствора не удалялись все сульфат-ионы. Чтобы определить наличие ионов SO_4^{2-} , после каждого отстаивания мы брали пробу жидкости и приливали к ней раствор хлорида бария. Если в ходе качественной реакции наблюдалось выпадение белого осадка или помутнение раствора, проба считалась положительной.

Полученный осадок фильтровали на стеклянном фильтре (фото 2), сушили на воздухе и в сушильном шкафу, после чего перетирали и прокаливали на газовой горелке (в фарфоровых тиглях) до прекращения выделения газообразных продуктов. Происходившие реакции:



Расчёты:

x	Масса продукта, г	$m(\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$, г	$m(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$, г	$m(\text{NaHCO}_3)$, г
0,35	1,0	2,10	3,69	4,21
0,40	1,0	2,36	3,36	4,15
0,55	1,0	3,10	2,41	3,96
0,60	1,0	3,33	2,11	3,91
0,70	1,0	3,78	1,54	3,80
0,90	1,0	4,60	0,48	3,59



Фото 1. Хлопьевидный осадок



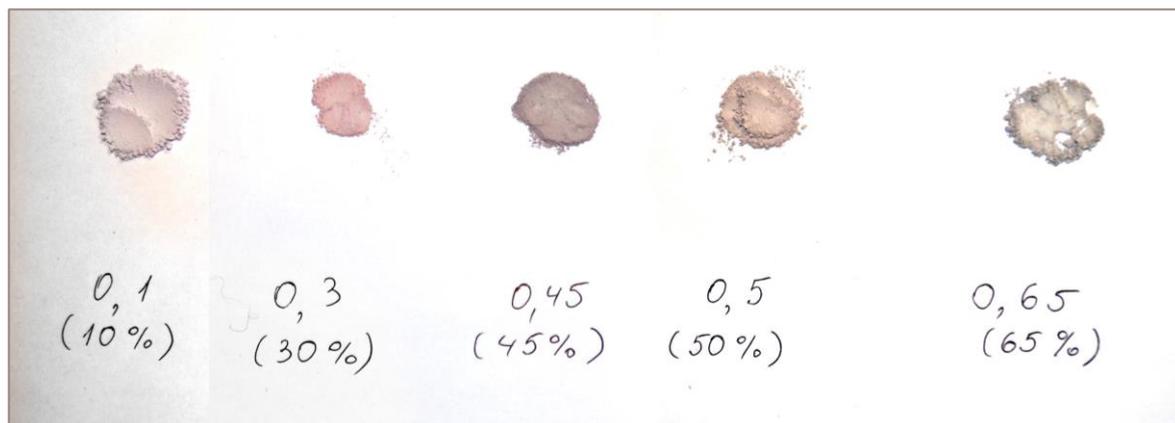
Фото 2. Фильтрование на стеклянном фильтре

Анализ результатов

Шпинели состава $MgCr_{2x}Al_{2-2x}O_4$

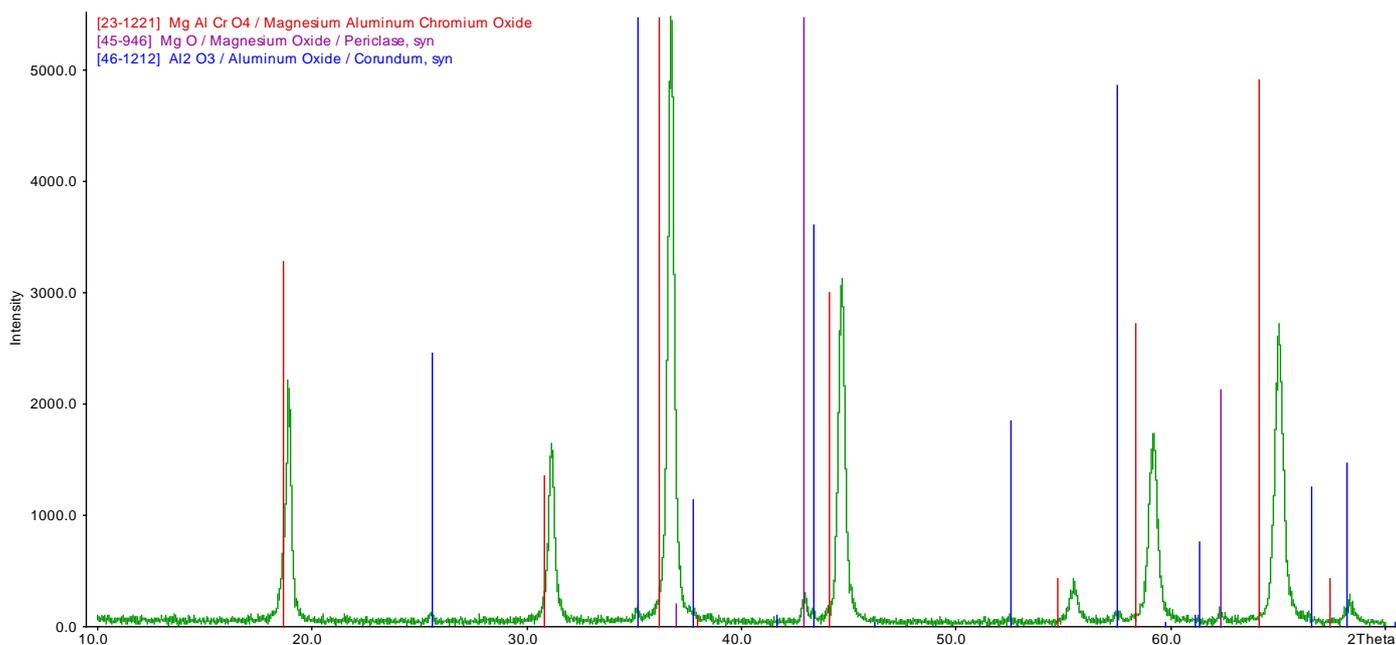
Цвета полученных образцов:

x	0,1	0,3	0,45	0,5	0,65
Цвет					

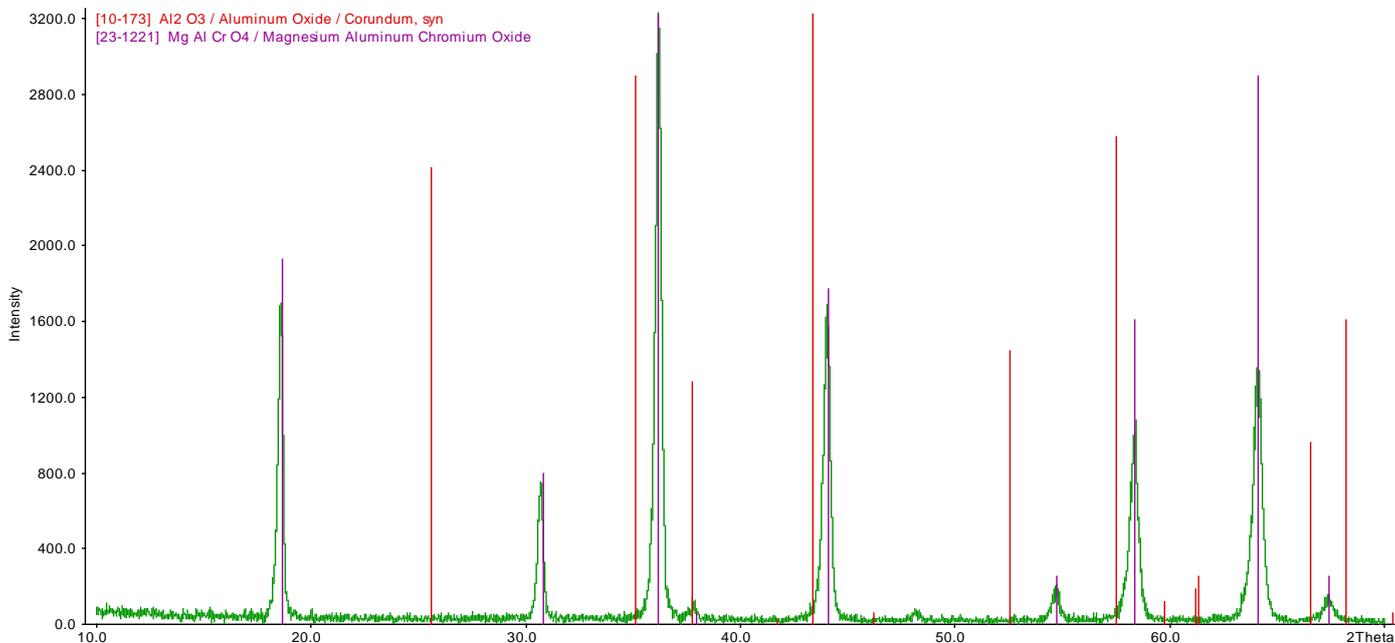


Результаты РФА:

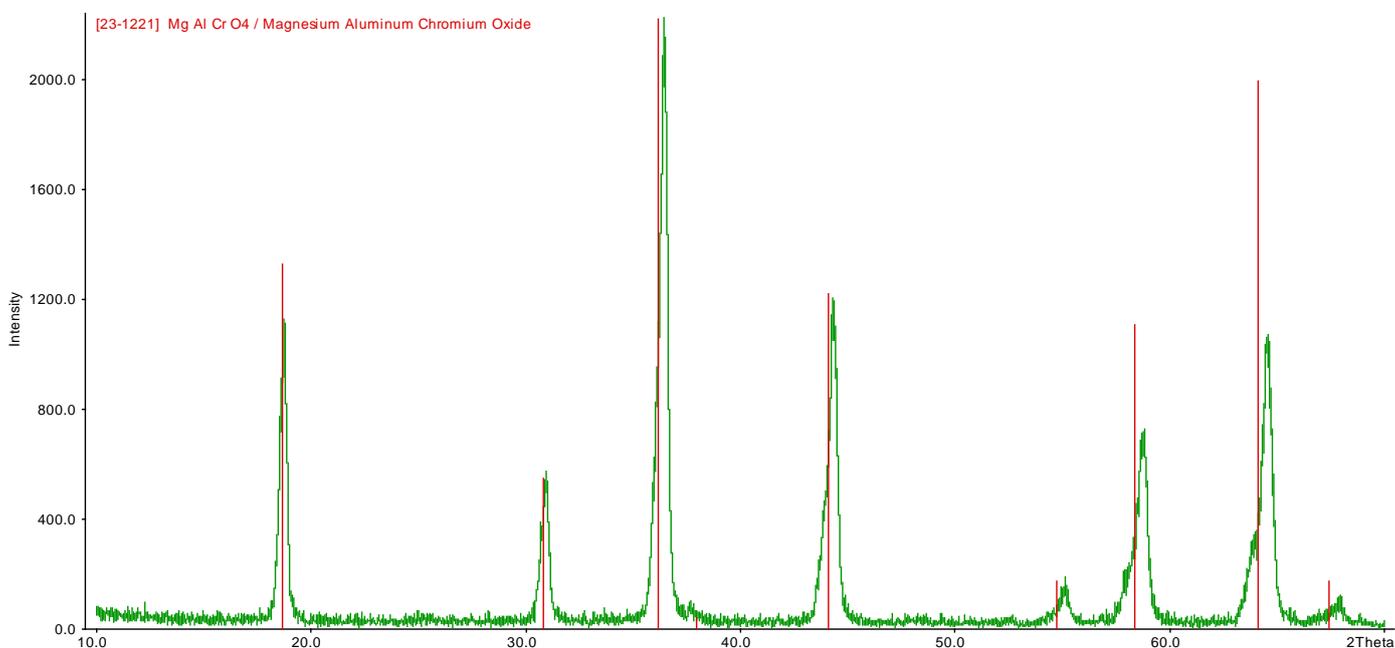
$MgCr_{0,2}Al_{1,8}O_4$ (отжиг при 1200°C)



$MgCrAlO_4$ (отжиг при 1200°C)



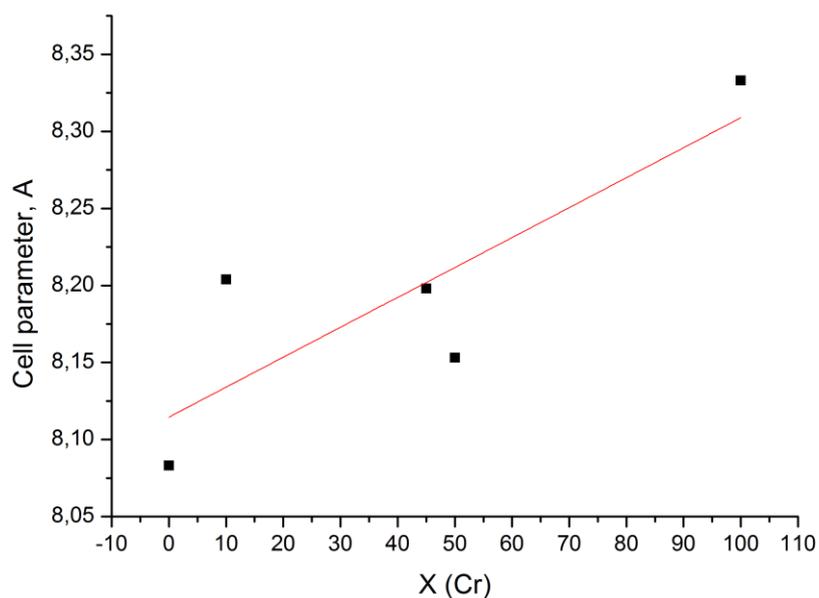
$MgCr_{0,9}Al_{1,1}O_4$ (отжиг при $1200^{\circ}C$)



Все полученные шпинели, за исключением $MgCr_{0,9}Al_{1,1}O_4$, содержат примеси в виде оксидов алюминия, магния или хрома (Al_2O_3 , MgO , Cr_2O_3).

Для шпинелей с долями допирующего агента $x = 0,1; 0,45; 0,5$ мы вычислили параметр элементарной ячейки, используя программу WinXPow, и построили график зависимости параметра решётки от доли допирующего агента с помощью программы Origin, взяв табличные значения для шпинели $MgAl_2O_4$ ($x = 0$) и $MgCr_2O_4$ ($x = 1$)

Доля допирующего агента x	0	0,1	0,45	0,5	1
Параметр решётки, А	8,0831	8,204(5)	8,153(9)	8,198(3)	8,333

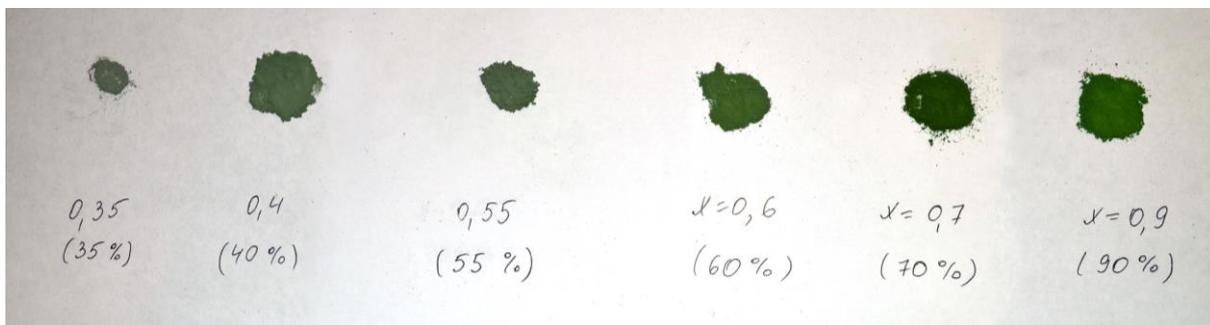


Из общей линейной зависимости выбиваются два образца: с долями допирующего агента 0,1 и 0,5. Можно считать, что закон Вегарда выполняется (т.е. зависимость параметра кристаллической решётки от доли допирующего агента линейная), и нами был получен ряд твёрдых растворов.

Твёрдые растворы в системе $Al_2O_3 - Cr_2O_3$

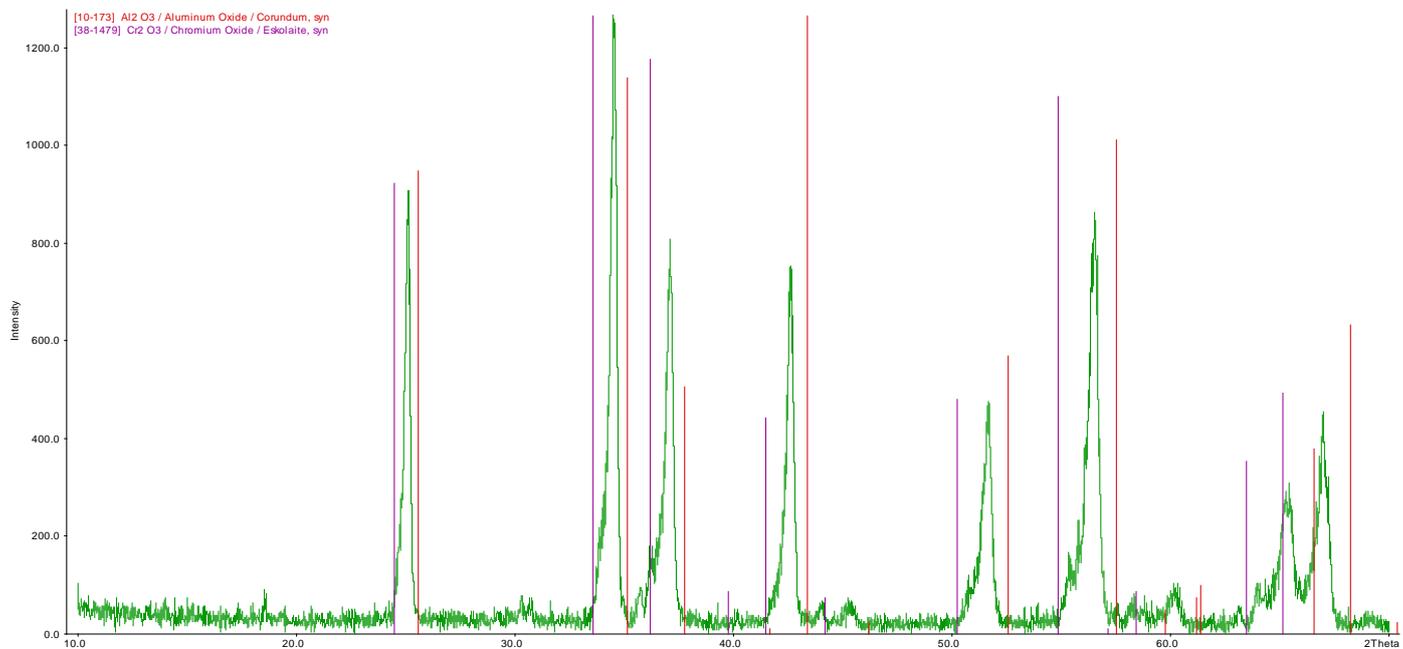
Цвета полученных образцов:

x	0,35	0,4	0,55	0,6	0,7	0,9
Цвет						

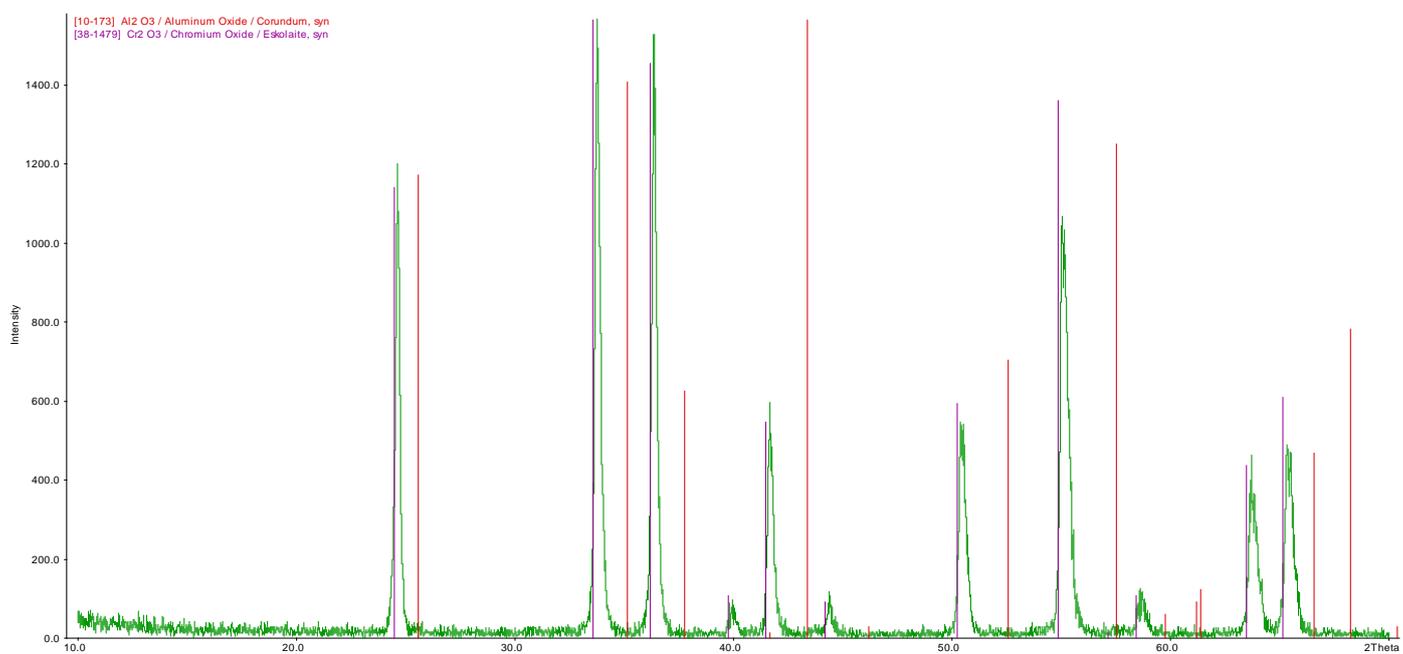


Результаты РФА:

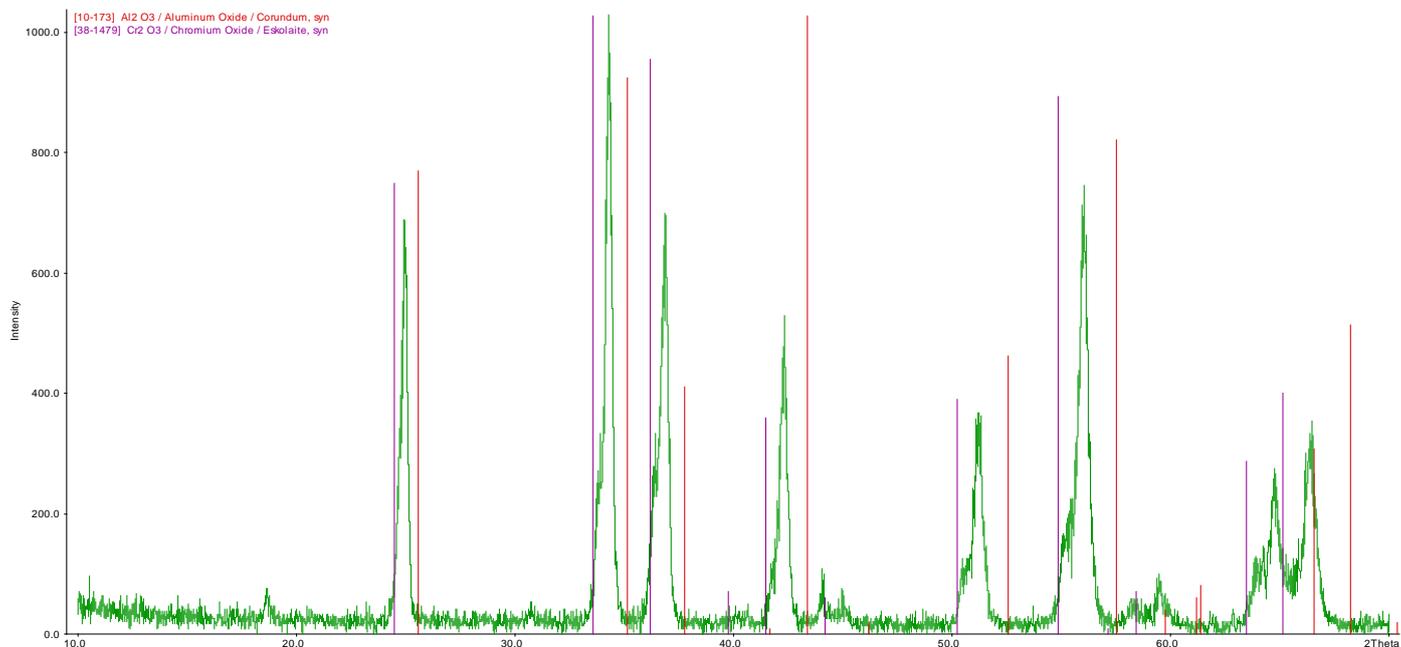
$$x(\text{Cr}) = 0,4$$



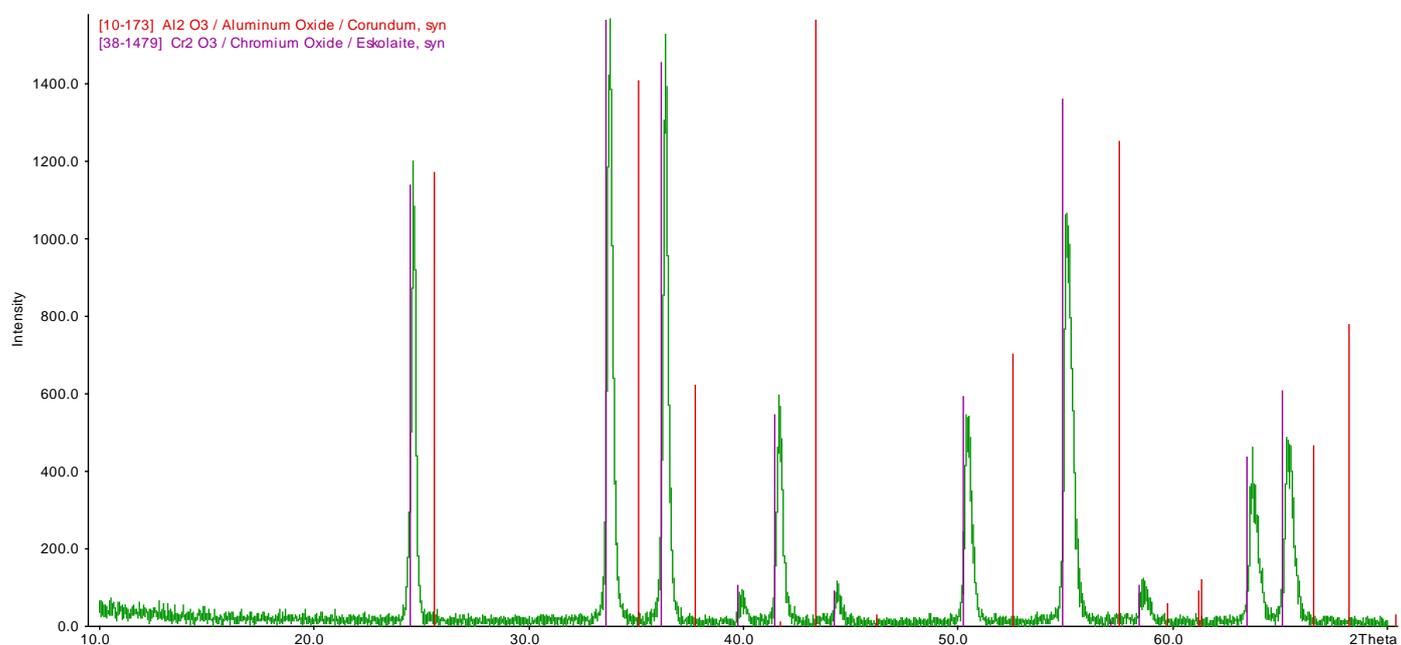
$x(\text{Cr}) = 0,55$



$x(\text{Cr}) = 0,6$



$x(\text{Cr}) = 0,9$



Все образцы прошли отжиг в печи при 1200°C . Наличие двойных пиков (т.е. двух близкорасположенных пиков с различной интенсивностью) означает, что в системе существуют две фазы: твёрдый раствор Cr_2O_3 в Al_2O_3 и твёрдый раствор Al_2O_3 в Cr_2O_3 . По мере увеличения содержания хрома пики смещаются от Al_2O_3 к Cr_2O_3 .

Пожелания, благодарности и разбитая посуда

Мы благодарим:

- научных руководителей: А.И. Жирова, А.В. Григорьеву, О.А. Брылёва, Л.А. Трусова за ценные советы и рекомендации;
- сотрудников практикума: Галину Давыдовну Берегову, Евгения Васильевича Смирнова — за предоставленную лабораторию и Сергея Геннадьевича Дорофеева — за проведение отжигов;
- наших однокурсников за помощь и поддержку;
- студентов 2 курса ФНМ: Александра Соболя, Марию Кузину, Ирину Гушину за моральную поддержку, наставления и пищу для размышлений;

- аспирантов ФНМ: Дмитрия Ларионова и Артёма Елисеева за помощь в анализе полученных результатов;

За практикум мы раскололи 1 стеклянную палочку для размешивания.

Внимание, первокурсники! Эти слова для вас!

- Ведите свой рабочий журнал с максимальной аккуратностью. Записывайте в него словами всё, что сделали за день практикума. Потом себе спасибо скажете!
- Каждая минута практикума на вес золота. Готовьтесь дома и приходите в лабораторию во всеоружии, чтобы не тратить ценное время на расчёты и раздумья.
- Не откладывайте выполнение основной задачи на последние дни, распределите обязанности между собой. Пусть время работает на вас, а не наоборот!
- Внимательно слушайте старших преподавателей. Если что-то непонятно, спросите. Это убержёт вас от глупых ошибок и сэкономит время.

Список использованной литературы

- 1) «Неорганическая химия», под ред. Ю.Д. Третьякова, т.1 — М.: «Химия», 2001.
- 2) Отчеты по десятинедельному практикуму прошлых лет.
- 3) Методическая разработка к практикуму „Начала химического эксперимента“, Д. О. Чаркин, А. И. Баранов, П. С. Бердоносов. — М., 2007.
- 4) «Справочник химика», 2-е изд., под ред. Б.П. Никольского, т.3, — М.: «Химия», 1965.
- 5) «Химия твердого тела», А. Вест — М.: «Мир», 1988