

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

отчет по десятинедельному практикуму:

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
ОКСИДА МАРГАНЦА
В ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ СОСТАВА $\text{Mn}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$
И ШПИНЕЛЕЙ СОСТАВА $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ и $\text{MgMn}_{2x}\text{Al}_{2-2x}\text{O}_4$.

Выполнили:
студенты 1 курса ФНМ МГУ
Милькин Павел
Сотничук Степан

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



Москва
ФНМ МГУ
2014 год

Оглавление

1. Введение.....	3
2. Обзор литературы.....	4
2.1. Свойства оксидов марганца.....	4
2.2. Свойства оксида алюминия.....	4
2.3. Твердые растворы оксида марганца в оксиде алюминия.....	5
2.4. Шпинели.....	5
2.5. Методы получения оксидных материалов.....	6
3. Экспериментальная часть.....	7
3.1. Синтез твердых растворов состава $Mn_xAl_{2-x}O_3$ методом гидрокарбонатного соосаждения.....	7
3.2. Синтез шпинелей состава $Mg_{1-x}Mn_xAl_2O_4$ и $MgMn_{2x}Al_{2-2x}O_4$ методом сплавления кристаллогидратов.....	9
3.3. Цвета полученных соединений.....	11
4. Анализ образцов.....	12
4.1. Твердые растворы состава $Mn_xAl_{2-x}O_3$	12
4.2. Шпинели состава $MgMn_{2x}Al_{2-2x}O_4$	13
4.3. Шпинели состава $Mg_{1-x}Mn_xAl_2O_4$	14
4.4. Магнитные свойства.....	15
5. Вывод.....	15
6. Благодарности.....	16
7. Список используемой литературы.....	17

1. Введение.

В рамках данного практикума проводятся синтезы различных материалов на основе оксидов. Нами были выбраны системы твердых растворов состава $Mn_xAl_{2-x}O_3$, а также шпинели состава $Mg_{1-x}Mn_xAl_2O_4$ и $MgMn_{2x}Al_{2-2x}O_4$. Объяснить таковой выбор можно следующими причинами:

1). Исследований материалов на основе оксидов марганца не так много, как, например, с оксидами хрома или никеля. Аналогично информация о шпинелях, содержащих марганец, находится с большим трудом. К тому же, если просмотреть отчеты студентов ФНМ по десятинедельному практикуму прошлых лет, то можно заметить, что материалы с марганцем встречаются в них довольно редко.

2). Согласно эмпирическому правилу Юм-Розери катионы могут замещаться, если их ионные радиусы не различаются более, чем на 15%, а также если подобны электрохимически, т.е. находятся недалеко друг от друга в электрохимическом ряду напряжений. Ионные радиусы по Шеннону и Прюитту соответственно равны: $r(Al^{3+}_{(KЧ=6)})=0,53\text{\AA}$, $r(Mn^{3+}_{(KЧ=6)})=0,65\text{\AA}$, $r(Mg^{2+}_{(KЧ=6)})=0,72\text{\AA}$, $r(Mn^{2+}_{(KЧ=6)})=0,82\text{\AA}$ [1]. Из этих данных логично предположить, что ионы Mn^{3+} будут встраиваться в позиции катионов Al^{3+} и образовывать твердый раствор. Нам необходимо определить границу образования такого раствора.

3). Если рассматривать шпинели, то возможно как встраивание ионов Mn^{3+} в позиции катионов Al^{3+} , так и встраивание ионов Mn^{2+} в позиции катионов Mg^{2+} . В связи с этим лучше получить и исследовать шпинели обоих составов.

Таким образом, в ходе данной работы мы сформулировали следующие цели и задачи:

- 1). Изучить различные методы синтеза оксидных материалов.
- 2). Получить твердые растворы оксида марганца в оксиде алюминия состава $Mn_xAl_{2-x}O_3$ с различным содержанием марганца.
- 3). Получить шпинели состава $Mg_{1-x}Mn_xAl_2O_4$ и $MgMn_{2x}Al_{2-2x}O_4$ с различным содержанием замещающего металла.
- 4). Определить границу твердых растворов оксидов марганца в оксиде алюминия.
- 5). Исследовать фазовый состав полученных соединений с помощью рентгенофазового анализа.
- 6). Приобрести навыки работы в лаборатории.
- 7). Обработать данные и обсудить полученные результаты.

2. Обзор литературы.

2.1. Свойства оксидов марганца.

MnO_2 – черные или коричнево-черные кристаллы, имеющие тетрагональную структуру рутила. Параметры решетки: $a = 4.4041$ нм, $c = 2,8765$ нм. Единственная стехиометрическая форма – это так называемый $\beta\text{-MnO}_2$ (пиролюзит), однако даже здесь возможны вариации состава от $\text{MnO}_{1,93}$ до $\text{MnO}_{2,0}$. $\beta\text{-MnO}_2$ можно получить при аккуратном разложении нитрата марганца(II). При осаждении из водных растворов образуется гидратированный MnO_2 .

Mn_3O_4 образуется при нагревании любого оксида марганца до температуры 1000°C на воздухе. Это минерал черного цвета гаусманит. Он имеет структуру шпинели и поэтому описывается формулой $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_4$, где Mn^{II} и Mn^{III} занимают соответственно тетраэдрические и октаэдрические позиции в кубической плотнейшей упаковке оксид-ионов. Проявляется, однако, тетрагональное искажение, обусловленное эффектом Яна-Теллера для Mn^{III} . Параметры решетки: $a = 9.5564$ нм, $b = 9.7996$ нм, $c = 3.024$ нм.

Родственная структура, но с меньшим числом занятых позиций катионов, обнаружена у черного $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$, который можно получить окислением на воздухе и последующей дегидратацией гидроксида, осажденного из водных растворов Mn^{II} . Если MnO_2 подвергнуть нагреву до более низкой температуры, чем необходимо для получения Mn_3O_4 (например, до 800°C), то образуется более устойчивая α -форма Mn_2O_3 , структура которой включает атом Mn с КЧ=6, но с двумя более длинными по сравнению с остальными четырьмя связями Mn-O.

В последние годы большой технический и научный интерес вызывают сложные оксиды со структурой перовскита, содержащие Mn^{III} : $(\text{PЗЭ})_{1-x}(\text{ЦЗЭ})_x\text{MnO}_3$. При $x=0,2-0,5$ они проявляют высокую электрическую проводимость металлического типа, а также ферромагнитные свойства. Более того, для них характерно очень сильное уменьшение электрического сопротивления во внешнем магнитном поле (эффект гигантского магнитного сопротивления). Это уникальное для оксидов свойство очень важно для развития технологии записи и считывания информации высокой плотности на магнитных носителях.

2.2. Свойства оксида алюминия.

Оксид алюминия (старое название – «глинозём») имеет несколько кристаллических модификаций, которые обозначаются буквами греческого алфавита. Наиболее важной является $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – корунд.

Структуру корунда можно рассматривать как гексагональную плотнейшую упаковку ионов O^{2-} , в которой $2/3$ октаэдрических пустот заняты ионами Al^{3+} . Октаэдрические фрагменты $[\text{AlO}_6]$ в корунде соединены друг с другом по вершинам, рёбрам и граням. Однако окружение иона O^{2-} в корунде че-

тырьмя ионами Al^{3+} близко к неискажённому тетраэдрическому. Из-за наличия общих граней у спаренных октаэдров $[\text{AlO}_6]$ имеется 2 типа расстояний Al-O (1,86 и 1,97 Å).

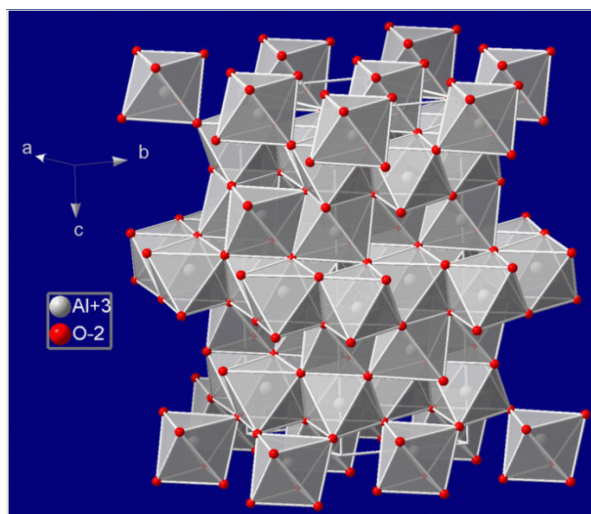


Рис.1. Структура корунда.

2.3. Твердые растворы оксида марганца в оксиде алюминия.

Твердыми растворами называют фазы переменного состава, в которых один из компонентов сохраняет свою кристаллическую решетку, а атомы других компонентов располагаются в решетке первого компонента (растворителя), изменяя ее размеры.

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

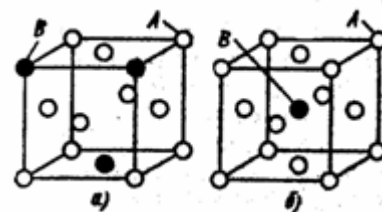


Рис.2. – Твердые растворы: а – замещения, б – внедрения.

растворенные частицы занимают позиции, вакантные в исходной структуре, не вытесняя при этом атомов или ионов исходной структуры.

Для образования твердых растворов замещения компоненты должны удовлетворять нескольким требованиям. Ионы, замещающие друг друга, должны обладать одинаковым зарядом и достаточно близкими размерами. По многочисленным экспериментальным данным было определено, что для образования протяженной области твердых растворов замещения относительная разность атомных радиусов металлов не должна превышать 15%.

Ионные радиусы алюминия и марганца по Шеннону и Прюитту соответственно равны: $r(\text{Al}^{3+}_{\text{(КЧ=6)}})=0,53\text{\AA}$, $r(\text{Mn}^{3+}_{\text{(КЧ=6)}})=0,65\text{\AA}$ [1]. Из этих данных логично предположить, что ионы Mn^{3+} будут встраиваться в позиции катионов Al^{3+} и образовывать твердый раствор. Одна из главных наших задач - определить границу образования такого раствора.

2.4. Шпинели.

Шпинели образуют большой класс соединений, чьи кристаллические структуры родственны собственно минералу шпинели MgAl_2O_4 . Они обладают общей формулой AB_2O_4 . Элементарная ячейка содержит 32 атома кислорода в почти правильной КПУ (кубическая плотнейшая упаковка), т.е. формулу можно представить в виде $\text{A}_8\text{B}_{16}\text{O}_{32}$. В структуре нормальной шпинели 8 атомов металла А занимают тетраэдрические позиции, а 16 атомов металла В – октаэдрические позиции. Два фактора определяют, какие комбинации атомов могут привести

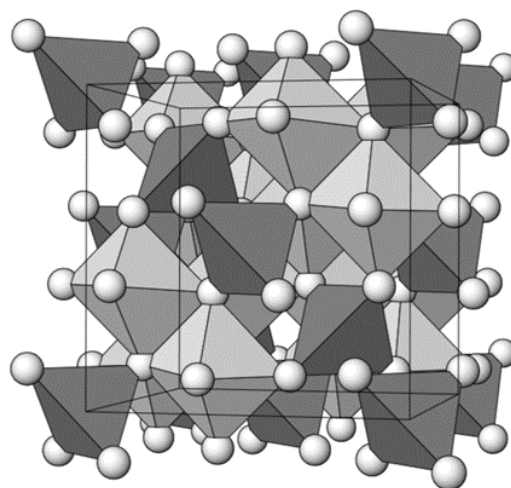


Рис. 3. Кристаллическая структура шпинели MgAl_2O_4 . Атомы Mg находятся в центрах тетраэдров, Al – в центрах октаэдров из атомов кислорода.

к образованию структуры типа шпинели: а) общий формальный катионный заряд, б) относительные размеры двух катионов по сравнению друг с другом и с анионом. Многие соединения типа шпинели не обладают нормальной структурой. Вместо этого они образуют структуру обращенной шпинели, в которой половина атомов В занимает тетраэдрические позиции, а вторая половина атомов В и все атомы А распределены по октаэдрическим позициям.

В данной работе проводится получение и исследование нормальных замещенных шпинелей (марганец встраиваться в магний-алюминиевую шпинель). Сравнивая ионные

радиусы, можно предположить, что возможно как встраивание ионов Mn^{3+} в позиции катионов Al^{3+} , так и встраивание ионов Mn^{2+} в позиции катионов Mg^{2+} . В связи с этим были получены шпинели обоих составов: $Mg_{1-x}Mn_xAl_2O_4$ и $MgMn_{2x}Al_{2-2x}O_4$.

2.5. Методы получения оксидных материалов.

Чтобы реакция получения нужных веществ протекала достаточно быстро, реагенты должны быть достаточно хорошо перемешаны. Наибольшая степень смешения реагентов достигается в жидкой (и газообразной) фазе, поэтому реакции в газах и жидкостях нередко проходят заметно быстрее, чем в твердой фазе. Твердофазные реакции протекают медленнее прежде всего за счет того, что взаимодействие фактически проходит лишь в местах соприкосновения частиц реагентов. Чтобы ускорить этот процесс, смеси твердых веществ подвергают измельчению и тщательному перемешиванию. Этот процесс называется механической гомогенизацией. Другая группа способов, позволяющих достигнуть высокой степени смешения в твердом веществе, состоит в получении промежуточных веществ (или исключительно тонких смесей, гораздо более гомогенных, чем при механической гомогенизации), содержащих в составе ионы всех металлов, входящих в состав конечного продукта, в заданном соотношении. Совокупность таких процессов носит название химической гомогенизации.

В данной работе были изучены два метода химической гомогенизации получения оксидных материалов.

1. Сплавление кристаллогидратов солей. Используют кристаллогидраты строго стехиометрического состава. Соли, взятые в качестве реагентов, при нагревании должны (возможно, в несколько этапов) разлагаться до оксидов (поэтому не следует использовать, например, хлориды: их гидролиз при нагревании идет далеко не до конца, а получающиеся безводные хлориды многих металлов при высоких температурах летучи). Обычно используют нитраты, реже сульфаты и карбонаты. К преимуществам этого метода можно отнести то, что в момент разложения солей образующиеся оксиды обладают хорошо развитой поверхностью и сильно дефектной кристаллической структурой, что существенно повышает их реакционную способность. Для удачного осуществления этого метода желательно, чтобы температурный интервал разложения исходных солей был близок к температуре образования продукта реакции.

2. Еще одним типом химической гомогенизации является соосаждение катионов из раствора в виде малорастворимых соединений, например, соосаждение гидроксидов. Если условия осаждения подобраны правильно, образуется осадок с равномерным распределением всех катионов. Как правило, для получения оксидных материалов осаждают карбонаты, оксалаты или гидроксиды. Эти соединения довольно легко разлагаются при нагревании с образованием оксидов и при прокаливании не выделяют агрессивных газов, как сульфаты или нитраты.

3. Экспериментальная часть.

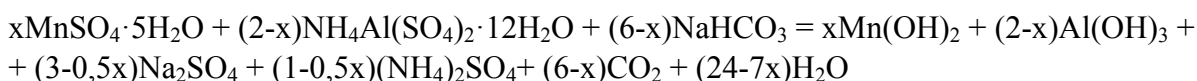
3.1. Синтез твердых растворов состава $Mn_xAl_{2-x}O_3$ методом гидрокарбонатного соосаждения.

1. Расчёты составов образцов.

Для получения твёрдых растворов состава $Mn_xAl_{2-x}O_3$ был выбран один из методов химической гомогенизации – гидрокарбонатное соосаждение. Данный способ осуществления синтеза лучше всего подходит для наших задач по следующим причинам:

- 1). Оксалатный способ осаждения непригоден, поскольку алюминий образует устойчивый растворимый оксалатный комплекс.
- 2). Осаждение гидроксидов нецелесообразно, так как при действии крепких щелочей гидроксид алюминия может раствориться.
- 3). Метод аммиачного соосаждения применим только для трёхзарядных катионов, в то время как катион марганца двухзаряден.

В качестве исходных веществ были взяты пентагидрат сульфата марганца (II) $MnSO_4 \cdot 5H_2O$, алюмоаммонийные квасцы $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и гидрокарбонат натрия $NaHCO_3$. Все навески рассчитывались на 1 г конечного продукта $Mn_xAl_{2-x}O_3$ согласно уравнению реакции:



Гидрокарбонат натрия берется в следующем соотношении: 3 моль на каждый моль трехвалентного металла + 2 моль на каждый моль двухвалентного металла + 10% избыток.

Результаты расчетов представлены в таблице 1.

		$MnSO_4 \cdot 5H_2O$	$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	$NaHCO_3$ (изб.)
$Mn_{0,05}Al_{1,95}O_3$	Количество вещества (v), моль	$4,835 \cdot 10^{-4}$	0,01885	0,0633
	Масса (m), г	0,12	8,54	5,32
$Mn_{0,075}Al_{1,925}O_3$	Количество вещества (v), моль	$7,205 \cdot 10^{-4}$	0,0185	0,0626
	Масса (m), г	0,17	8,38	5,26
$Mn_{0,1}Al_{1,9}O_3$	Количество вещества (v), моль	$9,54 \cdot 10^{-4}$	0,01812	0,0619
	Масса (m), г	0,23	8,21	5,2
$Mn_{0,15}Al_{1,85}O_3$	Количество вещества (v), моль	$1,412 \cdot 10^{-3}$	0,01742	0,0606
	Масса (m), г	0,34	7,89	5,09
$Mn_{0,2}Al_{1,8}O_3$	Количество вещества (v), моль	$1,858 \cdot 10^{-3}$	0,0167	0,0592
	Масса (m), г	0,45	7,57	4,98
$Mn_{0,3}Al_{1,7}O_3$	Количество вещества (v), моль	$2,718 \cdot 10^{-3}$	0,0154	0,0568
	Масса (m), г	0,66	6,98	4,77
$Mn_{0,4}Al_{1,6}O_3$	Количество вещества (v), моль	$3,532 \cdot 10^{-3}$	0,0142	0,0543
	Масса (m), г	0,85	6,43	4,57

$Mn_{0,5}Al_{1,5}O_3$	Количество вещества (ν), моль	$4,31 \cdot 10^{-3}$	0,01293	0,0522
	Масса (m), г	1,04	5,86	4,38

Табл. 1. Количества исходных веществ в расчёте на 1 г конечного продукта $Mn_xAl_{2-x}O_3$

2. Ход выполнения экспериментальной работы.

Взвешенные пентагидрат сульфата марганца и алюмоаммонийные квасцы тщательно перетирались в фарфоровой ступке (без добавления гидрокарбоната). Эту смесь растворяли в большом химическом стакане (на 1 литр) с кипящей водой на магнитной мешалке. Важно, чтобы стакан был наполнен водой не доверху, а примерно на $\frac{3}{4}$, т.к. дальнейшая реакция будет сопровождаться интенсивным вспениванием. Затем при постоянном перемешивании маленькими порциями всыпался твердый гидрокарбонат натрия. Вода пенилась из-за выделяющегося CO_2 , среда была слабощелочная ($pH=7,5$). После внесения всего гидрокарбоната натрия и непродолжительного отстаивания образовался рыхлый хлопьевидный белый осадок (гидроксиды марганца и алюминия). Далее осадок декантировался и промывался горячей дистиллированной водой. Наличие сульфат-анионов и карбонат-анионов в растворе над осадком определялось реакцией пробы этого раствора с хлоридом бария (выпадение белого осадка). После промывания осадок был отфильтрован на бумажном фильтре, высушен в сушильном шкафу и перетёрт в мелкий порошок. Цвет образцов после просушивания – бледно-розовый (в зависимости от состава получались различные оттенки).



Затем порошок прокаливался в фарфоровом тигле на газовой горелке несколько раз для удаления оставшейся воды, углекислого газа и аммиака. После каждого прокаливания смесь взвешивалась для определения потери массы. По полученным в ходе работы данным можно сказать, что масса вещества практически не меняется после 2-3 прокаливаний. При этом цвет образцов изменился – в зависимости от состава – от бледно- до темно-фиолетового. Далее образец разделялся на 2 части, которые помещались

в алундовые тигли и отправлялись на обжиг в высокотемпературной печи при $900^\circ C$ и при $1200^\circ C$ в течение двух часов.

В ходе работы были получены 16 образцов твердых растворов состава $Mn_xAl_{2-x}O_3$ с молярным содержанием Mn 2,5%, 3,75%, 5%, 7,5%, 10%, 15%, 20%, 25% ($x=0,05$; 0,075; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3; 0,4 и 0,5 соответственно): 8 отожженных при $900^\circ C$ и 8 – при $1200^\circ C$.

Массы образцов и их выходы представлены в таблице 2.

	Масса образца (не разделенного) после прокаливания на газовой горелке, г	Масса образца после обжига при 900°C, г	Масса образца после обжига при 1200°C, г	Выход
$Mn_{0,05}Al_{1,95}O_3$	0,98	0,51	0,32	83%
$Mn_{0,075}Al_{1,925}O_3$	1,03	0,39	0,43	82%
$Mn_{0,1}Al_{1,9}O_3$	1	0,44	0,42	86%
$Mn_{0,15}Al_{1,85}O_3$	0,94	0,39	0,41	80%
$Mn_{0,2}Al_{1,8}O_3$	0,92	0,38	0,42	80%
$Mn_{0,3}Al_{1,7}O_3$	1,06	0,45	0,45	90%
$Mn_{0,4}Al_{1,6}O_3$	1,04	0,42	0,4	82%
$Mn_{0,5}Al_{1,5}O_3$	1,17	0,45	0,49	94%

Табл. 2. Массы и выходы конечных продуктов состава $Mn_xAl_{2-x}O_3$

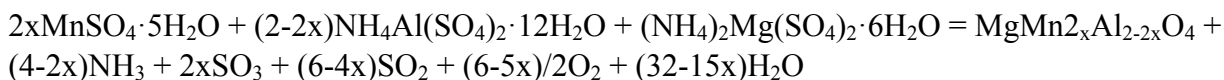
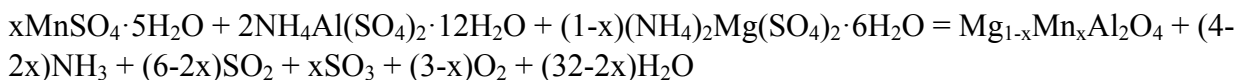
Для определения фазового состава образцов и границы твердого раствора оксида марганца в оксиде алюминия полученные образцы были отправлены на рентгенофазовый анализ.

3.2. Синтез шпинелей состава $Mg_{1-x}Mn_xAl_2O_4$ и $MgMn_{2x}Al_{2-2x}O_4$ методом сплавления кристаллогидратов.

1. Расчёты составов образцов.

Синтез шпинелей состава $Mg_{1-x}Mn_xAl_2O_4$ и $MgMn_{2x}Al_{2-2x}O_4$ также может быть осуществлен при помощи гидрокарбонатного соосаждения по тем же причинам, что и твердые растворы состава $Mn_xAl_{2-x}O_3$. Однако одной из задач данной работы является изучение различных методов синтеза, поэтому для получения шпинелей был выбран еще один тип химической гомогенизации – сплавление кристаллогидратов солей.

В качестве исходных веществ были взяты пентагидрат сульфата марганца (II) $MnSO_4 \cdot 5H_2O$, алюмоаммонийные квасцы $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и магнийаммонийные квасцы $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Все навески рассчитывались на 1 г конечного продукта $Mg_{1-x}Mn_xAl_2O_4$ или $MgMn_{2x}Al_{2-2x}O_4$ согласно уравнениям реакции:



Результаты расчетов представлены в таблицах 3 и 4.

		$MnSO_4 \cdot 5H_2O$	$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	$(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
$MgMn_{0,05}Al_{1,95}O_4$	Количество вещества (ν), моль	$3,487 \cdot 10^{-4}$	0,0136	$6,974 \cdot 10^{-3}$
	Масса (m), г	0,084	6,16	2,51
$MgMn_{0,1}Al_{1,9}O_4$	Количество вещества (ν), моль	$6,906 \cdot 10^{-4}$	0,0131	$6,906 \cdot 10^{-3}$

	Масса (m), г	0,17	5,93	2,48
$\text{MgMn}_{0,2}\text{Al}_{1,8}\text{O}_4$	Количество вещества (v), моль	$1,355 \cdot 10^{-3}$	0,0122	$6,775 \cdot 10^{-3}$
	Масса (m), г	0,33	5,52	2,44
$\text{MgMn}_{0,3}\text{Al}_{1,7}\text{O}_4$	Количество вещества (v), моль	$1,995 \cdot 10^{-3}$	0,0113	$6,649 \cdot 10^{-3}$
	Масса (m), г	0,48	5,12	2,39

Табл. 3. Количества исходных веществ в расчёте на 1 г конечного продукта $\text{MgMn}_{2x}\text{Al}_{2-2x}\text{O}_4$

		$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{Mg}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{Al}_2\text{O}_4$	Количество вещества (v), моль	$2,269 \cdot 10^{-3}$	$6,051 \cdot 10^{-3}$	$7,5643 \cdot 10^{-4}$
	Масса (m), г	0,55	2,74	0,27
$\text{Mg}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$	Количество вещества (v), моль	$1,588 \cdot 10^{-3}$	$6,35 \cdot 10^{-3}$	$1,588 \cdot 10^{-3}$
	Масса (m), г	0,38	2,87	0,57
$\text{Mg}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Al}_2\text{O}_4$	Количество вещества (v), моль	$8,348 \cdot 10^{-4}$	$6,678 \cdot 10^{-3}$	$2,504 \cdot 10^{-3}$
	Масса (m), г	0,2	3,02	0,91

Табл. 4. Количества исходных веществ в расчёте на 0,5 г конечного продукта $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}_2\text{O}_4$

2. Ход выполнения экспериментальной работы.

Смесь исходных веществ: пентагидрата сульфата марганца (II), алюмоаммонийных квасцов и магний-аммонийных квасцов необходимого количества тщательно перетиралась в фарфоровой ступке до образования мелкого однородного порошка. Затем смесь помещалась в фарфоровый тигель и прокаливалась на газовой горелке в вытяжном шкафу. Во время прокаливания наблюдалось образование воздушного пузыря (за счет испарения воды в кристаллогидратах) и выделение газов. Синий цвет индикаторной бумаги подтверждает, что на начальной стадии прокаливания выделяется аммиак. После остывания полученное вещество снова перетирали, определяли потери массы и прокаливали на газовой горелке еще раз. Затем вещество нагревалось в алундовом тигле на воздушной горелке в вытяжном шкафу для удаления серного и сернистого газов, выделение которых подтверждалось небольшим покраснением индикаторной бумаги. Далее образец разделялся на 2 части, которые помещались в алундовые тигли и отправлялись на обжиг в высокотемпературной печи при 900°C и при 1200°C в течение двух часов.



В ходе работы были получены 8 образцов шпинелей состава $\text{MgMn}_{2x}\text{Al}_{2-2x}\text{O}_4$ ($x=0,025; 0,05; 0,1; 0,15$): 4 отожженных при 900°C и 4 – при 1200°C , а также 6 образцов шпинелей состава $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($x=0,25; 0,5; 0,75$): 3 при 900°C и 3 – при 1200°C .

Для определения фазового состава полученные образцы были отправлены на рентгенофазовый анализ.

3.3. Цвета полученных соединений.

На рис. 4,5 представлены цвета твердых растворов состава $Mn_xAl_{2-x}O_3$, отожженных при 900°C и 1200°C соответственно:



Рис.4. Цвета образцов состава $Mn_xAl_{2-x}O_3$ при 900°C.



Рис.5. Цвета образцов состава $Mn_xAl_{2-x}O_3$ при 1200°C.

Можно заметить, что с ростом содержания марганца цвет образцов меняется с нежно-розового до черно-фиолетового в случае 900°C и до красно-коричневого при 1200°C.

На рис. 6,7 представлены цвета шпинелей состава $MgMn_{2x}Al_{2-2x}O_4$:

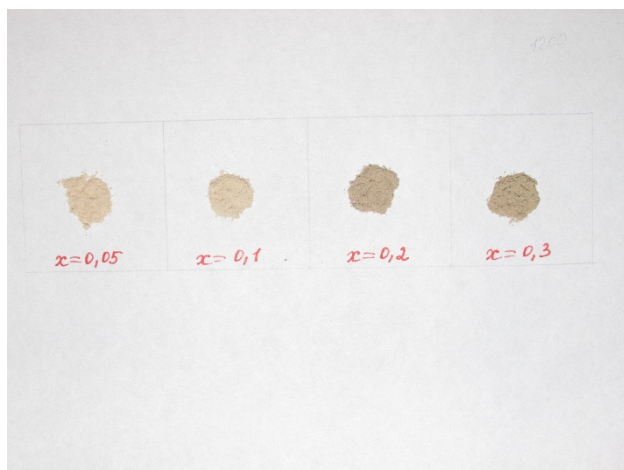


Рис.6. Цвета образцов состава $MgMn_{2x}Al_{2-2x}O_4$ при 900°C.



Рис.7. Цвета образцов состава $MgMn_{2x}Al_{2-2x}O_4$ при 900°C.

На рис. 8,9 представлены цвета шпинелей состава $Mg_{1-x}Mn_xAl_2O_4$:



Рис.8. Цвета образцов состава $Mg_{1-x}Mn_xAl_2O_4$ при 900°C .

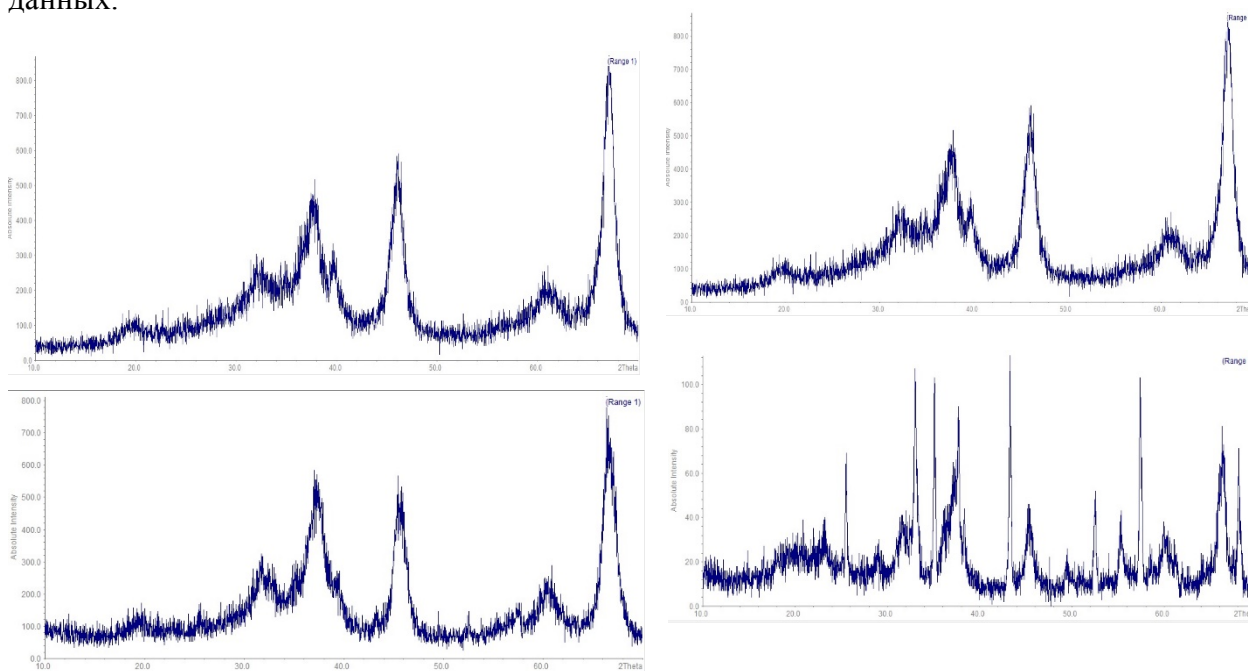


Рис.9. Цвета образцов состава $Mg_{1-x}Mn_xAl_2O_4$ при 900°C .

4. Анализ образцов.

4.1. Твердые растворы состава $Mn_xAl_{2-x}O_3$

В ходе работы были получены 16 образцов твердых растворов состава $Mn_xAl_{2-x}O_3$ с молярным содержанием Mn 2,5%, 3,75%, 5%, 7,5%, 10%, 15%, 20%, 25% ($x=0,05$; $0,075$; $0,1$; $0,15$; $0,2$; $0,3$; $0,4$ и $0,5$ соответственно): 8 отожженных при 900°C и 8 – при 1200°C . Все рентгенограммы, полученные после рентгенофазового анализа, были проанализированы с помощью программы WinXPow. Ниже представлена часть обработанных нами данных.



На расположенных выше рентгенограммах образцов, отожженных при 900°C , видно, что данная температура недостаточна для образования твердого раствора $Mn_xAl_{2-x}O_3$.

Проанализировав рентгенограммы образцов, отожженных при 1200°C (рис. 10,11),

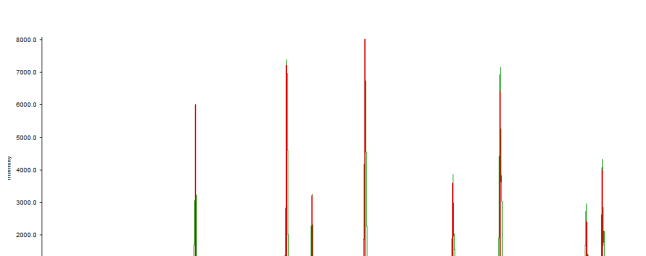


Рис.10. РФА образца $Mn_{0.15}Al_{1.85}O_3$ при 1200°C .

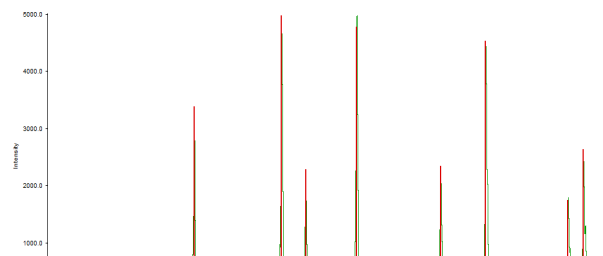


Рис.11. РФА образца $Mn_{0.2}Al_{1.8}O_3$ при 1200°C .

мы обнаружили, что пики наших рентгенограмм совпадают с пиками корунда, но с частичным смещением. Лишних пиков нет, есть незначительные шумы, связанные, возможно, с дефектами кристалла, нечистыми исходными веществами или, что маловероятно, с неисправностью прибора. Смещение пиков относительно корунда показывает, что ионы Mn^{3+} будут встраиваться в позиции катионов Al^{3+} . Значит, при данной концентрации оксида марганца образуется нужный нам твердый раствор.

При $x=0,3$ и $0,4$ на дифрактограммах помимо пиков, соответствующих оксиду алюминия, видны лишние пики с довольно большой интенсивностью, а также присутствует большое количество шумов (рис. 12,13). Следовательно, при такой концентрации марганца даже при $1200^{\circ}C$ не образуется однофазная система. Примесные пики могут соответствовать различным оксидам марганца

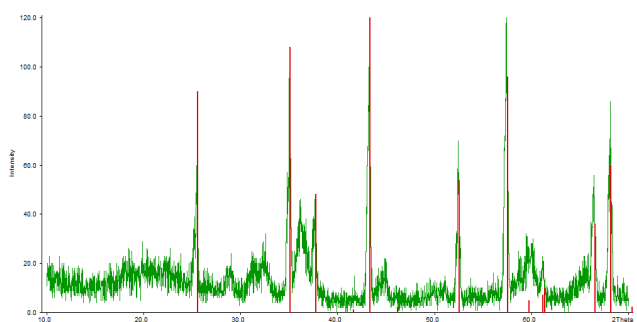
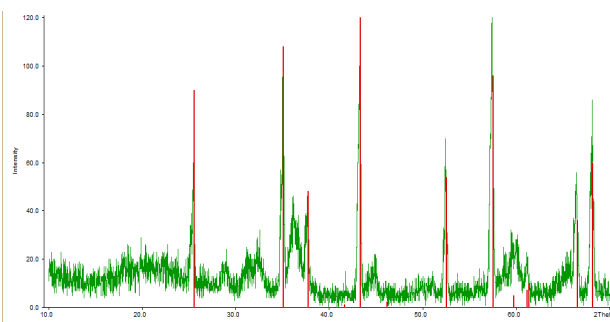
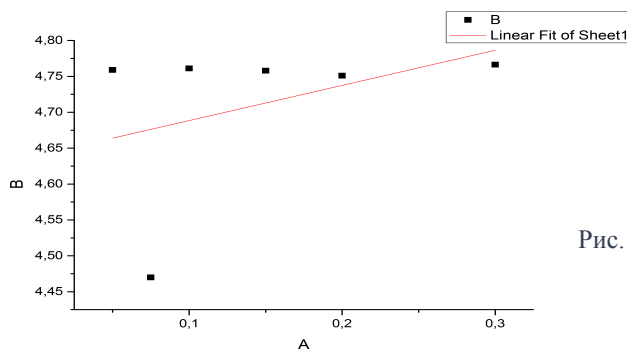


Рис.12. РФА образца $Mn_{0.3}Al_{1.7}O_3$ при $1200^{\circ}C$.



Ниже представлена зависимость параметра решетки от содержания оксида

марганца (x) в твердом растворе $Mn_xAl_{2-x}O_3$. Так как корунд имеет тригональную сингонию решетки, то нами была выбрана зависимость параметра одного из ребра решетки.



Как мы видим, правило Вегарда не выполняется. Но оно и не обязано выполняться, так как это правило выведено

Рис.13.. РФА образца $Mn_{0.4}Al_{1.6}O_3$ при $1200^{\circ}C$.

лишь эмпирически.

Рис.14. Зависимость параметра решетки от содержания оксида марганца (x) в твердом растворе $Mn_xAl_{2-x}O_3$.

4.2. Шпинели состава $MgMn_{2x}Al_{2-2x}O_4$

Было получено 4 образца данного состава со значениями $x=0.025$, $x=0.05$, $x=0.1$, $x=0.15$. На рентгенограммах видно, что опять температуры $900^{\circ}C$ было недостаточно для образования однофазной системы. Об этом свидетельствуют ширина пиков, примесные пики оксидов марганца, большое количество шумов. Пики рентгенограмм образцов, отожженных при $1200^{\circ}C$, соответствуют пикам благородной шпинели с небольшим сме-

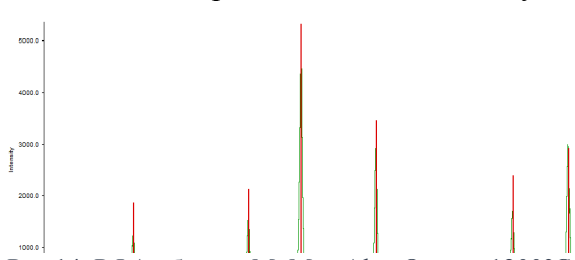


Рис.14. РФА образца $MgMn_{0.2}Al_{1.8}O_4$ при $1200^{\circ}C$.

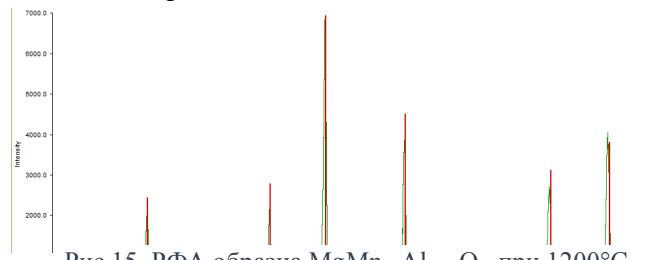
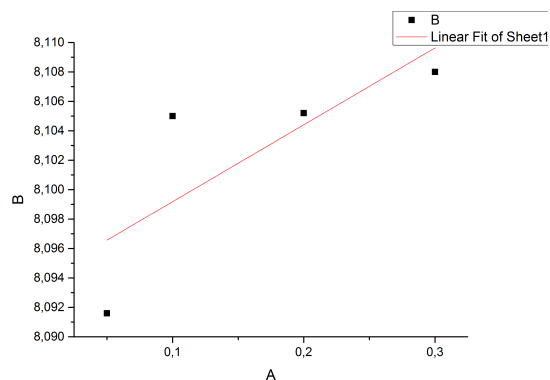


Рис.15. РФА образца $MgMn_{2x}Al_{2-2x}O_4$ при $1200^{\circ}C$.

щением. Смещение пиков обосновывается тем, что часть катионов алюминия в исходной шпинели была замещена на катионы марганца. Данные рентгенограммы расположены ниже (рис. 14,15).

Формально правило Вегарда здесь выполняется: с увеличением концентрации марганца увеличивается параметр решётки, но как мы видим, ни одна точка не попадает на прямую (рис. 16).

Рис.16. Зависимость параметра решетки от содержания марганца в $\text{MgMn}_{2x}\text{Al}_{2-2x}\text{O}_4$.



4.3. Шпинели состава $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}_2\text{O}_4$

Образцы данного состава были получены в количестве 3-х штук, каждый из которых был отожжен при температуре 900°C и 1200°C. Первой температуры опять же было недостаточно для образования однофазной системы. Пики при 1200°C состава при $x=0,5$ и $x=0,75$ соответствуют пикам благородной шпинели с некоторым отклонением. А рентгенограмма образца при $x=0.25$ соответствовала минералу галакситу, с некоторым смещением пиков (рис. 17).

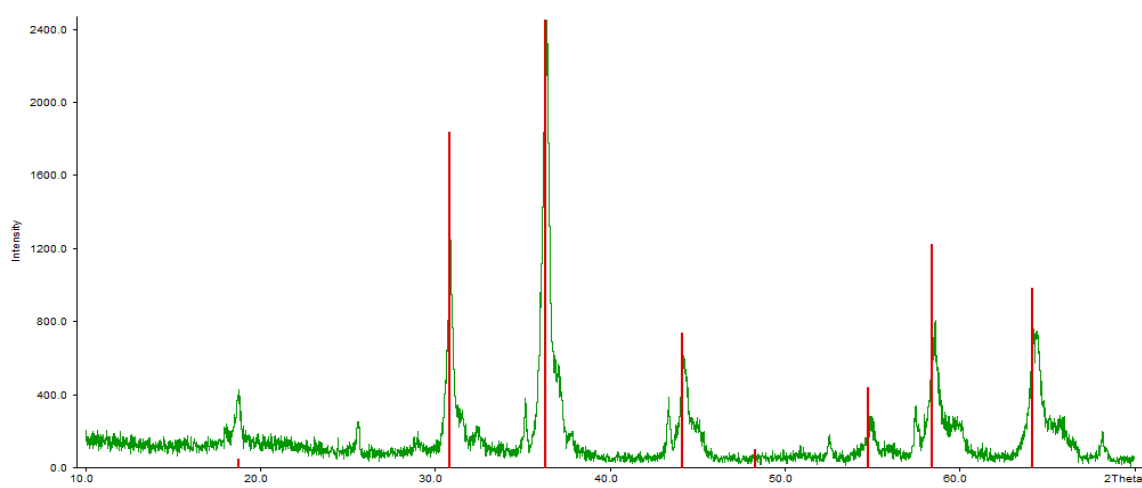


Рис.17. РФА образца $\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Al}_2\text{O}_4$ при 1200°C .

4.4. Магнитные свойства.

Было проведено небольшое дополнительное исследование, которое заключалось в реагировании образцов на магнитное поле. Оказалось, что в твердых растворах образцы заметно проявляют магнитные свойства, начиная с $x=0.2$ $\text{Mn}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$, причем они усиливаются с увеличением концентрации марганца. Магнитные свойства проявляются сильнее у образцов, отожженных при 1200°C , чем при 900°C при одинаковых концентрациях марганца. У замещенных шпинелей также наблюдаются проявления магнитных свойств под действием магнита, начиная с $x=0.1$ (0,25) и большей концентрации марганца в системе $\text{MgMn}_{2x}\text{Al}_{2-2x}\text{O}_4$ ($\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}_2\text{O}_4$). Аналогично с образцами твердых растворов, у образцов, отожженных при 1200°C , магнитные свойства визуально проявляются сильнее, чем у образцов, отожженных при 900°C .

5. Вывод.

1. Температуры отжига 900°C недостаточно для образования однофазной системы.
2. Границы твердых растворов были определены при концентрации Mn_2O_3 15% ($x=0.3$)
3. При замещении катионов алюминия на катионы марганца увеличивается параметр решетки с увеличением концентрации марганца в замещенной шпинели $\text{MgMn}_{2x}\text{Al}_{2-2x}\text{O}_4$.
4. В замещенной шпинели типа $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ при $x=0.25$ образуется минерал галаксит, а при больших x пики на рентгенограмме соответствуют пикам благородной шпинели с небольшим смещением.
5. Твердые растворы $\text{Mn}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ обладают магнитными свойствами.
6. При увеличении концентрации марганца что в твердом растворе, что в замещенных шпинелях, наблюдается градация цвета от более светлого к темному.
7. Был получен опыт работы с различным набором химического оборудования.
8. Были получены навыки работы с программами WinXPow и Origin.

Данная тема может исследоваться дальше будущими студентами ФНМ МГУ. Например, можно исследовать твердые растворы $\text{Mn}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ с $x>0.5$ и проверить возможность растворимости оксида алюминия в оксиде марганца. Также можно изучить свойства

замещенных шпинелей $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ с $x < 0.25$ и более подробно исследовать магнитные свойства твердых растворов и замещенных шпинелей, содержащих марганец.

6. Благодарности

Мы благодарим преподавательский состав ФНМ, а именно Жирова А.И., Брылёва О.А., Трусова Л.А., Григорьеву А. В. за помощь и советы в ходе десятидневного практикума. Благодарим сотрудников лаборатории Галину Давыдовну и Сергея Геннадьевича, работников Ц-59 за доставку результатов РФА наших образцов, а также Елисеева А.А. за доступное объяснение правил пользования программы WinXPow.

7. Список используемой 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) «Неорганическая химия», Ю.Д. Третьяков., “Химия”, М., 2001.
- 4) «Химия твердого тела», А. Вест, издательство «Мир», 1988
- 5). Химия элементов, том 2 / Н. Гринвуд, А. Эрншо/ 2008;