

Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова

Факультет наук о материалах

Синтез и исследование шпинелей

$Mg_{1-x}Mn_xAl_2O_4$ и $MgMn_{2x}Al_{2-2x}O_4$

Выполнили:
студенты 1 курса ФНМ МГУ
Абдрашитова Ирина
Имани Даниил

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

Москва

2015

Содержание:

1. Введение и цели работы
2. Обзор литературы
 - 2.1. Оксиды марганца.
 - 2.2. Оксид алюминия.
 - 2.3. Оксид магния.
 - 2.4. Шпинели.
3. Экспериментальная часть
 - 3.1. Синтез $Mg_{1-x}Mn_xAl_2O_4$.
 - 3.2. Синтез $MgMn_{2x}Al_{2-2x}O_4$.
 - 3.3. Ход выполнения работы.
4. Анализ результатов
5. Выводы
6. Список использованной литературы
7. Благодарности

1. Введение.

В рамках десятидневного практикума мы выбрали для синтеза различные шпинели состава $Mg_{1-x}Mn_xAl_2O_4$ и $MgMn_{2x}Al_{2-2x}O_4$. Такой выбор можно обосновать тем, что согласно правилу Юм-Розери образование твердого раствора возможно, если ионные радиусы замещенного и замещающего катионов отличаются не более чем на 15% и эти катионы схожи по электроотрицательности. Ионные радиусы по Шеннону и Прюитту соответственно равны: $r(Al^{3+}(КЧ=6))=0,53\text{Å}$, $r(Mn^{3+}(КЧ=6))=0,65\text{Å}$, $r(Mg^{2+}(КЧ=6))=0,72\text{Å}$, $r(Mn^{2+}(КЧ=6))=0,82\text{Å}$. Электроотрицательности по Полингу соответственно равны: $\chi(Al) = 1,61$, $\chi(Mn) = 1,55$, $\chi(Mg) = 1,31$. Из этих данных следует, что Mn^{3+} могут встраиваться в позиции Al^{3+} , а Mn^{2+} – в позиции Mg^{2+} .

В ходе работы были поставлены следующие задачи:

1. Синтезировать шпинели состава $Mg_{1-x}Mn_xAl_2O_4$ и $MgMn_{2x}Al_{2-2x}O_4$ с различным содержанием замещающего металла;
2. Исследовать фазовый состав полученных соединений с помощью рентгенофазового анализа (РФА);
3. Сделать выводы о наличии или отсутствии замещения на основании результатов РФА;
4. Получить навыки работы в химической лаборатории;
5. Получить навыки работы в программах WinXPOW и Origin.

2. Обзор литературы.

2.1. Оксиды марганца

MnO_2 – черные или коричнево-черные кристаллы, имеющие тетрагональную структуру рутила. Существуют несколько его модификаций: α - MnO_2 , содержащий 91,5% MnO_2 , β - MnO_2 – стехиометрическая форма и γ - MnO_2 , имеющий состав $MnO_{1,93}$. В природе встречается в виде минерала пиролюзита.

Mn_3O_4 – коричнево-черные кристаллы, имеющие структуру шпинели $Mn^{2+}Mn^{3+}_2O_4$, где Mn^{2+} занимает тетраэдрические позиции, а Mn^{3+} – октаэдрические позиции в кубической плотнейшей упаковке оксид-ионов. В природе встречается в виде минерала гаусманита.

Mn_2O_3 – коричнево-черные кристаллы. Оксид марганца(III) образует несколько модификаций: α - Mn_2O_3 имеет ромбическую сингонию, β - Mn_2O_3 – кубическую, γ - Mn_2O_3 – тетрагональную.

2.2. Оксид алюминия

Al_2O_3 имеет несколько кристаллических модификаций. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 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, ребрам и граням. Известны также следующие модификации: кубический $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, моноклинный $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, гексагональный $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, орторомбический $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, но наиболее важная модификация – корунд.

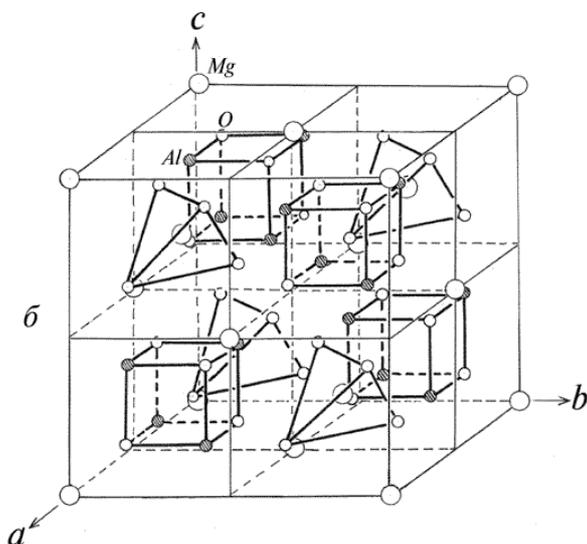
2.3. Оксид магния

MgO – белые кристаллы, имеющие кубическую структуру NaCl .

2.4. Шпинели

Шпинели - минералы класса сложных оксидов с общей формулой AB_2O_4 (где А - Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Be^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ; В - Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , V^{3+} .) Название происходит от минерала MgAl_2O_4 – «благородной шпинели», форма которых напоминает шип, что на латинском звучит как spina.

Шпинели представляют собой системы твёрдых растворов с широко развитым изоморфизмом катионов А и В. Изоморфизм – способность атомов и ионов замещать друг друга в узлах кристаллической решетки.



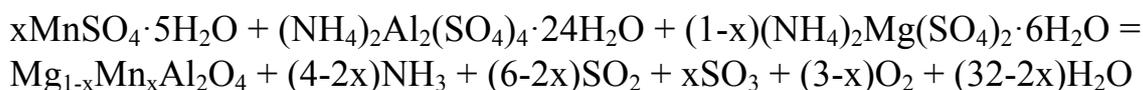
Структура шпинели MgAl_2O_4 .

Строение шпинели можно представить как кубическую плотнейшую упаковку ионов O^{2-} , в тетраэдрических и октаэдрических пустотах которой размещены Mg^{2+} и Al^{3+} . Состав элементарной ячейки шпинели описывается формулой $\text{Mg}_8\text{Al}_{16}\text{O}_{32}$. Подобные шпинели называют нормальными. Существуют обращенные шпинели – шпинели, в которых тетраэдрические пустоты заняты половиной трехзарядных катионов, а октаэдрические – двухзарядными и половиной трехзарядных. В данной работе исследовались только нормальные шпинели.

3. Экспериментальная часть.

3.1. Синтез $Mg_{1-x}Mn_xAl_2O_4$

Уравнение реакции синтеза:



Расчеты:

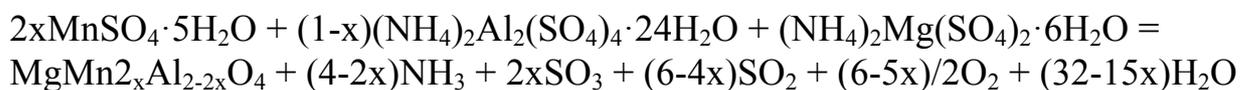
№	Шпинель	m $((NH_4)_2Al_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O)$	m $((NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)$	m $(MnC_2O_4 \cdot 2H_2O)$
1	$Mg_{0,9}Mn_{0,1}Al_2O_4$	3,57	1,62	0,09
2	$Mg_{0,8}Mn_{0,2}Al_2O_4$	1,13	0,36	0,05
3	$Mg_{0,7}Mn_{0,3}Al_2O_4$	1,13	0,32	0,07

Шпинели $Mg_{0,6}Mn_{0,4}Al_2O_4$ и $Mg_{0,5}Mn_{0,5}Al_2O_4$ синтезировали не из магнийаммонийного шенита, а из оксалата магния:

№	Шпинель	m $((NH_4)_2Al_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O)$	m $(MgC_2O_4 \cdot 2H_2O)$	m $(MnC_2O_4 \cdot 2H_2O)$
4	$Mg_{0,6}Mn_{0,4}Al_2O_4$	1,13	0,07	0,09
5	$Mg_{0,5}Mn_{0,5}Al_2O_4$	1,13	0,06	0,12

3.2. Синтез $MgMn_{2x}Al_{2-2x}O_4$

Уравнение реакции синтеза:



Расчеты:

№	Шпинель	m $((NH_4)_2Al_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O)$	m $((NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)$	m $(MnC_2O_4 \cdot 2H_2O)$
1	$MgMn_{0,1}Al_{1,9}O_4$	3,22	1,8	0,09
2	$MgMn_{0,2}Al_{1,8}O_4$	0,91	0,45	0,05
3	$MgMn_{0,3}Al_{1,7}O_4$	0,8	0,45	0,07

Шпинели $MgMn_{0,4}Al_{1,6}O_4$ и $MgMn_{0,5}Al_{1,5}O_4$ синтезировали не из магнийаммонийного шенита, а из оксалата магния:

№	Шпинель	m $((NH_4)_2Al_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O)$	m $(MgC_2O_4 \cdot 2H_2O)$	m $(MnC_2O_4 \cdot 2H_2O)$
4	$MgMn_{0,4}Al_{1,6}O_4$	0,68	0,12	0,09
5	$MgMn_{0,5}Al_{1,5}O_4$	0,57	0,12	0,12

3.3. Ход выполнения работы

Смесь исходных веществ необходимого количества тщательно перетиралась в фарфоровой ступке. Затем смесь помещалась в фарфоровый тигель и прокаливалась на газовой горелке в вытяжном шкафу, при этом образовывался воздушный пузырь из-за термического разложения кристаллогидратов. Затем вещество снова перетиралось, определялась потеря массы, и вещество прокаливалось еще раз на газовой горелке, при этом выделялся аммиак, о чем свидетельствовало посинение индикаторной бумаги. Затем вещество снова перетиралось, снова определялась потеря массы, и вещество прокаливалось на воздуходувной горелке, при этом выделялась смесь SO_2 и SO_3 , на что указывало покраснение индикаторной бумаги. Поскольку в работе П. Милькина и С. Сотничука было показано, что температуры 900°C было недостаточно для образования твердых растворов, обжиг в высокотемпературной печи производился только при 1200°C .

Образование пузыря при разложении кристаллогидратов:



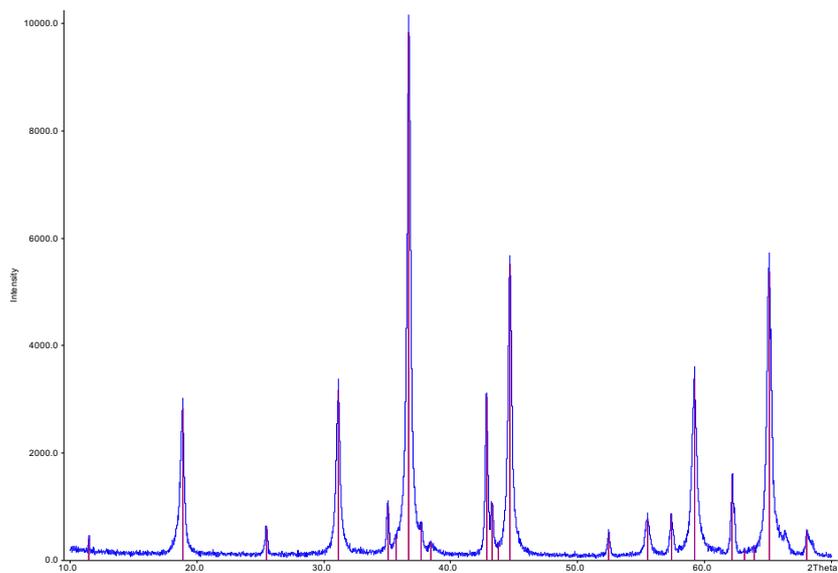
4. Анализ результатов.

После обжига в высокотемпературной печи при 1200°C были отобраны образцы для рентгенофазового анализа (РФА). Обработка результатов РФА осуществлялась в программах WinXPOW и Origin.

Образцы с малым содержанием марганца (до $x = 0,2$ включительно) содержат частично замещенную шпинель и остатки оксидов марганца, алюминия и магния. При увеличении содержания магния твердый раствор практически не образуется, в заметном количестве присутствуют оксиды алюминия, магния и марганца.

Примеры РФА:

Рис. 3. $Mg_{0,9}Mn_{0,1}Al_2O_4$



Сопоставление со шпинелью:

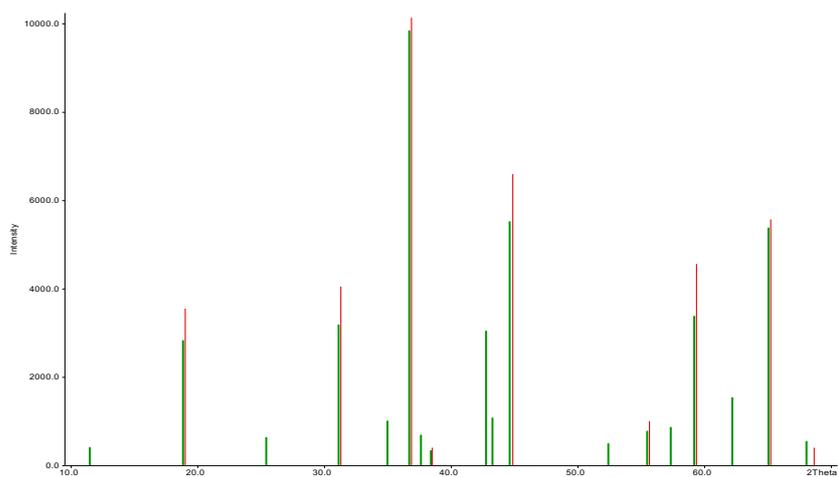
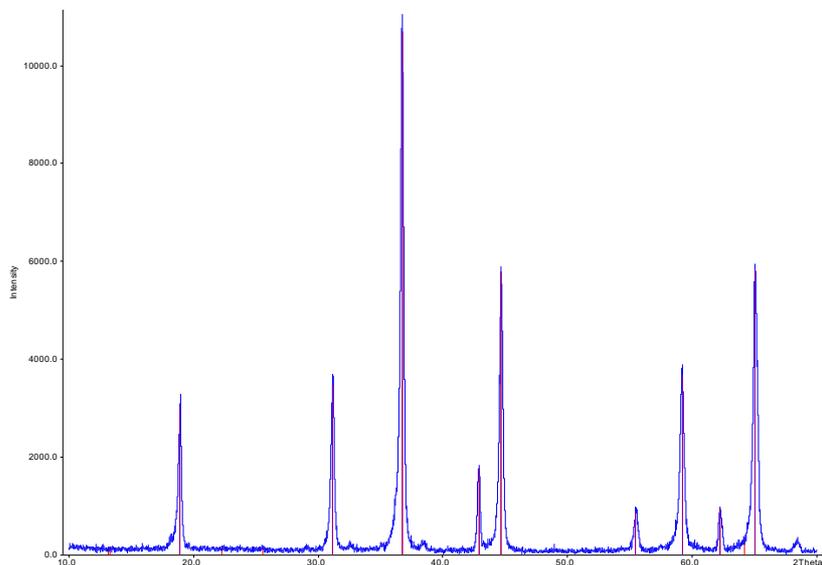


Рис. 4. $MgMn_{0,2}Al_{1,8}O_4$



Сопоставление со шпинелью:

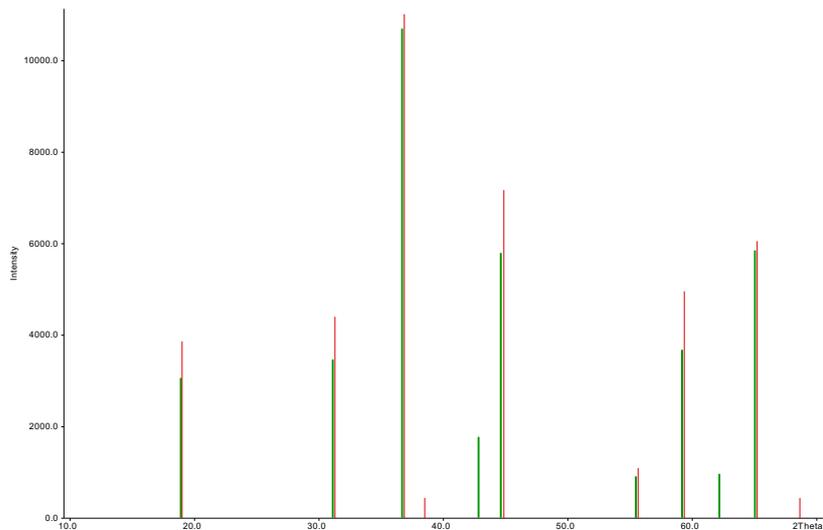
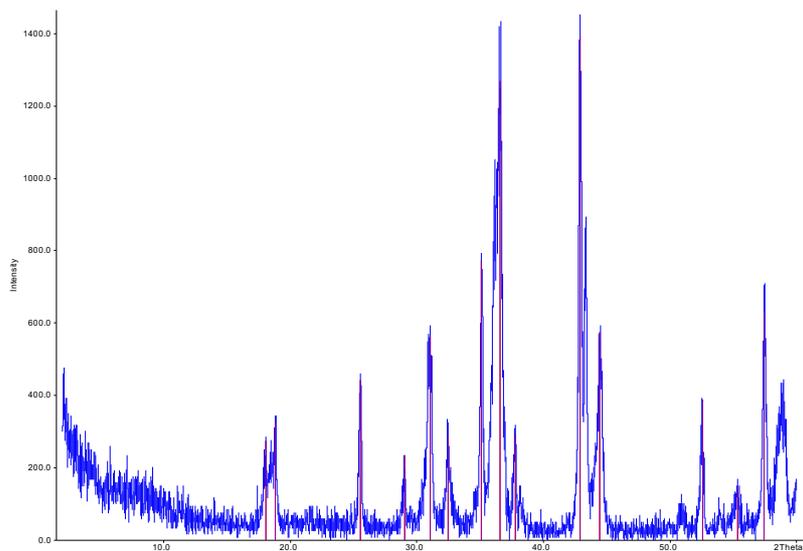
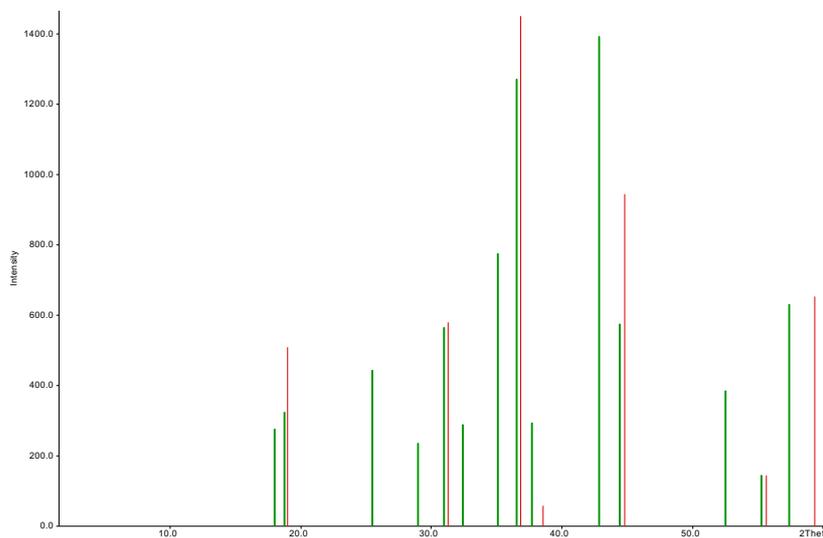


Рис.5. $\text{MgMn}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$



Сопоставление со шпинелью:



4.5. Закон Вегарда

Закон Вегарда – эмпирическое правило, которое гласит, что при постоянной температуре существует линейная зависимость между параметром кристаллической ячейки твёрдого раствора и процентным содержанием допированного элемента. Мы проверили, выполняется ли он для наших образцов. Для этого мы построили график зависимости параметра кристаллической решетки от мольной концентрации марганца.

Рис.6. Закон Вегарда для $Mg_{1-x}Mn_xAl_2O_4$

Рис. 7. Закон Вегарда для $MgMn_{2x}Al_{2-2x}O_4$

Из графиков видно, что закон Вегарда выполняется с некоторой точностью.

5. Выводы.

1. Были синтезированы шпинели состава $Mg_{1-x}Mn_xAl_2O_4$ и $MgMn_{2x}Al_{2-2x}O_4$ с различным содержанием марганца. Твердые растворы образовывались при $x = 0,1$ и $0,2$;
2. Исследован фазовый состав полученных соединений с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Замещение происходило эффективно при малых содержаниях марганца. При увеличении его концентрации твердые растворы не образовывались;
3. Получены навыки работы в химической лаборатории;
4. Получены навыки работы в программах WinXPow и Origin.
5. Был экспериментально проверен закон Vegard.

6. Список использованной литературы.

- 1) Справочник химика (т.3) М: Химия, 1965 г.
- 2) 4. Д.О.Чаркин, А.И.Баранов, П.С.Бердоносков Методическая разработка к практикуму "НАЧАЛА ХИМИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА" Москва 2007 г.
- 3) Отчеты прошлых лет
- 4) А. Вест. Химия твердого тела (под редакцией Ю.Д. Третьякова). Москва «Мир» 1988 г.
- 5) В.А. Алешин, К.М. Дунаева, А.И. Жиров и др.; Под редакцией Ю.Д. Третьякова. Практикум по неорганической химии: Учебное пособие для студентов высших учебных заведений. М.: Издательский центр «Академия», 2004 год.

7.Благодарности.

Мы искренне хотим поблагодарить наших руководителей: Брылева Олега Александровича, Жирова Александра Ивановича, Григорьеву Анастасию Вадимовну и Трусова Льва Артемовича, а также сотрудников лаборатории и тех, кто помог нам в обработке результатов РФА: Елисеева Артема Анатольевича, Лебедева Василия Александровича, Берегову Галину Давыдовну и Смирнова Евгения Васильевича.