

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Факультет наук о материалах

Отчет по десятидневному практикуму

Синтез и изучение свойств системы состава $Al_2O_3-Cr_2O_3$

Руководители:

Жирова А. И.

Брылёв О. А.

Григорьева А. В.

Зыкин М. А.

Студенты:

Ратовский Вадим

Панкина Ирина

Москва 2017

Оглавление

Цели работы	4
Теоретическая часть.....	4
Экспериментальная часть	6
Первый способ	7
Второй способ.....	10
РФА	13
.....	14
Список литературы	16
Благодарности	17
Советы студентам следующих лет	17
.....	17

Введение

Наибольший интерес вызывает система состава $Al_{2-x}Cr_xO_3$, где ($0.01 < x < 0.04$), более известная как рубин. Первый в мире лазер был сконструирован в 1960г именно с использованием рубиновых стержней с содержанием Cr примерно 0,05% весовых единиц, не смотря на то, что прошло уже более 50 лет, рубиновые лазеры до сих пор используются. Сейчас рубин нашел свое применение в волоконно-оптической связи. В ней в качестве проходных усилителей используется порошкообразный рубин, внедренный в органическую полимерную матрицу. Но, пожалуй, наиболее известное применение рубина - ювелирная промышленность. Несмотря на то, что искусственные рубины порой бывает тяжело отличить от природных, они стоят гораздо меньше. Как драгоценный камень, рубин, прежде всего, ценится из-за высокой твердости и красивого красного цвета. Самые качественные его экземпляры могут стоять даже дороже алмаза.

Цели работы

- Синтезировать систему оксидов $Al_2O_3-Cr_2O_3$ несколькими способами для разных концентраций оксида хрома
- Сравнить использованные способы
- Проследить за изменением окраски с ростом концентрации хрома
- Проанализировать результаты РФА

Теоретическая часть

Рубин - корунд, в котором часть атомов алюминия изоморфно замещена атомами хрома. В нем атомы кислорода образуют почти не искаженную

гексагональную плотнейшую упаковку, в которой алюминий и хром занимают 2/3 октаэдрических пустот. Корундом называется α -модификация Al_2O_3 . Оксид алюминия имеет несколько модификаций, но самой устойчивой в природных условиях является именно корунд. Он имеет тригональную сингонию, а элементарная ячейка кристаллической решетки содержит 2 молекулы Al_2O_3 . В ней каждый ион Al^{3+} в окружении 6 ионов O^{2-} (рис.1 и 2). Параметры ячейки, $a=b=4,7540$; $c=12,99$. Так как радиус хрома больше радиуса алюминия, то при замещении второго на первый увеличиваются параметры a и c . Это приводит к понижению симметрии кристалла с увеличением доли хрома в нем. Эта разница в радиусах и объясняет возникновение связи между атомами хрома при увеличении его массовой доли, что вызывает возникновение зеленого цвета.

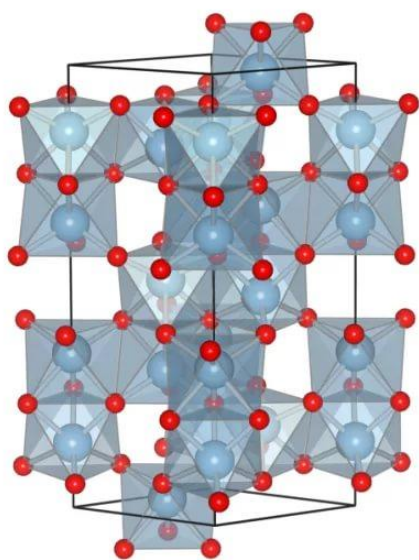
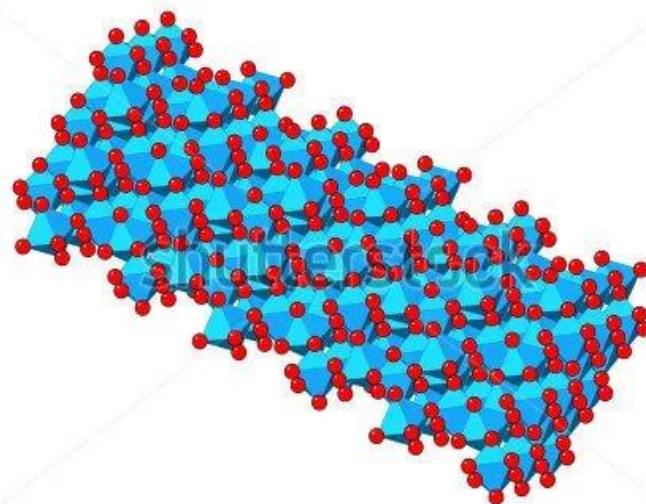


Рис 1



www.shutterstock.com · 300014843

Рис 2

Структура Cr_2O_3 похожа на структуру корунда (рис.3). Как и корунд, оксид хрома - очень твердое вещество и обладает свойством ограниченно растворять ионы других металлов. $a=b=4,95876$; $c=13,5942$. Из-за выше перечисленных свойств используемых нами оксидов и существует соединение состава $2(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$.

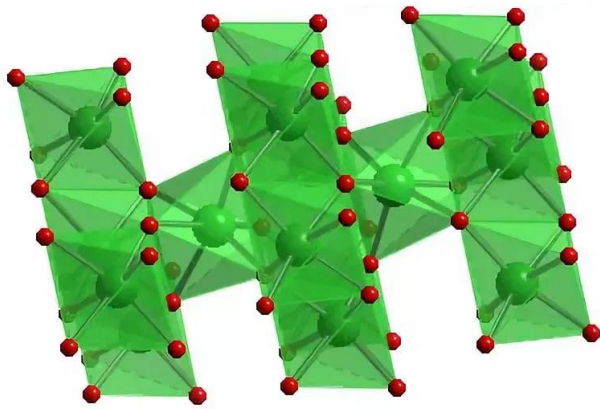


рис 3

Концентрация Cr ₂ O ₃ (мол.%)	900°	1400°
5,3	θ-Al ₂ O ₃	α-(Cr _x Al _{1-x}) ₂ O ₃
9,2	θ-Al ₂ O ₃	α-(Cr _x Al _{1-x}) ₂ O ₃
19,6	α-(Cr _x Al _{1-x}) ₂ O ₃ ; α-Cr ₂ O ₃ θ-Al ₂ O ₃	α-(Cr _x Al _{1-x}) ₂ O ₃
43,7	α-(Cr _x Al _{1-x}) ₂ O ₃	α-(Cr _x Al _{1-x}) ₂ O ₃

Влияние температуры прокаливания и содержания Cr₂O₃, где

γ-(Cr_xAl_{1-x})₂O₃ – твердый раствор Cr₂O₃ в γ-Al₂O₃;

α-(Cr_xAl_{1-x})₂O₃ – твердый раствор Cr₂O₃ в α-Al₂O₃

Экспериментальная часть

Оксиды хрома и алюминия имеют высокую температуру плавления (2050° и 2435° соответственно). Для понижения температуры плавления смеси использовались вещества, имеющие более низкую и доступную нам на практикуме температуру плавления, которые разлагаются на оксиды и газообразные вещества при как можно более близкой температуре плавления.

Исходные вещества так же должны иметь как можно более близкую температуру плавления. Немаловажное требование к исходной смеси веществ - как можно более высокая гомогенизация для исключения образования других фаз.

В ходе работы мы воспользовались 2 способами:

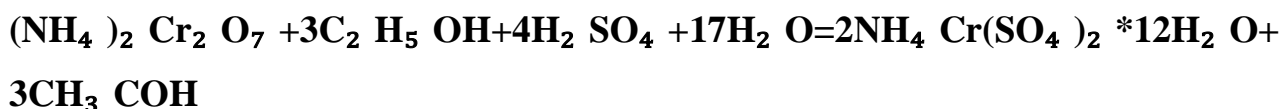
1. Прокаливание смеси хромоаммонийных и алюмоаммонийных квасцов сначала на горелке Бунзена, потом на воздушной горелке, с последующим отжигом смеси в муфельной печи.
2. Соосаждение гидроксидов алюминия и хрома из растворов хромоаммонийных, алюмоаммонийных квасцов и гидрокарбоната натрия. Полученные гидроксиды прокаливали на горелке Бунзена и отправляли на отжиг в муфельную печь.

Первый способ



Как было указано выше, в этом способе фигурируют хромоаммониевые квасцы, которые у нас отсутствовали, вследствие чего перед нами встала задача их получить. Квасцы были получены из дихромата аммония, серной кислоты и этилового спирта. В 100 мл воды мы растворили 25 г $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. В полученный нами раствор мы через воронку прилили полуторный избыток серной кислоты. Перемешав раствор, мы поставили его в холодную баню. В полученный нами раствор по каплям добавляли 2-ой избыток этилового спирта.

Из-за отсутствия у нас льда, мы меняли ее по мере нагревания. Полученный осадок фильтровали на вакуумном фильтре, параллельно капая на него водой, полученный осадок оставили сушиться на неделю. Кристаллы имели темно-фиолетовый окрас, эти квасцы мы и использовали во всех навесках. Ниже приведено уравнение реакции и расчеты навесок.



$$V((\text{NH}_4)_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7) = 25 \text{ г} / (252 \text{ г/моль}) = 0,0992 \text{ моль}$$

$$V(4\text{H}_2 \text{SO}_4) = 4V((\text{NH}_4)_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7) = 4 * 0,0992 = 0,3968 \text{ моль}$$

Как было указано выше был взят полуторный избыток кислоты:

$$m(\text{H}_2 \text{SO}_4)_{\text{изб}} = 1,5 * 0,3968 \text{ моль} * 98 \text{ г/моль} = 58,33 \text{ г}$$

$$\rho(\text{H}_2 \text{SO}_4) = 1,8356 \text{ г/см}^3$$

$$V(\text{H}_2 \text{SO}_4) = 58,33 \text{ г} / 1,8356 \text{ г/см}^3 = 31,78 \text{ см}^3$$

$$V(3\text{C}_2 \text{H}_5 \text{OH}) = 3V((\text{NH}_4)_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7) = 3 * 0,0992 \text{ моль} = 0,2976 \text{ г}$$

$$m(\text{C}_2 \text{H}_5 \text{OH}) = 0,2976 \text{ моль} * 46 \text{ г/моль} = 13,69 \text{ г}$$

Нам был нужен 2-ой избыток спирта:

$$m(\text{C}_2 \text{H}_5 \text{OH})_{\text{изб}} = 0,2976 \text{ моль} * 46 \text{ г/моль} * 2 = 27,38 \text{ г}$$

$$\rho(\text{C}_2 \text{H}_5 \text{OH}) = 0,7893 \text{ г/см}^3$$

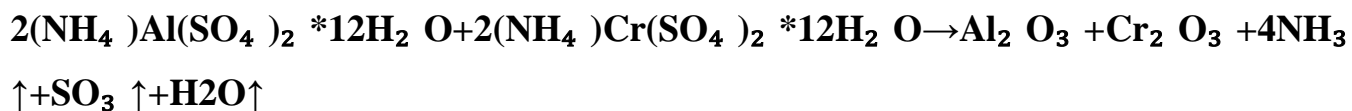
$$V(\text{C}_2 \text{H}_5 \text{OH}) = 27,38 \text{ г} / (0,7893 \text{ г/см}^3) = 34,69 \text{ см}^3$$

$$m(\text{NH}_4 \text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2 \text{O}) = 478 \text{ г/см}^3 * 0,0992 \text{ моль} * 2 = 94,84 \text{ г}$$

Через неделю мы взвесили полученные квасцы выяснили, что масса полученных нами квасцов равна 56,34 г. Следовательно, выход реакции составляет 59,4%. В ходе работы было потеряно 94,84 г - 56,34 г = 38,5 г. Скорее всего мы потеряли такое количество квасцов на этапе фильтрования, так как мы не выждали достаточного количества времени, чтобы больше квасцов выпало в осадок. Только после этого мы приступили к синтезу интересующей нас системы.



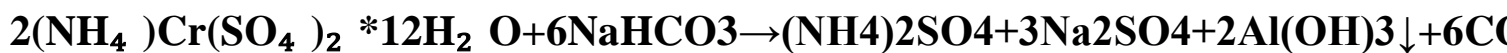
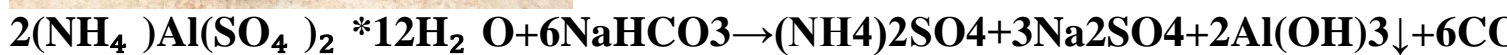
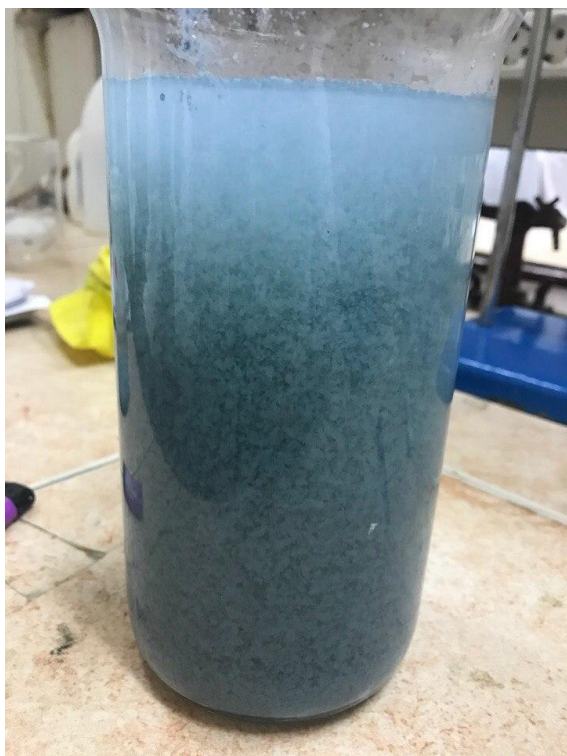
Мелко измельченная в ступке смесь хромоаммониевых и алюмоаммониевых квасцов пересыпалась в фарфоровый тигель и прокаливалась на горелке Бунзена около 15 минут до полного выделения газа. Несколько раз во время прокаливания смесь «вздувалась», образуя воздушный пузырь. Если это происходило, мы снимали ее с горелки и вновь толкли в ступке, только после этого продолжая нагревание. По окончании выделения реакции смесь пересыпалась в алундовый тигель и прокаливалась на воздуходувной горелке. Лишь после полного выделения газа и измельчения в ступке образцы ставились в муфельную печь на 900° и на 1200°. Ниже приведена таблица цвета образцов с различной концентрацией хрома в них после прокаливания в муфельной печи при 900° и 1200°.



C(Cr) мольные %	Цвет после 900°	Цвет после 1200°
2	Yellow	Light Red
10	Yellow	Light Red
13	Yellow	Red
16	Light Purple	Dark Red
25	Light Green	Grey
30	Green	Grey
35	Dark Green	Dark Grey
45	Dark Green	Dark Green
60	Dark Green	Dark Green
80	Dark Green	Dark Green

Второй способ

Первое, что мы сделали - измельчили в ступке смесь гидрокарбоната натрия и двух квасцов, заранее высчитав соотношение веществ в ней. Гидрокарбонат берется в полуторном избытке. Предварительно вскипятив воду, мы поставили стакан с ней на магнитную мешалку и мелкими порциями начали высыпать в него смесь из ступки. Минут через 10 после добавления последней порции мы отключали мешалку и давали осадку осесть. И лишь после того, как весь осадок осядет, мы начинали сливать воду, каждый раз проверяя в отдельно взятой пробирке наличие сульфат иона добавлением к нашему раствору небольшой порции раствора хлорида бария, лишь после того, как сульфат бария переставал выпадать, мы начинали мы отфильтровать осадок на бумажном фильтре.



Полученную смесь гидроксидов мы оставили сушиться на несколько дней, после чего прокалили ее на горелке Бунзена до окончания выделения газа и отдали прокаливаться в муфельной печи при 900° и 1200°.

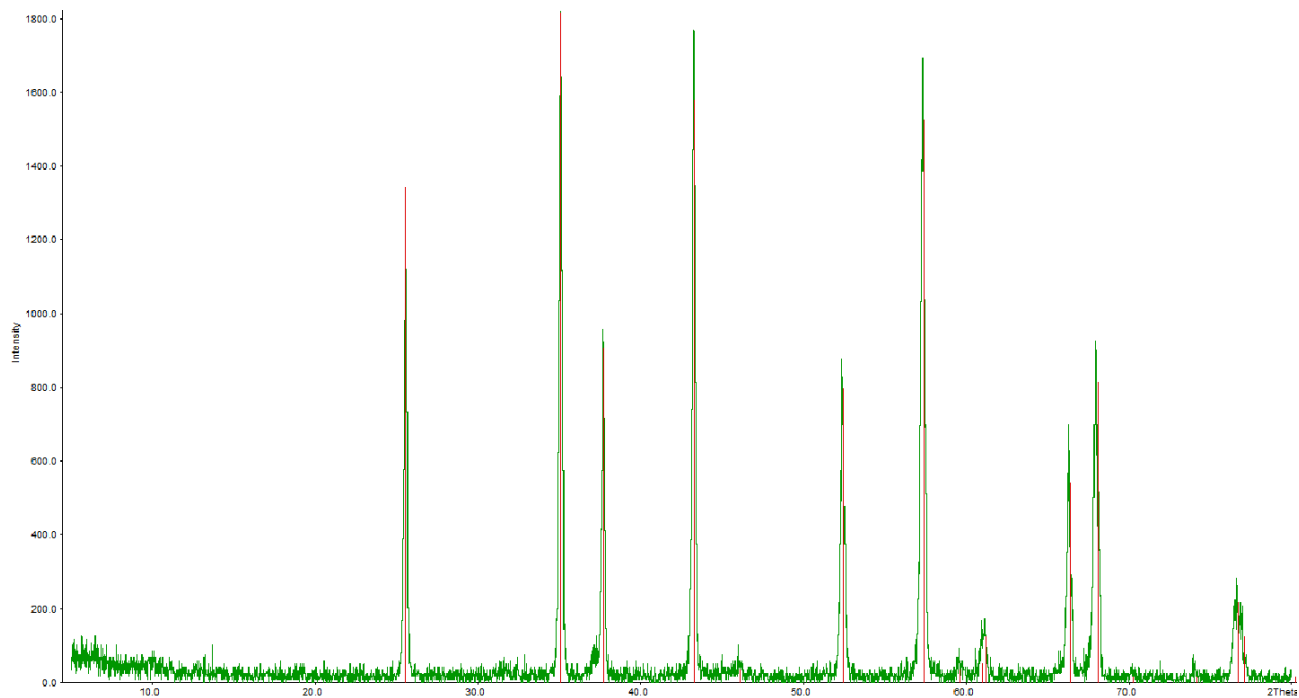


С(Cr) мольные %	Цвет после 900°	Цвет после 1200°
2		
10		
20		

50		
60		
80		
90		

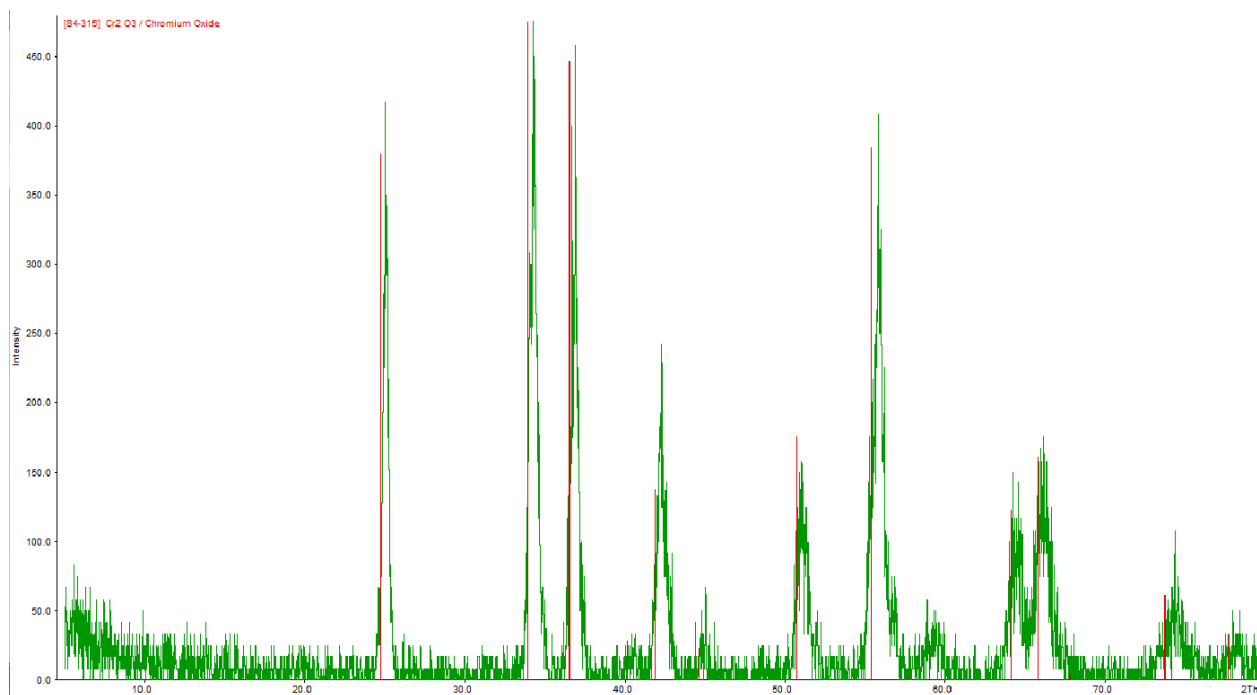
Метод соосаждения гидроксидов требует больше времени и действий для получения конечного результата, но зато система получается более гомогенной, чем в методе прокаливания квасцов. Выход продукта в методе соосаждения был меньше, одна из основных причин потерь - иногда небольшая часть осадка была по ошибке слита вместе с раствором. Хотя метод прокаливания квасцов быстрее, мы все же отдаем предпочтение методу соосаждения гидроксидов из-за более качественного результата.

РФА



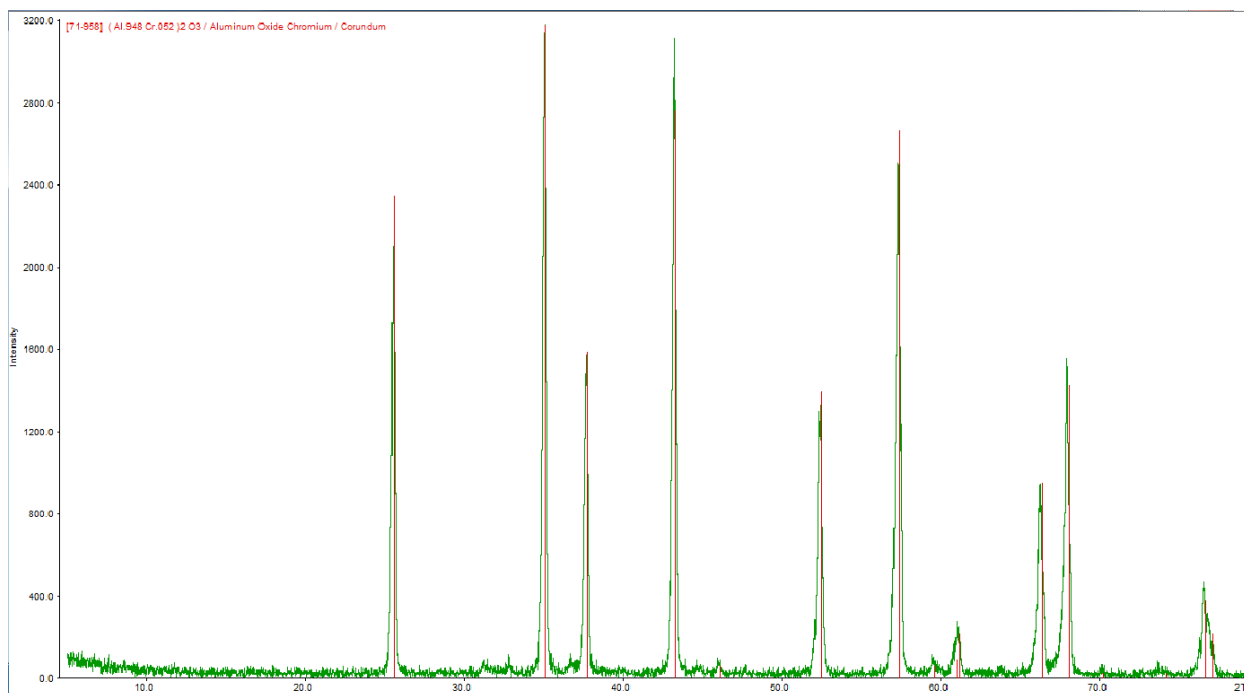
C(Cr)=2%

Метод соосаждения гидроксидов



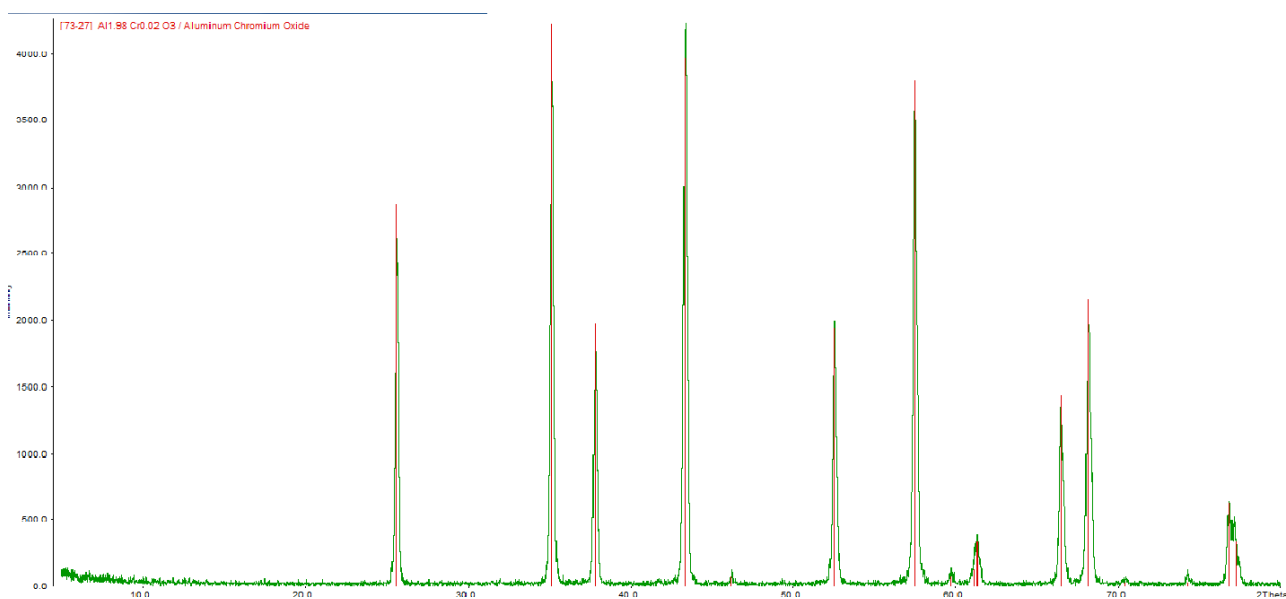
C(Cr)=90%

Метод прокаливания квасцов



C(Cr)=10%

Метод прокаливания квасцов



C(Cr)=10%

Метод прокаливания квасцов

- **Выводы**

- Метод соосаждения более предпочтителен для синтеза нашей системы из-за более высокой степени гомогенизации смеси
- А растворы существуют до $C(\text{Cr})=13\%$. При увеличении значения присутствуют 2 фазы. При $C(\text{Cr})=80\%$ и выше вновь появляется твердый раствор.
- 900° не достаточно для получения твердого раствора. Чем выше температура обжига (в нашем случае 1200°), тем лучше
- При маленькой концентрации хрома система имеет светло-розовый цвет, при увеличении ее увеличении система приобретает темно-зеленый цвет.

Список литературы

- 1) Чаркин Д.О., Баранов А.И., Бердоносков П.С. «Методическая разработка к практикуму Начала химического эксперимента»
- 2) Рябцев Н.Г. «Материалы квантовой электроники»
- 3) Отчеты студентов первого курса прошлых лет
- 4) Ф. Н. Галахов «Диаграммы состояния системы тугоплавких оксидов»
- 5) Вест А. «Химия твердого тела»

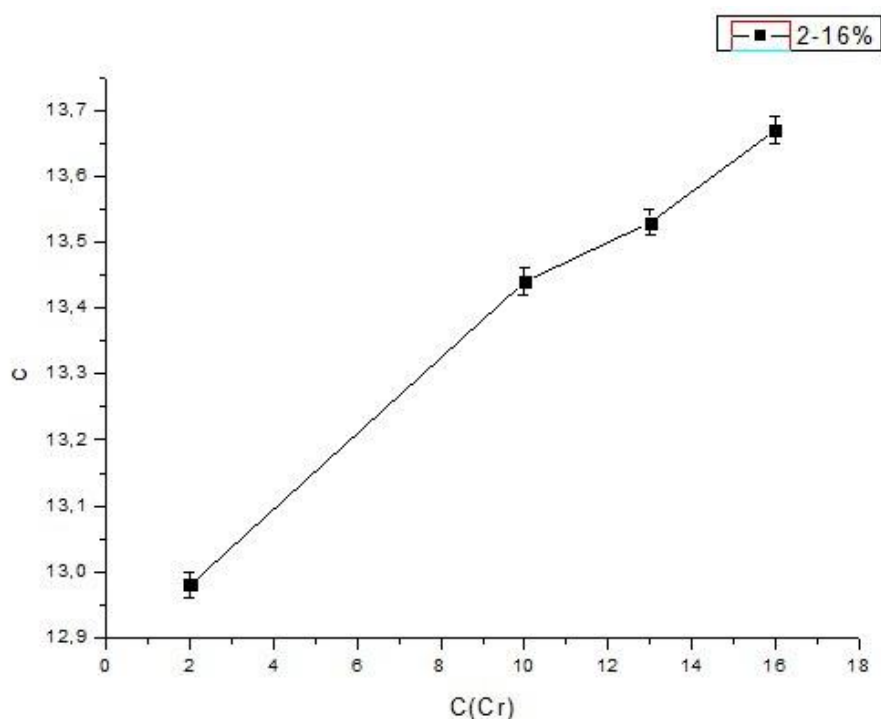
Благодарности

Хочется поблагодарить Александра Ивановича Жирова, Зыкина Михаила Александровича, Григорьеву Анастасию Вадимовну и Брылёва Олега Александровича за помощь в выполнении поставленной задачи практикума. Так же хочется поблагодарить работников практикума.

Советы студентам следующих лет

Заранее распределите работу между собой. Так же лучше распорядитесь своим временем, чтобы не пришлось доделывать работу во время получения результатов. Изучить температуру до начала практикума, а не после, чтобы лучше понимать свои действия. Не кипятить воду на большой асбестовой сетке.

Приложение



1

