

# Darstellung des Spinells $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

ANDREAS J. WAGNER

15. Juli 2004

## 1 Theorie

Unter den Begriff der *Spinelle* fallen diverse anorganische Festkörperverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{M}^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ . In diesen Verbindungen liegen gemäß der Summenformel zwei Metalle in unterschiedlichen Oxidationsstufen vor. Die Struktur eines Spinells besteht aus einer kubisch dichtest gepackten Anordnung von Oxid-Anionen  $\text{O}^{2-}$ , die pro Elementarzelle vier Oktaederlücken sowie acht Tetraederlücken erzeugen. Im beschriebenen Beispiel trägt das Zn die Oxidationsstufe +II, das Al die Oxidationsstufe +III. Aus der höheren Ladung des Al geht ein Bestreben nach einer höheren Koordinationszahl hervor, welches sich im  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  dahingehend auswirkt, dass das Al in Oktaederlücken des  $\text{O}^{2-}$ -Gitters zu liegen kommt<sup>1</sup>, während  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen Tetraederlücken besetzen<sup>2</sup>. Es ist aus der Summenformel ersichtlich, dass sich in einer Elementarzelle neben 4 Oxid-Ionen 1 Zn-Ion sowie 2 Al-Ionen aufhalten; strukturell realisiert ist dies damit, dass die  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen die Hälfte aller Oktaederlücken besetzen sowie nur  $\frac{1}{8}$  aller Tetraederlücken von  $\text{Zn}^{2+}$  besetzt sind. Eine graphische Darstellung der Spinell-Struktur liefert Abbildung 1.

---

<sup>1</sup>Damit erreicht es eine Koordinationszahl von 8.

<sup>2</sup>Demzufolge ist das Zn 4-fach koordiniert.

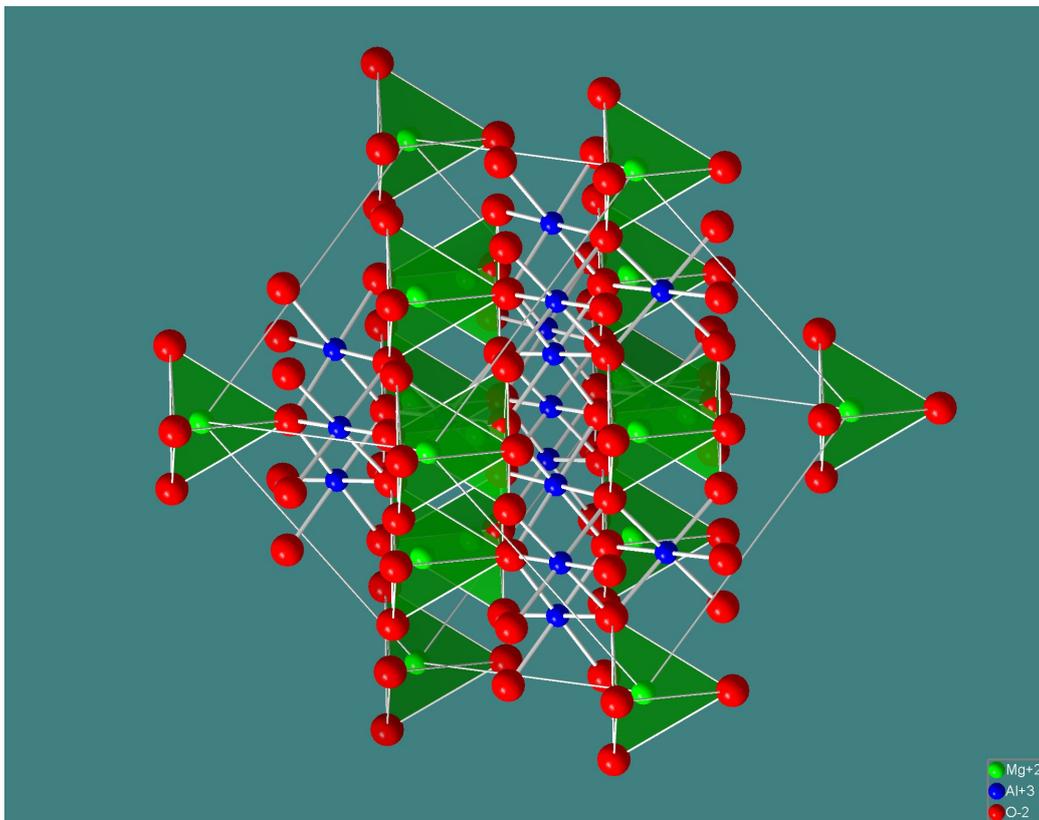


Abbildung 1: Struktur von ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

## 2 Durchführung

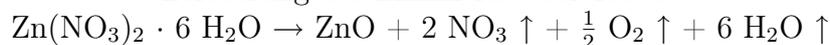
Der Gahnit  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  wird über Glühen eines Gemisches aus Zinknitrat-Hexahydrat und Aluminiumnitrat-Nonahydrat erzeugt. Gegenüber der Synthese aus den Oxiden  $\text{ZnO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hat dies den Vorteil, dass die erwähnten Oxide durch Pyrolyse der Nitrats frisch erzeugt werden und ihre Oberfläche größer ist als von gelagerten Oxiden. Damit sind sie reaktionsfreudiger und eine bessere Durchmischung sowie höhere Ausbeute sind die Folge.

Die angestrebte Ausbeute an  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  beträgt 2,00 g (entsprechend 10,9 mmol); demzufolge werden 8,17 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  (entsprechend 21,8 mmol Al) mit 3,24 g  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (entsprechend 10,9 mmol Zn) in einem unglasierten Keramiktiegel vermengt. Das Gemenge wird zunächst über Nacht bei  $400^\circ\text{C}$  erhitzt, wobei  $\text{NO}_2$  entsteht<sup>3</sup>. Anschließend wird das Reaktionsgemenge nach Abkühlen im Mörser zerkleinert und 2 Tage lang bei  $1000^\circ\text{C}$  hellrot geglüht, wobei nach 1 Tag erneut im Mörser verrieben wird, um eine gute Vermischung der Komponenten zu gewährleisten. Die Reaktionen lassen sich wie folgt formulieren:

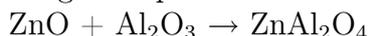
Zersetzung des Aluminiumnitrats bei  $400^\circ\text{C}$ :



Zersetzung des Zinknitrats bei  $400^\circ\text{C}$ :



Bildung des Spinells bei  $1000^\circ\text{C}$ :



---

<sup>3</sup>Es ist daher darauf zu achten, dass ein Tiegeldeckel mit Loch verwendet wird.

### 3 Ergebnisse

#### 3.1 Ausbeute

Nach zweitägigem Glühen bei 1000°C wurde das Produkt dem Ofen entnommen und an der Luft abgekühlt.

Wägung ergab eine erzielte Produktmasse von **1.923 g**, was einer Ausbeute von **96,2 %** entspricht. Bei dieser Festkörperreaktion wäre mit einer Ausbeute von nahezu 100 % zu rechnen gewesen; der geringfügige Unterschied ist auf bei der Wägung verlorene Kristallite zurückzuführen.

#### 3.2 Identifikation

Um die Reinheit und Identität des Produktes zu bestätigen, wurde ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm in Auftrag gegeben. Abbildungen 2 und 3 zeigen die gemessenen Daten:

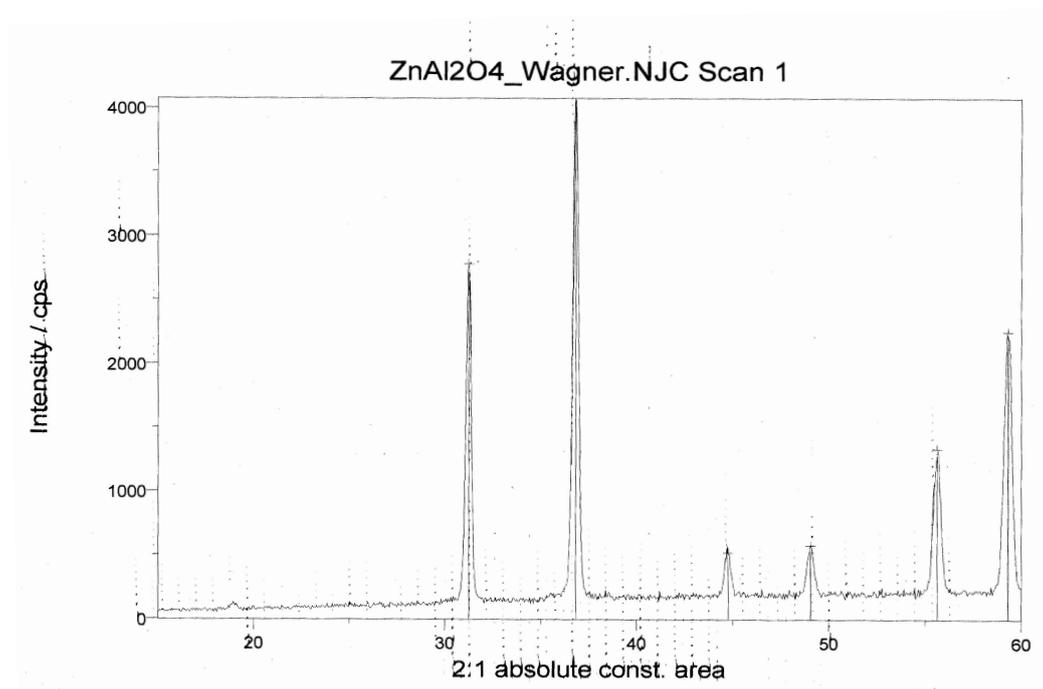


Abbildung 2: Graphische Darstellung der Ergebnisse.

No	d	$\angle_{\text{Parab}}$	$\angle_{\text{COG}}$	$I_{\text{Rel}}$	Limit <sub>Low</sub>	Limit <sub>Upp</sub>	$I_{\text{Net}}$	$I_{\text{Bgr}}$	FWHM
1	2.8606	31.2427	31.2296	68	30.6500	31.9500	2777.78	0.00	0.3370
2	2.4390	36.8219	36.8228	100	36.0500	37.6000	4095.83	0.00	0.3593
3	2.0220	44.7866	44.7552	13	38.6500	48.7000	521.12	0.00	0.5610
4	1.8555	49.0554	49.0495	14	45.1000	55.0500	577.47	0.00	0.6026
5	1.6506	55.6396	55.6241	33	50.7000	58.6500	1332.96	0.00	0.5217
6	1.5567	59.3160	59.3241	55	56.1500	60.0000	2247.94	0.00	0.4965

Abbildung 3: Wertetabelle.

Ein Vergleich der Messwerte für die Gitterparameter mit den theoretischen Werten beweist die Anwesenheit von  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ :

Messwert		Theoretischer Wert	
d	$\vartheta$	d	$\vartheta$
2.8606	31.2427	2.8610	31.238
2.4390	36.8219	2.4380	36.837
2.0220	44.7866	2.0210	44.810
1.8555	49.0554	1.8550	49.071
1.6506	55.6396	1.6500	55.660
1.5567	59.3190	1.5560	59.316

Untersucht man das Spektrum auf Signale, die für die Zwischenprodukte  $\text{ZnO}$  bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  charakteristisch wären, so finden sich keine vom Grundrauschen abgehobenen Maxima. Daraus kann gefolgert werden, dass nahezu 100 % Umsatz erreicht wurden und ausschließlich das gewünschte  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  vorliegt.

## 4 Toxikologie

### 4.1 Aluminiumnitrat-Nonahydrat $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$

Gefahrensymbole: O - Brandfördernd, Xi - Reizend

- R 8-36/38

- S n/a

### 4.2 Zinknitrat-Hexahydrat $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Gefahrensymbole: O - Brandfördernd, Xn - Gesundheitsschädlich

- R 8-22-36/37/38

- S 26

### 4.3 Gahnit $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

Die Substanz ist physiologisch unbedenklich.

## Literatur

[1] GMELIN:

*Handbuch der Anorganischen Chemie: Aluminium* **1934** 609/611

[2] GMELIN, KRAUT, FRIEDHEIM:

*Handbuch der Anorganischen Chemie: Zink* **7. Aufl.** 88/89, 744/745