Protokoll zum AC II Praktikum SS 2004
Versuchpraktikant: Steffen Gaal
Assistent: S.Correll
19.06.2004

Silicate, Perowskite und Spinelle – $ZnCr_2O_4$

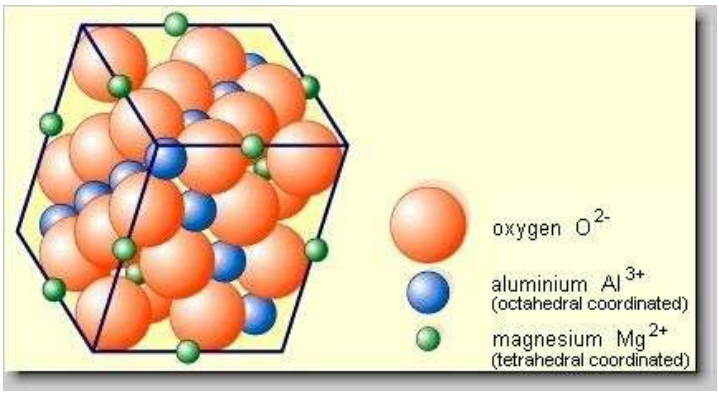
Versuchstheorie:

Spinelle sind Verbindungen mit der Zusammensetzung AB_2X_4. X steht dabei für Sauerstoff-, Schwefel-, Fluor-, Selen- oder Telluranionen. Es existieren normale Spinelle $A(BB)O_4$, inverse Spinelle $B(AB)O_4$ und defekte Spinelle. Sämtliche Strukturen lassen sich von dem „richtigen“ Spinell $MgAl_2O_4$ ableiten. In den Oxiden mit Spinell-Strukur müssen durch die Kationen acht negative Anionenladungen ausgeglichen werden, was durch drei Kombinationen möglich ist:

(2,3)- Spinelle => $A^{2+} + 2B^{3+}$, z.B. $Zn(Al_2)O_4$
(4,2)- Spinelle => $A^{4+} + 2B^{2+}$
(6,1)- Spinelle => $A^{6+} + 2B^{+}$, z.B. $W(Na_2)O_4$

Inverse Spinelle sind zum Beispiel $Fe(NiFe)O_4$ oder $Mg(MgTi)O_4$. Ob jedoch bei der Verbindung AB_2O_4 die normale oder inverse Struktur auftritt hängt von der relativen Größe und Ladung der A-und B-Ionen, der Ligandenfeldstabilisierungsenergien und kovalenten Bindungsanteilen ab. Die Elementarzelle weißt eine kubisch dichteste Kugelpackung auf, in der die Kationen (innerhalb der Klammer) 1/2 der Oktaederplätze besetzen und die Kationen (ohne Klammer) 1/8 der Tetraederplätze. Defekte Spinelle haben die gleiche Struktur, jedoch sind nicht alle Plätze im Gitter besetzt, was zu Lücken innerhalb des Gitters führt. Bsp. γ- Fe_sO_3. Diese Modifikation besitzt eine fehlgeordnete Spinellstruktur, die sich vom Fe_3O_4 ableiten lässt. Ersetzt man die Fe^{2+} -Ionen der Oktaederplätze zu 2/3 durch Fe^{3+}- Ionen und lässt 1/3 der Eisenplätze unbesetzt, so erhält man eine fehlgeordnete Spinellstruktur. Eine analoge Struktur besitzt γ- Al_2O_3.
Es existieren Ionen, die bevorzugt bestimmte Gitterplätze besetzen, z.B. Tetraederplätze. Dazu gehören Zn^{2+}, Fe^{3+} und Cd^{2+}. Die Oktaederplätze werden gerne von Cr^{3+} und Ni^{2+} besetzt.
Spinelle finden ihre Verwendung als Buntpigmente, oder als Halbedelsteine, sowie in Seifen und Papier ($NaAlO_2$).

Bsp. einer Spinellstruktur $MgAl_2O_4$:



Die Mg^{2+} - Ionen sind von 4 O^{2-} - Ionen tetraedrisch, die Al^{3+}-Ionen von 6 O^{2-}- Ionen oktaedrisch koordiniert. Dabei sind die Sauerstoffionen in der kubisch dichtesten Kugelpackung angeordnet.

Versuchsdurchführung:

Es werden 1,27 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ mit 3,42 g $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ gemörsert und 2 Stunden bei 400°C erhitzt. Somit kann das eingelagerte H_2O austreten. Dann wird 5 Tage bei 1000°C erhitzt und täglich gemörsert. Bei dem Erhitzen entstehen zuerst Oxide, wobei NO_2 entweicht, woraufhin dann das gewünschte graue Spinell $ZnCr_2O_4$ entsteht:

$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	+	$2\ Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$\rightarrow$	$ZnCr_2O_4 + 15H_2O + 8NO_2 + 2O_2$
297,39 g/mol		400 g/mol		233,4 g/mol
$4{,}28 \cdot 10^{-3}$mol		$8{,}56 \cdot 10^{-3}$mol		$4{,}28 \cdot 10^{-3}$mol
1,27 g		3,42 g		1 g

Ausbeutebestimmung:

Theorietische Ausbeute: 1 g (da hierfür eingewogen wurde)

Tatsächliche Ausbeute: 0,76 g $\rightarrow$ 76 % Ausbeute

Der Verlust ist vermutlich auf das Mörsern und das anschließende Überführen in den Tiegel zurückzuführen.

Auswertung des Pulverdefraktogramms:

$ZnCr_2O_4$ konnte mit dem Pulverdefraktogramm nachgewiesen werden. Bei No. 2,4,8 und 10 traten Verunreinigungen auf, die leider nicht zugeordnet werden konnten. No. 6 und 10 des Referenzdefraktogramms fehlen in der Probe.

Toxikologie:

$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$:

R 8 Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen.
R22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
R38 Reizt die Haut.

S 17 Von brennbaren Stoffen fernhalten
S24/25: Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.

$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$:

R 8 Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen.
R 22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.

S17 Von brennbaren Stoffen fernhalten

$ZnCr_2O_4$

R22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.

Quellen:

- E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 5.Auflage, de Gruyter, Berlin/New York, **2002**.
- Holleman/Wiberg, *Lehrbuch der Anorg.Chemie*, 101.Auflage, de Gruyter, Berlin/NY, **1995**.