



**UNIVERSITÄT
BAYREUTH**

Universität Bayreuth
95447 Bayreuth

Praktikum Anorganische Chemie III

Magnetphasen

Justus Friedrich
Studiengang: B.Sc. Chemie
4. Fachsemester

Matrikelnummer: 1956010
E-Mail: bt725206@myubt.de

13. Juni 2025

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Einführung	1
2	Durchführung	2
2.1	Darstellung von Magnetit	2
2.2	Darstellung von Maghemit	2
2.3	Darstellung von Hämatit	2
3	Auswertung	3
3.1	Phasenanalyse von Magnetit	3
3.2	Phasenanalyse von Maghemit	4
3.3	Magnetit-Anteil Bestimmung in einer Maghemit-Probe	6
3.4	Phasenanalyse von Hämatit	8
3.5	Test des Magentischen Verhaltens	9
4	Zusatzfragen	10
4.1	Präzipitationsmethode	10
4.2	Permanentmagneten	10
4.3	Kristallstrukturen	10
5	Zusammenfassung	11
6	Literaturverzeichnis	12

1 Einleitung

1.1 Einführung

Magnetismus ist eine Eigenschaft, die auf der Anordnung der Elektronenspins beruht. Diese Spins erzeugen ein magnetisches Moment. Wenn sich die magnetischen Momente innerhalb eines Atoms gegenseitig aufheben, ist der Stoff diamagnetisch. Besitzt ein Atom hingegen ein resultierendes magnetisches Moment, ist der Stoff paramagnetisch.

Paramagnetische Stoffe lassen sich weiter in Ferromagnete, Ferrimagnete und Antiferromagnete unterteilen:

1. Bei Ferromagneten richten sich alle magnetischen Momente parallel zueinander aus, wodurch ein starkes makroskopisches Magnetfeld entsteht.
2. Bei Ferrimagneten sind die magnetischen Momente zwar auch geordnet, jedoch in entgegengesetzten Richtungen mit unterschiedlicher Stärke ausgerichtet. Dadurch bleibt ein resultierendes magnetisches Moment bestehen, das jedoch schwächer ist als bei Ferromagneten.
3. In Antiferromagneten sind die magnetischen Momente benachbarter Atome entgegengesetzt und gleich stark ausgerichtet, wodurch sie sich gegenseitig vollständig aufheben. Das resultierende magnetische Moment ist somit nahezu null.

Ziel des Versuchs ist es, Magnetit, Maghemit und Hämatit herzustellen und ihre magnetischen Eigenschaften zu untersuchen. ¹

2 Durchführung

2.1 Darstellung von Magnetit

Es werden 3.001 g (15.09 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 75 mL Wasser gelöst. Anschließend wird 30 mL einer 1 Molarer (2.599 g/ 65mmol in 65 mL Wasser) NaOH unter kräftigen Rühren hinzugegeben. Nach 35 min wird der Niederschlag abgenutscht und getrocknet.

2.2 Darstellung von Maghemit

Ein Teil des Hergestellten Magnetits wird für 2 h bei 250 °C getempert.

2.3 Darstellung von Hämatit

Ein Teil des Maghemit wird für 10 h bei 700°C getempert.*

*Hier sollte eigentlich nur für 2 h getempert werden, aufgrund eines Fehlers wurde für 10 h getempert.

3 Auswertung

3.1 Phasenanalyse von Magnetit

Da bei der verwendeten Wellenlänge der Röntgenquelle eine starke Fluoreszenz von Eisen auftritt, konnten keine eigenen XRD-Messungen an den hergestellten Substanzen durchgeführt werden. Um dennoch eine Vergleichsbasis zur Interpretation zu schaffen, wurde ein Referenzdiffraktogramm von Magnetit herangezogen. Die Beispielmessung ist in Abbildung 1 dargestellt.

Bei der Analyse der XRD-Daten zeigte sich eine Vertauschung der Dateinamen: Die Datei „Magnetit“ enthält das Diffraktogramm von Maghemit, und „Maghemit“ jenes von Magnetit. Diese Verwechslung wurde im Protokoll berücksichtigt, sodass die Dateien im Folgenden entsprechend korrigiert zugeordnet werden.

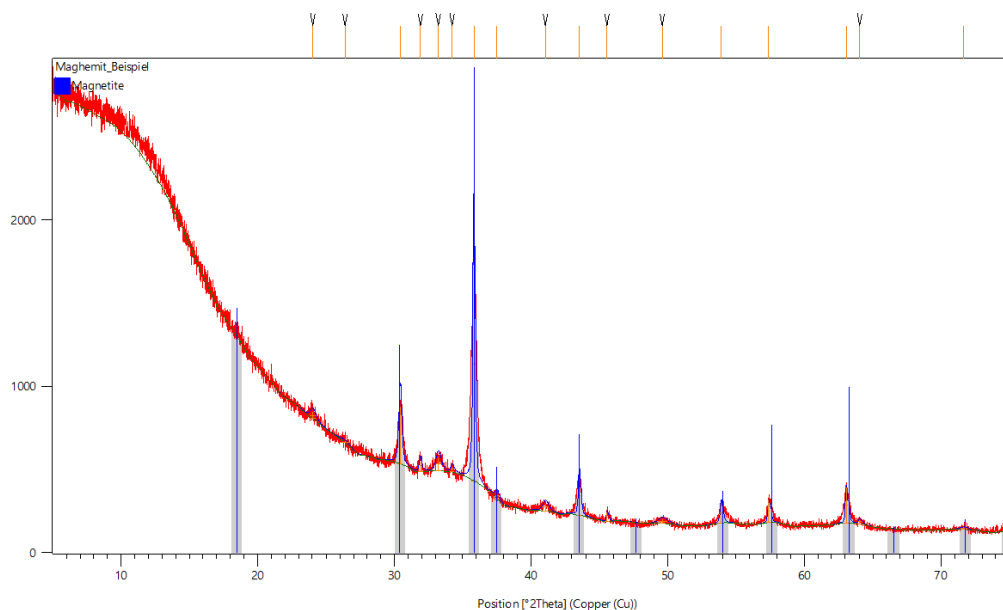


Abbildung 1: Das XRD-Diagramm zeigt Magnetit mit den Referenzreflexen gemäß dem Referenzcode 01-075-0449.

Als Hauptphase wurde mit 67 % kubisches Magnetit identifiziert (*HighScore Plus* Score 54, Referenzcode 01-075-0449); als Nebenphase wurde mit 33 % rhomboedrisches Fe_2O_3 bestimmt (*HighScore Plus* Score 17, Referenzcode 01-073-2234). Anschließend wird die Theoretische Elementarzelle mit der Festgestellten Elementarzelle verglichen. Dies wird in der Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Zeigt die Theoretische (Referenzcode 01-075-0449) und Festgestellte verfeinerte Elementarzelle von den hergestellten Magnetit. Die Verfeinerung wurde mithilfe des Programmes HighScore Plus durchgeführt.

	Theoretische Elementarzelle	Festgestellte verfeinerte Elementarzelle (Standardabweichung)
a[Å]	8.3100	8.324 (3)
b[Å]	8.3100	8.324 (3)
c[Å]	8.3100	8.324 (3)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
Volumen[Å ³]	573.86	576.68
Chi Square	4.270028 · 10 ⁻⁶	
Synder's FOM	9.4929	

Aus Tabelle 1 lässt sich erkennen, dass die Elementarzellen nicht vollständig übereinstimmen. Dies liegt wahrscheinlich an der Fe₂O₃-Verunreinigung.

3.2 Phasenanalyse von Maghemit

Das exemplarische XRD wird in der Abbildung 2 dargestellt.

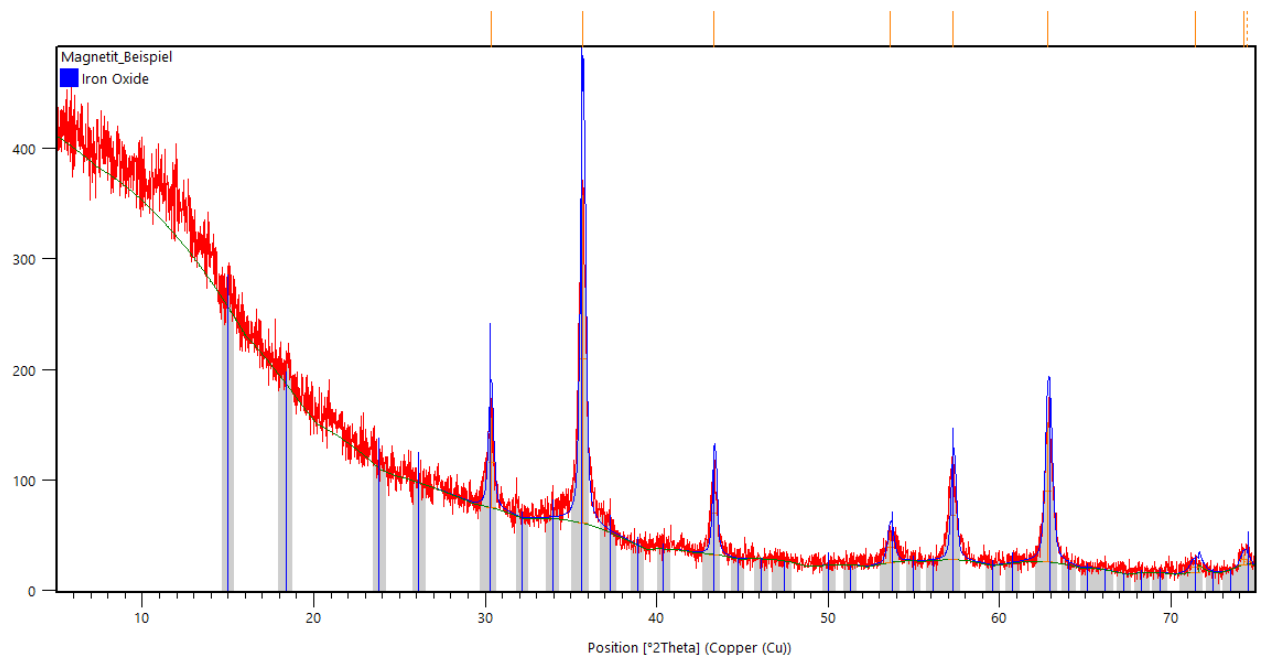


Abbildung 2: Zeigt das XRD vom Maghemit mit Referenzreflexen mit den Referenzcode 01-083-0112

Das XRD, aus Abbildung 2, zeigt Maghemit (Score 66, 75 %) und Referenzreflexe mit den Referenz-

code 01-083-0112, außerdem lässt sich Magnetit (Score 30, 25 %) als Phase feststellen. Anschließend wird wieder die Elementarzelle betrachtet. Dies wird in der Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Zeigt die Theoretische (Referenzcode 01-083-0112) und Festgestellte verfeinerte Einheitszelle von den hergestellten Maghemit. Die Verfeinerung wurde mithilfe des Programmes HighScore Plus durchgeführt.

	Theoretische Elementarzelle	Festgestellte verfeinerte Elementarzelle (Standardabweichung)
a[Å]	8.3474	8.358 (4)
b[Å]	8.3474	8.358 (4)
c[Å]	8.3474	8.358 (4)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
Volumen[Å ³]	581.64	583.87
Chi Square	7.359962 · 10 ⁻⁶	
Synder's FOM	2.3284	

Auch hier lassen sich kleine Abweichungen von der theoretischen Elementarzelle beobachten. Diese resultieren daraus, dass in der Probe noch Magnetit vorhanden ist. Da die Probe nicht im Rahmen des Praktikums hergestellt wurde, lässt sich keine Aussage darüber treffen, wie der Magnetit-Anteil reduziert werden könnte.

3.3 Magnetit-Anteil Bestimmung in einer Maghemit-Probe

Um den Magnetit-Anteil bestimmen zu können, wird zunächst die Elementarzelle bestimmt. Dazu werden in Abbildung 3 zunächst die Reflexe den Referenzreflexen (Referenzcode 01-083-0112) zugeordnet. Anschließend wird die Elementarzelle ermittelt und in Tabelle 3 eingetragen.

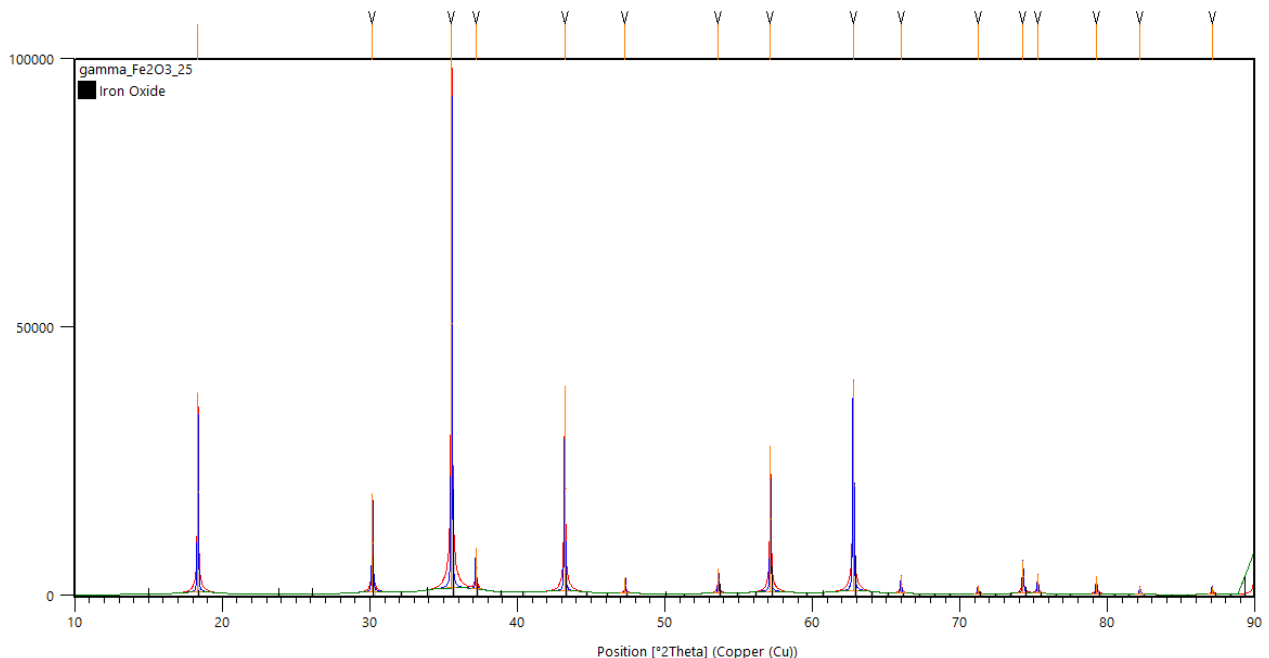


Abbildung 3: Zeigt das XRD vom Maghemit mit Referenzreflexen mit den Referenzcode 01-083-0112

Auch hier ist von *HighScore Plus* Magnetit (Referenzcode 01-074-1909) als Fremdphase identifiziert worden.

Tabelle 3: Zeigt die Theoretische (Referenzcode 01-083-0112) und Festgestellte verfeinerte Einheitszelle von den hergestellten Maghemit. Die Verfeinerung wurde mithilfe des Programmes *HighScore Plus* durchgeführt.

	Theoretische Elementarzelle	Festgestellte verfeinerte Elementarzelle (Standardabweichung)
a[Å]	8.3474	8.368 (3)
b[Å]	8.3474	8.368 (3)
c[Å]	8.3474	8.368 (3)
α[°]	90	90
β[°]	90	90
γ[°]	90	90
Volumen[Å ³]	581.64	585.96
Chi Square	3.408849 · 10 ⁻¹¹	
Synder's FOM	2213.4990	

Der Magnetit-Anteil lässt sich nun anhand der Größe der Elementarzelle bestimmen, denn je größer die Elementarzelle ist, desto höher ist der Magnetit-Gehalt in der Probe. Dies liegt daran, dass vermehrt Eisen(II) in die Kristallstruktur eingebaut wird. Der Zusammenhang ist in Abbildung 4 dargestellt.

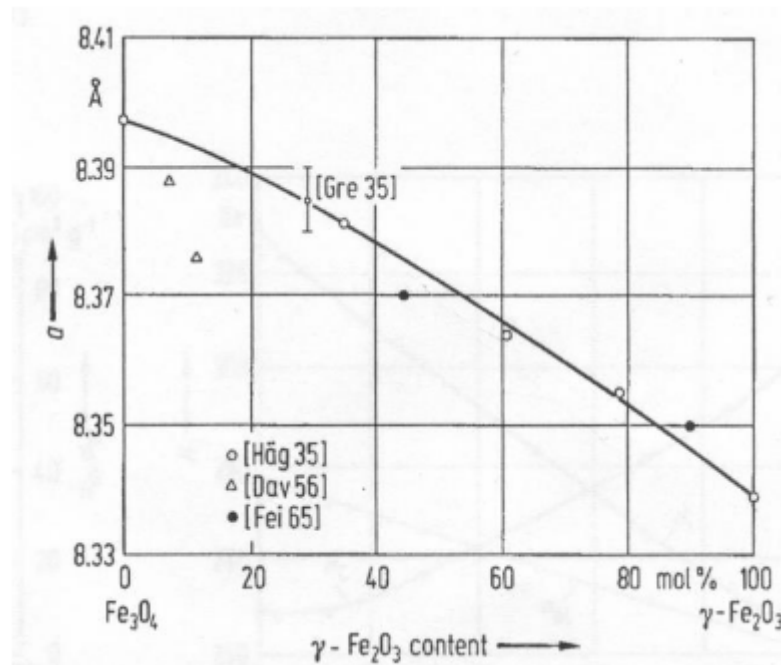


Abbildung 4: Diagramm, dass den Zusammenhang vom Magnetit-Anteil zur Elementarzellengröße zeigt.

Daraus folgt, dass die Maghemit-Probe etwa aus 55 % Maghemit und 45 % Magnetit besteht. Die Probe aus Abschnitt 3.2 setzt sich aus ungefähr 70 % Maghemit und 30 % Magnetit zusammen. Der Anteil von Maghemit lässt sich durch eine vollständigere Oxidation erhöhen. Dies kann durch längeres Tempern erreicht werden, da dadurch mehr Zeit zur vollständigen Oxidation zur Verfügung steht.

3.4 Phasenanalyse von Hämatit

Das XRD von Hämatit ist in Abbildung 5 abgebildet.

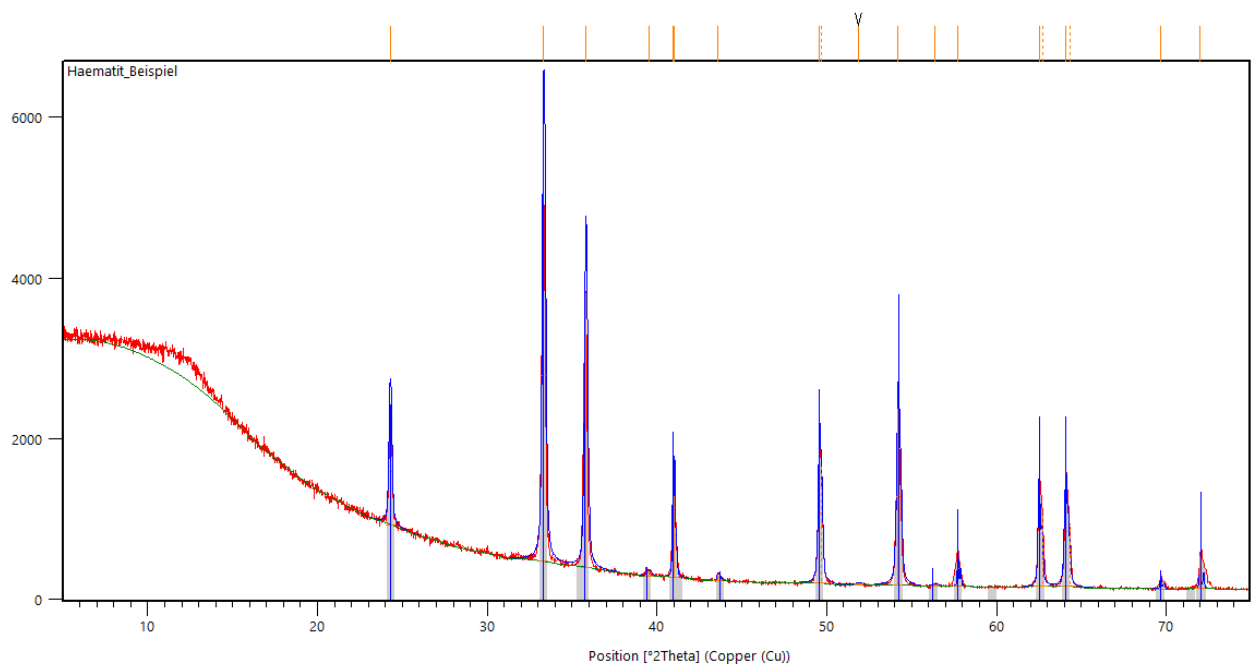


Abbildung 5: Zeigt das XRD von Hämatit mit Referenzreflexen (Referenzcode 00-013-0534)

Im XRD lässt sich als Hauptphase mit 97 % Hämatit (Score 83, Referenzcode 00-013-0534) feststellen. Als Nebenphase wurde mit 3 % Wüstit (Score 17, Referenzcode 01-079-1967) identifiziert. Die genaue Ursache für die Bildung von Wüstit ist nicht bekannt. Anschließend wird erneut die Elementarzelle bestimmt. Diese wird in der Tabelle

Tabelle 4: Zeigt die Theoretische (Referenzcode 00-013-0534) und Festgestellte verfeinerte Einheitszelle von den Hämatit. Die Verfeinerung wurde mithilfe des Programmes HighScore Plus durchgeführt.

	Theoretische Elementarzelle	Festgestellte verfeinerte Elementarzelle (Standardabweichung)
a[Å]	5.4228	5.39 (3)
b[Å]	5.4228	5.39 (3)
c[Å]	5.4228	5.43 (3)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
Volumen[Å ³]	138.10	136.77
Chi Square	$2.231119 \cdot 10^{-4}$	
Synder's FOM	2.3612	

Auch in diesem Fall zeigen die ermittelten Parameter eine gute Übereinstimmung mit der Referenz, wobei die beobachtete Struktur eine leichte Verzerrung aufweist.

3.5 Test des Magnetischen Verhaltens

Um zu testen, ob die hergestellten Eisenoxide von einem Magnetfeld beeinflusst werden, werden sie auf einen Magneten gestellt. Dies ist in Abbildung 6 dargestellt.



Abbildung 6: Zeigt Magnetit (Links), Maghemit (Mitte) und Hämatit (Rechts) auf einem Magneten.

Es ist zu erwarten, dass sowohl Magnetit als auch Maghemit als Ferrimagnete vom Magnetfeld beeinflusst werden. Hämatit hingegen sollte nicht beeinflusst werden, da es sich um einen Antiferromagneten handelt. Diese Erwartung wurde im Versuch bestätigt, siehe Abbildung 6, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Synthese erfolgreich war.

4 Zusatzfragen

4.1 Präzipitationsmethode

Ein Nachteil der Präzipitationsmethode besteht darin, dass die Partikelgröße nur schwer genau kontrolliert werden kann. Dadurch entsteht oft eine breite Größenverteilung der Partikel. Für den Superparamagnetismus ist jedoch eine eng definierte Partikelgröße notwendig, da nur sehr kleine Nanopartikel ($< \text{ca. } 20 \text{ nm}$) dieses Verhalten zeigen. Trotzdem lässt sich die Partikelgröße beeinflussen, indem die Reaktionsbedingungen gezielt gesteuert werden. Eine effektive Maßnahme ist beispielsweise die langsame Zugabe der Reaktanden, um die Nukleation und das Kristallwachstum besser kontrollieren zu können.

4.2 Permanentmagneten

Maghemit eignet sich am besten für Permanentmagneten, weil es ferrimagnetisch ist, eine hohe Koerzitivfeldstärke hat und gegen Oxidation stabil ist. Eine dauerhafte Magnetisierung entsteht, wenn das Material in einem starken Magnetfeld magnetisiert wird und durch Kompaktierung oder Strukturierung so stabil ist, dass sich die magnetischen Momente nicht leicht umdrehen lassen.

4.3 Kristallstrukturen

Magnetit besitzt eine inverse Spinellstruktur, in der Fe^{3+} -Ionen sowohl die Oktaeder- als auch Tetraederpositionen besetzen, während Fe^{2+} -Ionen ausschließlich in den Oktaederpositionen vorliegen. Maghemit besitzt eine ähnliche kubische Struktur wie Magnetit, enthält jedoch ausschließlich Fe^{3+} -Ionen, dies führt zu strukturellen Leerstellen zur Ladungsausgleichung, welches zu einer verzerrten Struktur führt.

Hämatit kristallisiert in einer rhomboedrischen Struktur. Die Sauerstoffanionen bilden eine hexagonal dichteste Packung, in der zwei Drittel der Oktaederlücken mit Fe^{3+} -Ionen besetzt sind.

5 Zusammenfassung

Im Versuch konnten erfolgreich Magnetit, Maghemit und Hämatit synthetisiert werden. Da jedoch keine eigenen Pulverdiffraktogramme aufgenommen werden konnten, wurde auf Beispielmessungen zurückgegriffen.

Bei der Auswertung stellte sich heraus, dass in den Proben von Magnetit und Maghemit jeweils Anteile der jeweils anderen Phase vorhanden sind. In der Hämatit-Probe wurde Wüstit als Fremdphase identifiziert.

In den ausgewerteten Pulverdiffraktogrammen von Maghemit konnte ein Anteil an Magnetit nachgewiesen werden. Die quantitative Phasenanalyse ergab, dass in einer Probe 55 % Maghemit und in der anderen 70 % Maghemit enthalten waren. Der Rest entfiel jeweils auf Magnetit als Nebenphase.

6 Literaturverzeichnis

Literatur

- (1) Breu, J.; Senker, J., *Praktikum Präparative Anorganische Chemie*, 2025, S. 64–68.