

Darstellungsvorschrift für das anorganisch-chemische
Fortgeschrittenenpraktikum

(Diplomstudiengang Chemie)

Ausgegeben seit 2006

Synthese von nanokristallinen 3d-Übergangsmetall- Mischoxiden und Oxiden

Marek Petrik

Philipps-Universität

Fachbereich Chemie

AG Harbrecht

Marburg

2009

Synthese von nanokristallinen 3d-Übergangsmetall-Mischoxiden und Oxiden

Um den kollektiven Magnetismus von paramagnetischen Übergangsmetallionen als Funktion des Verdünnungsgrades in einer oxidischen Matrix studieren zu können, werden Mischoxide mit dem „nicht-magnetischen“ (d.h. diamagnetischen) Zinkoxid dargestellt. Als paramagnetische zweiwertige Ionen kommen u.a. Nickel oder Cobalt in Frage. Die Oxide sollen nanokristallin (Engl.: *nc*) anfallen, damit sie, falls gewünscht, leicht bei hoher Temperatur gesintert werden können. Ausserdem zeigen nanokristalline Oxide gegenüber dem Bulk-Material häufig interessante magnetische Anomalien.

Weiterhin können ausgewählte Übergangsmetalloxide (vor allem Mn_3O_4 , aber auch Co_3O_4 , ZnO oder NiO) in nanokristalliner Form rein (unverdünnt) dargestellt werden.

Die Oxide oder Mischoxide werden aus organischen Precursoren durch oxidative Pyrolyse an Luft dargestellt. Im folgenden benutzen wir als Precursoren die Übergangsmetall-Salze der Nicotinsäure, weil diese sehr leicht Mischkristalle bilden. Die Kristallstruktur der Nicotinate besteht aus Schichten von Nicotinat-Anionen und H_2O -Molekülen, welche durch Wasserstoff-Brückenbindungen zusammengehalten werden.^[1] Die Metall-Kationen haben fast keinen Einfluss auf die Kristallstruktur und können daher in praktisch jedem Mengenverhältnis in das Kristallgitter eingebaut werden. Bei der thermischen Entwässerung entstehen wasserfreie, (semi-)kristalline bis röntgenamorphe Nicotinate, in welchen die unterschiedlichen Metallionen weiterhin statistisch verteilt sind. Die nachfolgende oxidative thermische Zersetzung bei 250-450 °C führt daher zu homogenen Mischoxiden. Aufgrund der relativ niedrigen Zersetzungstemperaturen fallen die Oxide bevorzugt nanokristallin an.

Darstellung der 3d-Übergangsmetall-Nicotinate^[1]

Schwermetallnicotinate werden durch Ausfällen aus einer entsprechenden Schwermetallacetatlösung mit einer Lösung von Natriumnicotinat dargestellt (vgl. die nachfolgende ausführliche Synthesevorschrift). Die Fällung erfolgt im annähernd neutralen Bereich (pH 6 – 8). Unter sauren Bedingungen bildet sich Nicotinsäure, deren Löslichkeit deutlich geringer ist. Im basischen Milieu besteht die Gefahr, dass Hydroxide oder basische Salze gefällt oder mitgefällt werden. Die Fällung wird daher bei pH 6 durchgeführt.

Nicotinsäure und die gleiche Molmenge Natriumhydrogencarbonat werden vorgelegt und in Wasser gelöst. Die Mischung löst sich unter starkem Aufschäumen; das Gefäß ist entsprechend groß zu wählen. In einem zweiten Gefäß werden 0,43 Äquivalente Schwermetallacetat in wenig Wasser gelöst. Die Schwermetalllösung wird in die Nicotinatlösung gegeben und mit etwas Wasser nachgespült. Die entstehende Suspension wird über Nacht bei Raumtemperatur (bei Mangan besser in Eis) stehen gelassen. Das ausgefallene Schwermetallnicotinat wird abgenutscht und je zweimal mit kaltem, destilliertem Wasser und kaltem Ethanol gewaschen. Das erhaltene Produkt wird getrocknet.

Man erhält das Schwermetallnicotinat Tetrahydrat $\text{M}(\text{C}_5\text{NH}_4\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (bei Mangan das Dihydrat).

Ausführliche Synthesevorschrift für Übergangsmetallnicotinate (nach S. Bister):

Es sollen die Metalle Zink, Nickel, Mangan oder Cobalt (gegebenenfalls als binäre Mischung) verwendet werden. Die Ansatzgrösse beträgt 3,4 mmol des Metalls.

Nicotinsäure (0,9626 g; 7,8 mmol) und Natriumhydrogencarbonat (0,6553 g; 7,8 mmol) werden in einem 250 ml - Becherglas vorgelegt und in 50 ml (bei Mangan 25 ml) destilliertem Wasser gelöst. Das Gemisch schäumt beim Lösen stark auf. Kohlendioxid entweicht und Natriumnicotinat wird gebildet. Man erhält eine schwach saure Lösung von pH 6. In einem 100 ml - Becherglas wird das Schwermetallacetat oder ein Gemisch der Schwermetallacetate (insgesamt 3,4 mmol) in 25 ml (bei Mangan 15 ml) destilliertem Wasser gelöst. Die Schwermetalllösung wird zur Nicotinatlösung gegeben und das Becherglas mit 25 ml (bei Mangan 10 ml) destilliertem Wasser nachgespült. Es liegen also insgesamt 100 ml Lösung vor (bei Mangan 50 ml).

Die Fällung beginnt abhängig vom Schwermetall nach wenigen Sekunden bis wenigen Minuten (bei Mangan nach längerer Zeit). Zinknicotinat oder Nicotinate mit hohem Zinkanteil fallen schneller aus als Nickel- oder Cobaltnicotinat bzw. Nicotinate mit hohem Nickel- oder Cobaltanteil. Bei Zink fällt aus der klaren, farblosen Lösung ein weißer, flockiger Niederschlag aus. Bei Nickel ist noch vor der ersten Trübung während der Zugabe eine sofortige Farbänderung von grün zu hellblau zu beobachten. Anschließend fällt mit Verzögerung ein feiner, kristalliner, hellblauer Niederschlag aus. Dies spricht für eine sofortige Umkomplexierung vom grünen Aquakomplex zum blauen Nicotinatkomplex. Beim Cobalt hingegen tritt keine Farbänderung auf, die rote bis rosa Farbe bleibt bestehen. Es fällt ein feiner, kristalliner, hellrosa Niederschlag aus. Die Farbintensität des Niederschlags korreliert mit dem Nickel- bzw. Cobaltgehalt.

Die Erscheinungsform des Niederschlags kann durch Rühren der Lösung nach der Zugabe beeinflusst werden. Wird gerührt, tritt die Trübung der Lösung schneller, d.h. während des Rührens, auf. Der auftretende Niederschlag ist fein und es ist keine Kristallstruktur erkennbar. Es bildet sich schnell eine Vielzahl von Kristallisationskeimen. Wird hingegen auf das Rühren verzichtet, tritt die Trübung später auf. Es bildet sich ein grobkristallines Produkt; die Kristallstruktur ist klar erkennbar. Es bilden sich kleine Nadeln von etwa 2 mm Länge, die Büschel bilden. Der Bodensatz bildet stabilere Platten und kann schlechter aufgewirbelt werden. Hinsichtlich der Aufarbeitung ist keine der Varianten zu bevorzugen. Auch in der Pyrolyse konnten keine Unterschiede festgestellt werden, außer dass die makroskopische Morphologie erhalten bleibt. Nach etwa einer Stunde hat sich der Niederschlag vollständig abgesetzt und es ist keine weitere optische Veränderung sichtbar. Zur Sicherheit wird der Ansatz über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. (Beim Mangannicotinat wird der Ansatz zum Auskristallisieren über Nacht in Eis gestellt.)

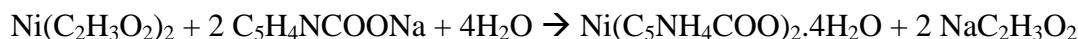
Das ausgefallene Schwermetallnicotinat wird abgenutscht und zweimal mit jeweils 10 ml eisgekühltem Wasser und zweimal mit jeweils 10 ml eisgekühltem Ethanol gewaschen. Beide Waschgänge dienen der Aufreinigung, mit Wasser soll primär das gebildete Natriumacetat abgetrennt werden, während Ethanol Nicotinsäure besser löst. Das erhaltene Produkt wird über Calciumchlorid im Exicator im Membranpumpenvakuum mindestens einen Tag getrocknet.

Man erhält das Schwermetallnicotinat Tetrahydrat $M(C_5NH_4COO)_2 \cdot 4H_2O$ (beim Mangan das Dihydrat) mit Ausbeuten von etwa 90 % d. Th.

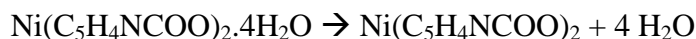
Von dem Nicotinat Tetrahydrat kann anschließend ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen werden (beginnend bei $2\theta = 3^\circ$ und bis etwa $2\theta = 60^\circ$) und mit den Strukturdaten aus der „Cambridge-Datenbank“ (am FB Chemie *on-line* zugänglich oder kommerziell erhältlich, siehe <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/>) verglichen werden.

Die Reaktionsschritte am Beispiel von nanokristallinem Nickeloxid:

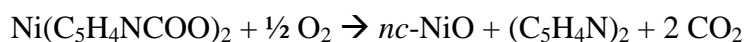
Nickelnicotinat Tetrahydrat $Ni(C_5H_4NCOO)_2 \cdot 4H_2O$ wird, wie oben beschrieben, aus Nickelacetat Tetrahydrat $Ni(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$ und Natriumnicotinat NaC_5H_4NCOO dargestellt:



Das Nickelnicotinat kann leicht entwässert werden. Bei 220 °C ist die Entwässerung innerhalb von etwa 15 min abgeschlossen. Das entwässerte Nicotinat ist semikristallin oder röntgenamorph:



Die oxidative thermische Zersetzung des entwässerten Nickelnicotinats an Luft bei 250°C oder höher liefert nanokristallines Nickel-(II)-Oxid *nc*-NiO, etwa nach folgender Gleichung:



Arbeitsvorschrift: Entwässerung und Pyrolyse der Nicotinate

Die Entwässerung und Pyrolyse werden in einem offenen Reagenzglas an Luft durchgeführt. Die Reagenzgläser werden in Aluminiumblöcken mit passenden Bohrungen erhitzt. Dazu werden bis 320°C Magnetrührer mit Heizplatten eingesetzt und oberhalb von 320°C Simon–Müller–Öfen. In beiden Fällen werden Abschirmungen aus Aluminiumfolie verwendet, um den Wärmeabfluss durch Luftströmung zu minimieren.

Ungefähr 1 g des Nicotinales oder Mischnicotinales wird in ein trockenes Reagenzglas genau eingewogen. Die Entwässerung ist bei ca. 220°C in etwa 15 Minuten beendet, was durch Wiegen kontrolliert wird. Nach weiteren 15 Minuten bei ca. 220°C sollte die Probe gewichtskonstant sein.

Ungefähr 5-10 mg des entwässerten Salzes können für die Röntgen-Pulverdiffraktometrie zurückbehalten werden (Reagenzglas vorher und nachher genau wiegen!).

Der Verlauf der Pyrolyse wird durch Wiegen in definierten Zeitabständen quantitativ verfolgt (Chronogravimetrie). Zu Beginn sollte man nach 15-30 Minuten das erste mal wiegen. Später können die Zeitabstände grösser gewählt werden, falls die Pyrolyse bei der gewählten Temperatur nicht sehr schnell fortschreitet. Bei jedem Wiegen wird die Probe durch Klopfen oder Schwenken homogenisiert.

Die Pyrolyse kann über Nacht unterbrochen werden (Reagenzglas mit Al-Folie verschlossen bei Seite legen) oder eventuell - bei langsamem Reaktionsfortgang - auch bis zum darauf folgenden Tag fortgesetzt werden.

Am Ende der Pyrolyse tritt recht genau (+/- 0,5% der Einwaage) Gewichtskonstanz ein. Man vergleiche das Gewicht mit dem theoretischen Wert, bezogen auf das eingesetzte kristallwasserhaltige Nicotinat (welche Reinheit hat hiernach das erhaltene Oxid bzw. Mischoxid?).

Von den Oxiden oder Mischoxiden werden Röntgen-Pulverdiffraktogramme angefertigt, möglichst mit langer Integrationszeit, um die Produkte auf Phasenreinheit zu prüfen.

Aus der Reflexverbreiterung von mindestens drei Reflexen wird die mittlere Kristallitgrösse nach der Scherrer-Gleichung bestimmt (bei Kristallitdurchmessern von mehr als ca. 10 nm muss die Geräteoptik in einer Korrektur berücksichtigt werden, gemäß Literaturhinweis vom AK Harbrecht).

Aus der Lage der Reflexe (Rietveld-Anpassung) werden die Gitterkonstanten ermittelt und mit Literaturangaben verglichen. Welche Rolle spielt die mittlere Kristallitgrösse? Welchen Einfluss haben bei Mischoxiden die Ionenradien?

An besonders interessanten Proben (z.B. phasenreinem $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ mit x grösser als 0,2, d.h. mit einer Néel-Temperatur unterhalb $350\text{K}^{[2]}$) können SQUID-Messungen durchgeführt werden.

Das Cobalt-dotierte Zinkoxid $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}^{[3]}$ und das Ni-dotierte Zinkoxid $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}^{[4]}$ können UV-VIS-spektroskopisch charakterisiert werden.

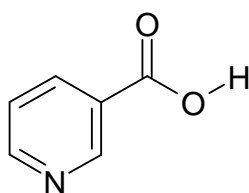
Anhang: Eigenschaften von Nicotinsäure (von S. Bister)

Nicotinsäure

Pyridin-3-carbonsäure

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$

$M = 123,1105 \text{ g/mol}$



Nicotinsäure

Nicotinsäure bildet farblose Kristalle. Sie ist in kaltem Wasser wenig, in heißem Wasser und Ethanol leicht löslich. Die Dichte beträgt $1,473 \text{ g/ml}$. Der Schmelzbereich liegt bei $236\text{--}237^\circ\text{C}$. Nicotinsäure sublimiert unzersetzt. Der pK_S -Wert liegt bei 4,85. Nicotinsäure gehört zum Vitamin B-Komplex. Nicotinsäureamid wird auch als Vitamin B3 bezeichnet.

Literatur

- [1] F. A. Cotton et al., *Z. anorg. allg. Chem.*, **1991**, 598/599, 53-70.
- [2] D. Rodic et al., *Phys. Stat. Sol. (b)*, **2000**, 218, 527-536.
- [3] P. V. Radovanovic et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 15192-15193.
- [4] D. Reinen, *Ber. d. Bunsenges.*, **1965**, 69, 82-87.

Auswahl der möglichen Präparate:

1. *nc*- Mn_3O_4 .

Pyrolyse bei $350\text{--}370^\circ\text{C}$. Dauer bei 370°C ca. 12 Stunden. Charakterisierung: Röntgenpulverdiffraktometrie, SQUID-Magnetometrie (ferrimagnetische Ordnung unterhalb 40 bis 50 K sehr schön zu beobachten).

2.a) *nc*- $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ("Rinmans Grün"; $x=0,01\text{--}0,15$ entsprechend 1-15 mol% Co^{2+});

2.b) *nc*- ZnO (undotiert).

Pyrolyse bei $350\text{--}370^\circ\text{C}$. Charakterisierung: Röntgenpulverdiffraktometrie, bei Co-Dotierung außerdem UV-VIS-Spektroskopie und SQUID-Magnetometrie.

3. *nc*- Co_3O_4 .

Pyrolyse bei $350\text{--}370^\circ\text{C}$. Charakterisierung: Röntgenpulverdiffraktometrie, SQUID-Magnetometrie.

4. *nc*- NiO .

Pyrolyse bei $250\text{--}260^\circ\text{C}$. Reagenzglas im Al-Block horizontal, Probe in dünner Schicht ausgebreitet. Dauer ca. 5-7 Tage. Nach Gewichtskonstanz besonders kleine Nanopartikel (ca. 2,5 nm). Bei 250°C schnelles Wachstum. Charakterisierung: Röntgenpulverdiffraktometrie, SQUID-Magnetometrie (Superparamagnetismus).