

Festkörper Präparat - Cobalteisenstein

Protokoll zum Versuch des AC2 Praktikums von
Vincent Kümmerle & Elvis Gnaglo

Universität Stuttgart

Verfasser: Vincent Kümmerle, 3712667
st187541@stud.uni-stuttgart.de

Elvis Gnaglo, 3710504
st189318@stud.uni-stuttgart.de

Gruppennummer: A05

Versuchszeitraum: 20.10.-28.10.2025

Betreuer: Benjamin Knies

Abgabenummer: 1. Abgabe

Stuttgart, den 31. Oktober 2025

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Struktur	1
3	Charakterisierungsmethoden	3
3.1	Erzeugung von Röntgenstrahlung	3
3.2	Röntgenbeugung	4
4	Durchführung	5
5	Ergebnisse	6
6	Zusammenfassung	7
7	Literatur	8

1 Einleitung

Cobalteisenstein weckte bereits in den frühen 1930er Jahren in Japan großes Interesse. Besonders fiel es durch seinen hohen elektrischen Widerstand, die hohe Remanenz und Koerzitivkraft auf, bevor es als nichtleitender Permanentmagnet ab Anfang 1950 durch das günstiger herzustellende Bariumferrit abgelöst wurde. [1]. Heutzutage finden Cobaltferritnanopartikel Verwendung für Magnetspeichersysteme mit hoher Kapazität und als Katalysator für die Oxidation von Alkenen. [2],[3]

Das Ziel des Versuchs war die Synthese und Charakterisierung der Struktur von CoFe_2O_4 mit Röntgen-Pulverdiffraktometrie.

2 Struktur

Cobalteisenstein kristallisiert in der Spinellstruktur. [2] Im Zuge der Strukturbeschreibung stellt sich die Frage nach der Kationenverteilung. Dazu wird die Ligandenfeldaufspaltungsstabilisierungsenergie (LSFE) im inversen Spinell mit Co^{2+} in den Oktaederlücken im Vergleich zum normalen Spinell mit Co^{2+} in den Tetraederlücken berechnet. Da die LSFE im inversen Spinell höher ist, ergibt sich für den inversen Spinell eine günstigere Stabilisierung. Die in Abbildung 1 dargestellte Elementarzelle des Cobalteisensteins besteht aus einer kubisch-dichtesten Kugelpackung der O^{2-} -Anionen, wobei $\frac{1}{8}$ der Tetraederlücken mit Fe^{3+} , $\frac{1}{4}$ der Oktaederlücken mit Fe^{3+} und $\frac{1}{4}$ der Oktaederlücken mit Co^{2+} besetzt sind.

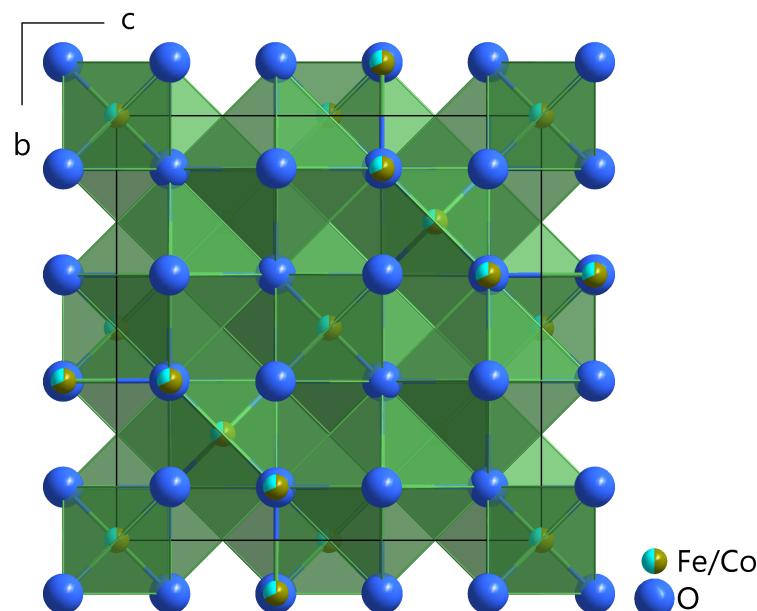


Abb. 1: Elementarzelle des CoFe_2O_4 . [2]

Tatsächlich sind die Kationen jedoch zufällig auf die Tetraeder- und Oktaederlücken verteilt [2]. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass Co^{2+} einen kleineren Ionenradius als Fe^{3+} aufweist und somit auch die Tetraederlücken besetzt, da diese eine geringere Bindungslänge zwischen Zentralkation und den O^{2-} -Anionen als die Oktaederlücken aufweist. Dies ist im Strukturausschnitt in Abbildung 2 aufgezeigt, in dem vier Anionen tetraedrisch um ein Metallkation angeordnet sind, wohingegen es in der Oktaederlücke in Abbildung 3 sechs Anionen sind.

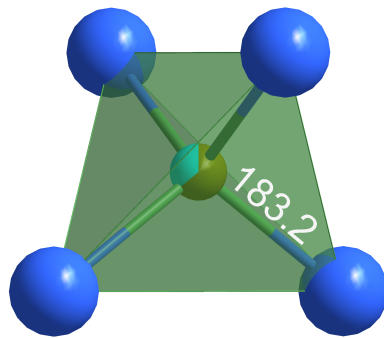


Abb. 2: Tetraederlücken in CoFe_2O_4 . [2]

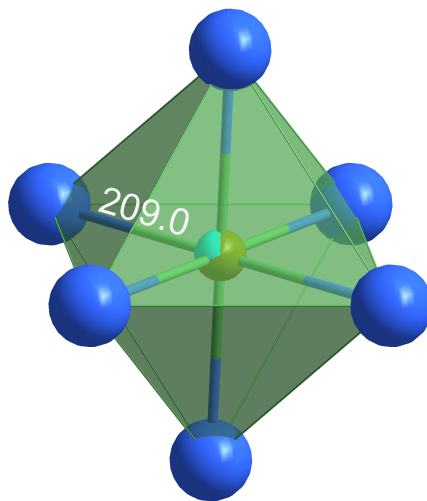


Abb. 3: Oktaederlücken in CoFe_2O_4 . [2]

Die magnetischen Eigenschaften von Cobalteisenstein sind auf die Kopplung der magnetischen Momente der ungepaarten d-Elektronen der Metallionen in der inversen Spinellstruktur zurückzuführen. [4] Die indirekten Superaustausch-Wechselwirkungen über die Oxidationen führt dazu, dass sich die Spins der Metallionen in den Tetraeder- und Oktaederlücken antiparallel zueinander ausrichten, wobei sehr viele dieser Gitterlücken eine magnetische Domäne bilden.

Wenn ein äußeres Magnetfeld angelegt wird, steigt die Anzahl der Domänen mit Magnetisierung in Feldrichtung, während die Anzahl der Domänen mit der entgegengesetzten Ausrichtung sinkt. Diese Eigenschaft verschieden großer magnetischer Momente ist charakteristisch für ferrimagnetische Substanzen, da sich so die magnetischen Momente auch bei tiefen Temperaturen nicht kompensieren. Dadurch verhält sich Cobalteinstein im Magnetfeld wie ein Ferromagnet, obwohl die mikroskopische Ordnung antiparallel ist. [4]

3 Charakterisierungsmethoden

3.1 Erzeugung von Röntgenstrahlung

Die hergestellte Verbindung wird mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie charakterisiert. Dabei zeigt Abbildung 4, wie Elektronen über eine Heizspannung aus einer Wolframkathode in das Vakuum der Röntgenröhre geleitet und über die dort angelegte Spannung zur Kupferanode beschleunigt werden. An der Anode können die freien Elektronen auf Elektronen in den inneren Schalen treffen und diese “herausschlagen“. [5]

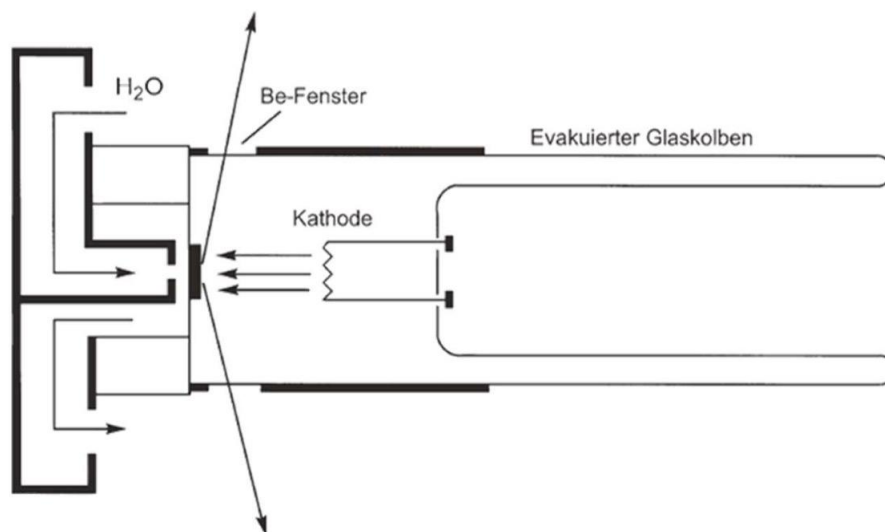


Abb. 4: Aufbau der Röntgenröhre mit Wasserkühlung, W-Kathode, Cu-Anode und Be-Fenster. [5]

Der dadurch erzeugte Elektronenmangel in der Schale wird durch ein Elektron aus einer höheren Schale ausgeglichen, wobei dieses beim Wechseln der Schalen Energie in Form von charakteristischer Röntgenstrahlung freisetzt. Einige Elektronen dringen stattdessen bis zum Atomkern vor. Dort werden sie durch Wechselwirkungen mit dem Kern unter Abgabe von Röntgenstrahlung als Bremsstrahlung mit vielen verschiedenen Wellenlängen abgelenkt. Beide Arten von Strahlung treten durch ein Berylliumfenster aus der andernfalls abgeschirmten Apparatur aus.

Da diese Strahlung somit für eine Analyse nicht präzise genug ist, wird die austretende Strahlung durch einen Monochromator wie Ni-Folie und einen Kollimator geleitet, wodurch nur die Strahlung der charakteristischen Wellenlänge des Übergangs auf die Probe trifft. Durch Ablenkung der Röntgenstrahlung am Kristallgitter der Probe können Beugungsreflexe detektiert werden, die durch ihre Intensität und räumliche Anordnung auf die Geometrie des Kristallgitters schließen lassen.

3.2 Röntgenbeugung

Diese Analysemethode verwendet spezifisch Röntgenstrahlung, da sich die Wellenlänge der Strahlung in der gleichen Größenordnung wie die Gitterkonstante befindet. [5] Dadurch lässt sich auch erklären, wie die Strahlung am Kristallgitter der Verbindung gebeugt werden kann. Es ist essenziell, dass die Wellenlänge nicht zu klein ist, um ungehindert durch das Gitter zu kommen, da so keine Beobachtungen möglich wären. Allerdings darf die Wellenlänge aber auch nicht zu groß sein, da die Reflexe so verbreitert und damit unscharf werden würden.

Wird ein Kristallgitter mit monochromatischem Licht bestrahlt, so tritt bei positiver Überlagerung der kugelförmigen Streuwellen konstruktive Interferenz auf, wenn der Gangunterschied Δ zwischen benachbarten Wellen ein Vielfaches von λ beträgt. [5] Deswegen lassen sich nur an diesen "erlaubten" Stellen, an denen die Interferenzbedingung für alle Gitterpunkte gilt, im Raum scharfe Reflexe beobachten.

Die durch drei Punkte des Translationsgitters festgelegten Ebenen, an denen die Reflexion stattfindet, werden Netzebenen genannt. Zur Charakterisierung von Netzebenen werden die Miller-Indices hkl genutzt. Sie geben die Kehrwerte der Achsenabschnitte $\frac{1}{h}$, $\frac{1}{k}$ und $\frac{1}{l}$ von der Ebene, die dem Nullpunkt am nächsten liegt, mit der a-, b- und c-Achse der Elementarzelle an. Dabei geht die Ebene nicht durch den Nullpunkt hindurch und die Indices der Flächen (hkl) sind ganze Zahlen, die angeben, wie oft eine Achse durch eine Netzebenenschar untergliedert wird. Für die davon ausgehenden Reflexe werden die Miller-Indices ohne Klammern verwendet.

Aus der Spiegelbedingung für eine Netzebene bei konstruktiver Interferenz geht hervor, dass beim Strahlengang (siehe Abbildung 5) der Einfallswinkel θ gleich dem Ausfallswinkel sein und zusätzlich einen speziellen Wert aufweisen muss, bei dem alle Streuwellen im ganzen Translationsgitter in Phase sind. Dieser Winkel lässt sich aus dem Gangunterschied $2 \cdot d \cdot \sin \theta$ einer Welle, die an der nächst tiefer im Gitter liegenden Ebene reflektiert wird, mit der Bragg-Gleichung (siehe Gleichung 1) bestimmen.

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (1)$$

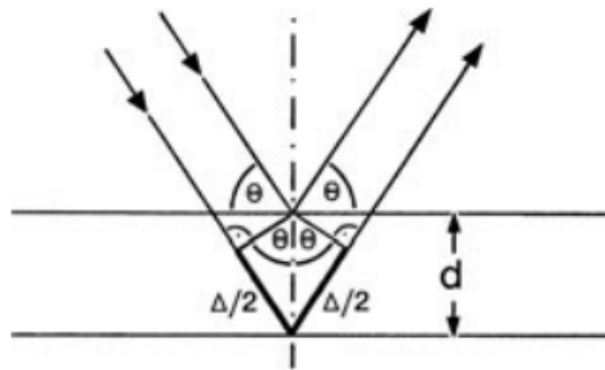


Abb. 5: Strahlengang des gebeugten Strahls nach Auftreffen auf das Gitter. [5]

Somit muss der Gangunterschied mit dem Netzebenenabstand d einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge λ entsprechen, damit die betrachteten Einfallswinkel θ erlaubt sind. Damit sind die möglichen Winkel für verschiedene Beugungsordnungen n festgelegt.

4 Durchführung

Es wurden 85 mg Co_3O_4 (0,352 mmol; 1 Äq.) und 170 mg Fe_2O_3 (1,066 mmol; 3 Äq.) abgewogen und im Mörser zu einem feinen Pulver zerkleinert. Anschließend wurde das Gemisch in einen Porzellantiegel überführt und für 48 Stunden bei 800°C im Ofen erhitzt.

Nach Abkühlen an der Luft wurde ein dunkelgraues Pulver erhalten. Dieses wurde anschließend erneut mit dem Mörser zu einem feinen Pulver gemahlen und auf den Probenträger des Pulverdiffraktometers getragen. Der Probenträger wurde danach in das Pulverdiffraktometer gespannt und die Probe wurde für 20 Minuten durch kontinuierliche Drehung und Bestrahlung mit Cu-K_α -Strahlung analysiert.

5 Ergebnisse

Die Abbildung 6 zeigt das gemessene Diffraktogramm der hergestellten Verbindung und die aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramme von Cobalteisenstein und Eisen(III)oxid, wobei die relative Intensität gegen den Beugungswinkel θ aufgetragen wurde.

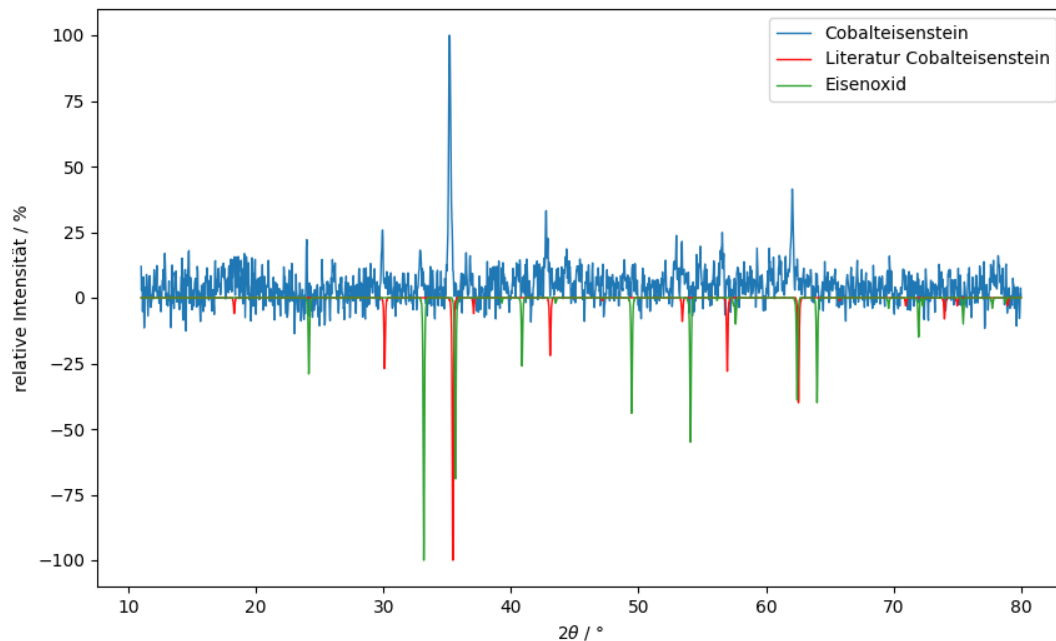


Abb. 6: Diffraktogramm des hergestellten CoFe_2O_4 (Blau) im Vergleich mit den aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von CoFe_2O_4 (Rot) und Fe_2O_3 (Grün). [2],[6]

Das Diffraktogramm zeigt, dass die Intensitätsmaxima der hergestellten Verbindung im Großteil mit denen der Simulation von Cobalteisenstein übereinstimmt. Dadurch wurde bewiesen, dass Cobalteisenstein hergestellt wurde. Es sind allerdings noch weitere Intensitätsmaxima beobachtbar, die mit denen aus der Simulation von Eisen(III)oxid übereinstimmen. Dies macht erkenntlich, dass Spuren von Eisen(III)oxid vorhanden sind. Diese lassen sich durch den Überschuss an Eisen(III)oxid, der für die Synthese verwendet wurde, erklären, da durch die langsame Diffusion der Teilchen im Festkörper ein Überschuss benötigt wird, um sicherzustellen, dass ein Reaktionspartner vollständig umgesetzt wird.

6 Zusammenfassung

Es wurde CoFe_2O_4 bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ in einer Festkörpersynthese aus Co_3O_4 (85 mg; 0,352 mmol) und Fe_2O_3 (170 mg; 1,066 mmol) hergestellt. Nach der Synthese konnte die Verbindung über Pulverdiffraktometrie mit Röntgenstrahlung erfolgreich als CoFe_2O_4 mit Spuren von Fe_2O_3 identifiziert werden.

7 Literatur

- [1] T. Warner, *Synthesis, Properties and Mineralogy of Important Inorganic Materials*, John Wiley & Sons, **2011**, S. 109.
- [2] G. D. Rieck, J. J. M. Thijssen, *Acta Cryst.* B24, Technological University Eindhoven, **1968**, S. 982–983.
- [3] M. Kooti, M. Afshari, *Scientia Iranica* **2012**, 19, 1991–1995.
- [4] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [5] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 8. Auflage, B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, **2015**, S. 14, 22–25.
- [6] E. N. Maslen, V. A. Streltsov, N. R. Streltsova, *Synchrotron X-ray Study of the Electron Density in α -Fe₂O₃*, *Acta Cryst.*, B50, **1994**, S. 435–441.