



Fachbereich Chemieingenieurwesen
Labor für Anorganische Chemie
und Angewandte Materialwissenschaft

Versuch V1
(Version 04/2023)

**Synthese und Charakterisierung
des Gelbpigments BiVO_4**

und

des Blaupigments CoAl_2O_4

Synthese und Charakterisierung des Gelbpigments BiVO_4

Die Studierenden haben sich selbstständig vor Versuchsbeginn über die Gefahren und zu treffende Vorsichtsmaßnahmen beim Umgang mit den verwendeten Chemikalien und Geräten zu informieren!

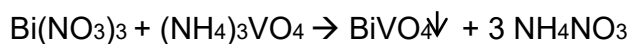
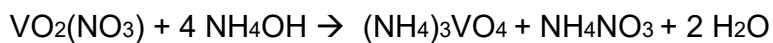
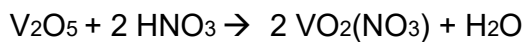
Chemikalien

HNO_3	$M = 63.014 \text{ g/mol}$
NH_4OH	$M = 35.046 \text{ g/mol}$
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$M = 485.077 \text{ g/mol}$
V_2O_5	$M = 181.882 \text{ g/mol}$

Geräte

100 ml Becherglas
Uhrglas
250 ml Rundkolben mit Schliff
Rückflusskühler
Magnetrührfisch
Muffelofen
Magnetrührer
Ölbad
Messzylinder
Porzellanfildertiegel
Saugflasche
Vakuumpumpe
100 ml Messkolben
Einmalpipette

Reaktionsgleichungen



Präparation

1. Tag

3,12 mmol Vanadiumpentoxid werden in ca. 50 ml einer frisch angesetzten Salpetersäure $c(\text{HNO}_3) = 1,5 \text{ mol/l}$ gegeben und über Nacht auf dem Magnetrührer mit Uhrglas gerührt.

2. Tag

Die Lösung wird unter zu Hilfenahme eines pH-Messgerätes mit Ammoniak auf pH 10 eingestellt. 6,17 mmol Bismutnitrat werden in ca. 50 ml der selbst angesetzten Salpetersäure $c(\text{HNO}_3) = 1,5 \text{ mol/l}$ im 250 ml Rundkolben gelöst. Nun wird die Vanadiumlösung mit der Einmalpipette langsam portionsweise zur Bismutnitratlösung gegeben. Anschließend wird der pH-Wert mit Salpetersäure bzw. Ammoniak auf pH 6.5-7.0 (pH-Meter) eingestellt. Die erhaltene Lösung wird zur Agglomeratbildung zwei Stunden am Rückfluss auf 95 °C erhitzt. Das erhaltene Präparat wird durch den Porzellanfiltertiegel abgenutscht, im Trockenschrank getrocknet und anschließend im Muffelofen bei 500°C für 3 h kalziniert.

Charakterisierung

1. Von dem Präparat wird ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufgenommen und der Kristallstrukturtyp unter zu Hilfenahme der Referenzdiffraktogramme bestimmt.

2. Außerdem wird ein Reflexionsspektrum aufgenommen.

Bedeutung von Bismutvanadat

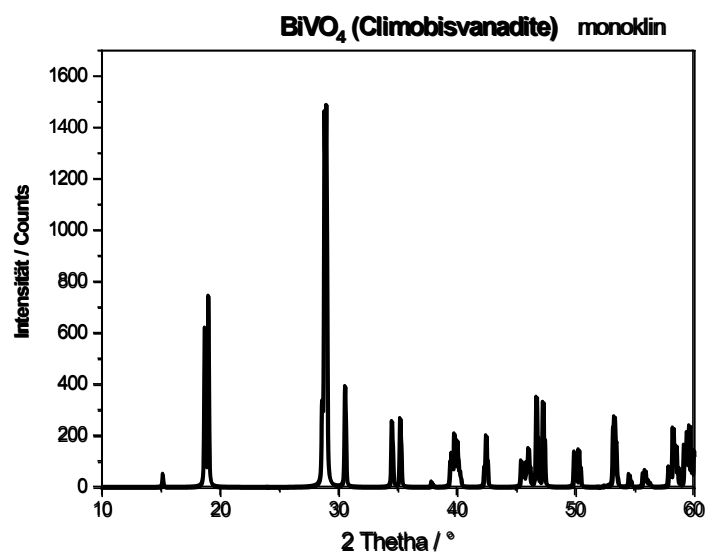
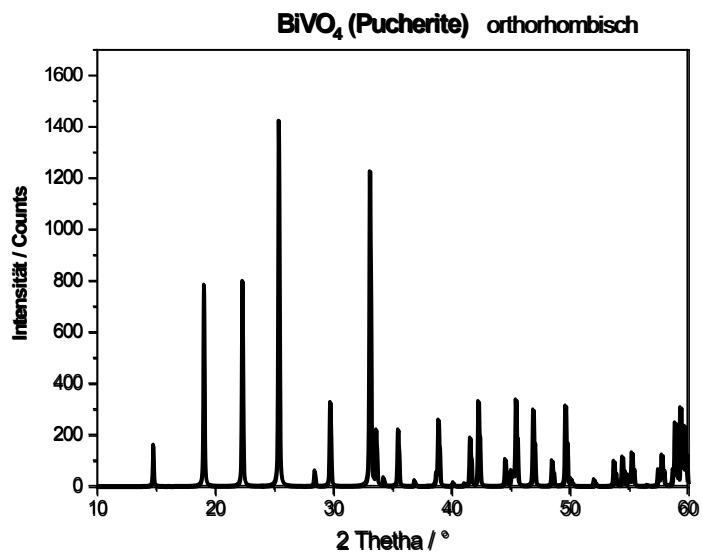
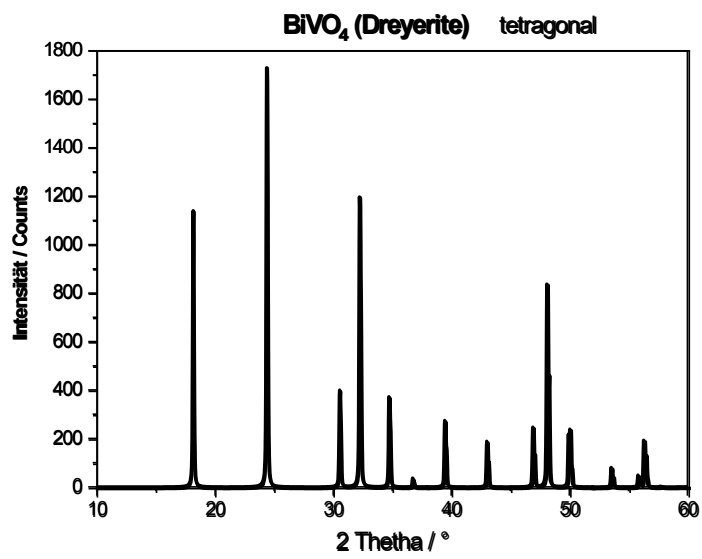
Bismutvanadat wird in der Industrie als Ersatz für giftige Cadmium-haltige Pigmente verwendet. Anbieter von Farbpigmenten haben daher heutzutage auch Bismutvanadat im Angebot, welches ggf. bei der abschließenden Agglomeratbildung mit Silikaten oder Phosphaten oberflächlich beschichtet wird. Dies kann aus der Lösung heraus erfolgen.

Durch Verwendung geringer Abweichungen bei der Stöchiometrie der Edukte ist es auch möglich, den Farbton zu beeinflussen. Darüber hinaus kann mit anderen Dotierungen gearbeitet werden. Außerdem hat noch die Korngröße einen Einfluss auf die Farbe des Produktes.

Literatur

- [1] Untersuchungen zur Photochromie von Bismutvanadat-Pigmenten, Dissertation Andreas Tuecks, 2004, Universität des Saarlandes
- [2] Römpp Chemielexikon, Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- [3] ICSD Datenbank, <http://icsdweb.fiz-karlsruhe.de>

Röntgenpulverdiffraktogramme von BiVO_4 (Cu K_α -Strahlung)



Synthese und Charakterisierung des Blaupigments CoAl_2O_4 (Thénards Blau) und Modifikationen mit der Strukturformel CoAl_2O_4

Die Chemie der Übergangsmetalle ist ausgesprochen reichhaltig und reicht von (ionischen) Festkörperverbindungen über kovalente und Komplexverbindungen hin zu metallorganischen Verbindungen. Übergangsmetalle treten zudem in einer Vielzahl von formalen Oxidationsstufen auf (-I bis +VIII!), und bilden u.a. Verbindungen mit definierten (lokalisierten) Metall-Metall-, sogar Mehrfachbindungen aus. Dieses breite Spektrum kann nur ausschnittsweise praktisch behandelt werden. Als Vehikel zur Demonstration von einigen auffälligen Phänomenen soll im vorliegenden Praktikum das Cobalt dienen. Zunächst wird ein typisches Festkörperpräparat hergestellt, welches ein industriell bedeutsames Farbpigment darstellt, das auch mit der für die Festkörperchemie wichtigsten strukturellen Charakterisierungsmethode, der Röntgendiffraktometrie, untersucht wird. Desweiteren werden in den Versuchen V4 und V5 Beispiele aus der besonders reichhaltigen Komplexchemie des Co(III) behandelt. Auch dabei stehen Farbe und Struktur in Gestalt von Kristallfeldüberlegungen und Isomerie im Vordergrund, die mittels UV/VIS- und IR-Spektroskopie untersucht werden.

Chemikalien: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$
Zitronensäure
1,4-Butandiol

Eigenschaften

$M = 176,95 \text{ g/mol}$. Blaues Farbpigment, das mit der 1,4-fachen Gewichtsmenge Öl angerührt, als Künstlerfarbe verwendet wird. Thénards Blau ist gegen Licht, Luft und Temperaturunterschiede, Alkalien und die meisten Säuren beständig. In heißer Salzsäure wird es allmählich gelöst.

Ersetzt man Al^{3+} sukzessive durch Cr^{3+} , bleibt die Spinellstruktur erhalten, aber die Farbe des Pigmentes ändert sich.

Präparation

Die Darstellung des phasenreinen Spinells ist durch Festkörpersynthese oder mittels üblicher nasschemischer Methoden äußerst schwierig. Man erhält zwar blaue Pulver, die aber im Röntgendiffraktogramm Fremdphasen wie Aluminium- oder Cobaltoxid aufweisen und zudem häufig amorph sind. Stellt man jedoch Ausgangsmaterialien (Precursor) her, die besonders feinteilig sind, erniedrigt man beim Sinterprozess die Diffusionswege zwischen den Reaktionspartnern und erzeugt phasenreine Produkte. Hierzu gibt es zwei Möglichkeiten.

1. Verarbeitung der entsprechenden Nitratlösungen mittels Sprühtrockner und anschließendes Sintern
2. Erzeugung von feinteiligen Precursoren innerhalb eines makromolekularen Netzwerkes und anschließendes Ausbrennen der organischen Matrix.

Diese Präparationsmethode, auch Pechini-Methode genannt, wird im Praktikum durchgeführt. Al^{3+} und Co^{2+} als Nitratlösungen werden mit Zitronensäure komplexiert. Die restlichen funktionellen Gruppen der Säure reagieren mit den OH-Gruppen des Diols zu einem Polyester, der bei hohen Temperaturen vollständig verbrannt wird. Die Größe der hergestellten Partikel liegt zwischen 20 - 50 nm. Da die Oberfläche der Teilchen und somit auch die Lichtstreuung sehr hoch ist, ist der Farbeindruck nicht so intensiv wie bei Partikeln, die im Bereich von 1-5 μm liegen.

Um Kristallwachstum zu realisieren, werden die Pechini-Partikel bei 1000 °C mit einem Flussmittel nachgeheizt.

Praktische Durchführung

3,57 mmol Al^{3+} und 1,43 mmol Co^{2+} als Nitrate werden in 10 ml H_2O in einem 100 ml Becherglas gelöst. Hierzu geben Sie 2,882 g Zitronensäure gelöst in 2-3 ml H_2O . Der pH-Wert wird mit konz. Ammoniak auf 4,0 (pH-Meter) eingestellt, die Lösung auf 70°C erhitzt und 1 h gerührt (Abdeckung mit Uhrglas). Nun erfolgt die Zugabe von 2,75 ml 1,4-Butandiol. Anschließend erhöhen Sie die Temperatur auf 120°C (Uhrglas entfernen, Rührfisch durch Glasstab ersetzen) . Die Haltezeit bei 120°C darf max. 15-20 min. betragen. Die Mischung wird in einen „Sarkophag“-Tiegel überführt, in einen **kalten** Muffelofen gestellt und auf 950°C aufgeheizt. Haltezeit bei 950°C min. 30 min. Abkühlen über Nacht. Mörsern Sie dann den Pigmentschaum, geben 10 m-% H_3BO_3 als Flussmittel dazu, und heizen dann 2 h bei 1000°C nach.

Auswertung

Von Thénards Blau wird ein Röntgendiffraktogramm aufgenommen. Das Diffraktogramm soll derart ausgewertet werden, dass die Gitterkonstanten aus den fünf intensivsten Reflexen gemittelt werden. Die Korngröße wird am Particlesizer bestimmt und ein Reflektionsspektrum am Polytec Colorimeter aufgenommen.

Röntgenpulverdiffraktogramm von CoAl_2O_4 (Cu $\text{K}\alpha$ -Strahlung)

