

AC II Praktikum SoSe 04

Julia Blechinger
Saal K
Assistent: Florian Stadler
Durchführung: 29.4. - 3.5.

Protokoll zur Präparatengruppe 7: Silicate, Perowskite, Spinelle, etc. Darstellung von MgAl_2O_4

I. Theoretischer Hintergrund

Bei Spinellen handelt es sich um Stoffe mit der allgemeinen Zusammensetzung AB_2X_4 . Wobei A und B Kationen, und X ein Anion ist.

Man unterteilt in 2,3 ($\text{A}^{2+} + 2\text{B}^{3+}$), 4,2 ($\text{A}^{4+} + 2\text{B}^{2+}$) und 6,1 ($\text{A}^{6+} + 2\text{B}^{3+}$) Spinelle. Wobei die 2,3 Spinelle die Häufigsten sind.

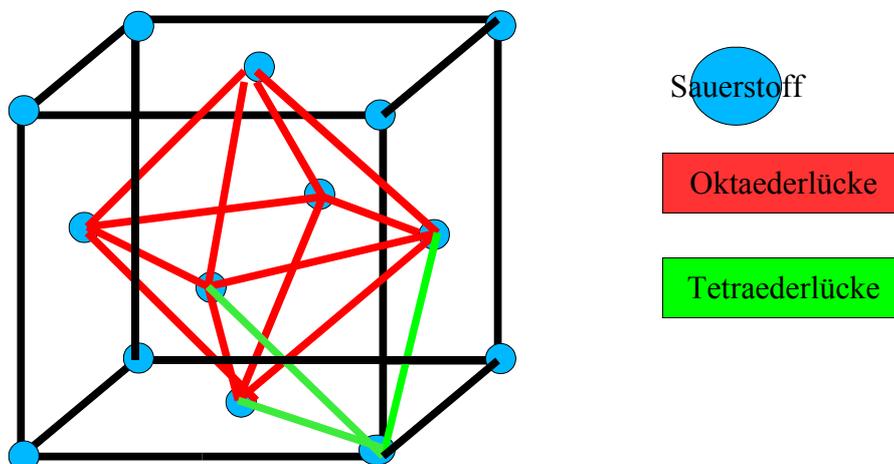
Die Anionen bilden eine kubisch dichteste Packung, $\frac{2}{3}$ der Kationen oktaedrisch koordiniert sind, d.h. sie sitzen in $\frac{1}{2}$ der Oktaederlücken, $\frac{1}{3}$ der Kationen hingegen sind tetraedrisch koordiniert. Sie sitzen in $\frac{1}{8}$ der Tetraederlücken.

Die Tatsache, dass die Kationen in 2 verschiedenen Koordinationen vorliegen ist ein weiteres Kennzeichen für Spinelle.

Von normalen Spinellen spricht man, wenn folgende Koordination vorliegt: $(\text{A}(\text{BB})\text{O}_4)$ (die Plätze in Klammern bezeichnen die Oktaederplätze). Ein Beispiel hierfür ist: MgAl_2O_4 . Inverse Spinelle hingegen sind Spinelle mit der Koordination $(\text{B}(\text{AB})\text{O}_4)$. z.B.: $\text{Fe}(\text{NiFe})\text{O}_4$

Die Struktur der Spinelle ist abhängig von der relativen Größe von A und B, der Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE) der Ionen und von kovalenten Bindungsanteilen.

Kristallgitter eines normalen 2,3 Spinells am Beispiel MgAl_2O_4



Auswirkungen der LFSE auf die Spinellstruktur:

Für die koordinierten Ionen kann die LFSE einzeln für die Tetraeder- und für die Oktaederplätze berechnet werden. Aus der Differenz dieser beiden Energien erhält man die so genannte „site preference“- Energie. Sie verdeutlicht den Energiegewinn wenn ein Ion von einem Tetraeder- auf einen Oktaederplatz wechselt.

II. Darstellung

Durchführung:

Magnesiumchlorid und Aluminiumchlorid werden im stöchiometrischen Verhältnis 1:2 in Wasser gelöst und anschließend mit Natronlauge als Hydroxide gefällt. Hierbei ist darauf zu achten, dass der pH- Wert der Lösung 8-9 nicht überschreitet, da sich Al(OH)_3 nach



im stark basischen wieder löst.

Die gefällten Hydroxide werden im Trockenschrank getrocknet, gemörsert und in einen unglasierten Tiegel gegeben. Man glüht über Nacht bei 1000°C .

Anschließend kann das Spinell aus dem Tiegel entnommen werden.

Ansatz:

Darzustellende Menge: ca. 3 g

$M(\text{AlMg}_2\text{O}_4) = 142,265 \text{ g/mol}$ --> 3 g Produkt entsprechen 0,021 mol.

Aus der Summenformel des Spinells lassen sich folgende benötigte Mengen ableiten:

	<i>M (g/mol)</i>	<i>n (mol)</i>	<i>m (g)</i>
$\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	203,302	0,021	4,270
$\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	241,439	0,042	10,140

Ausbeute:

theoretische Ausbeute: 3 g entsprechen 100% (0,021 mol)

tatsächliche Ausbeute: 2,63 g entsprechen 87,6 % (0,018 mol)

Leider liegt keine Literaturangabe zum Vergleich vor.

Eventuelle Verluste sind darauf zurückzuführen, dass das Überführen der Substanz aus dem Tiegel in das Präparateglas nicht quantitativ abgelaufen ist, da das Spinell sehr hart war und sich somit nur schlecht aus dem Tiegel gelöst hat.

V. Auswertung:

Die Probe wurde mit Hilfe eines Pulver- Diffraktometers vermessen. Hierbei wird die pulverisierte Probe mit Röntgenstrahlen beschossen, die dabei entstehenden Signale werden gemessen und aufgezeichnet. Die Messergebnisse wurden mit bereits vorhandenen Referenzergebnissen verglichen.

<i>Substanz</i>	<i>d (Å)</i>	<i>I_{Rel}</i>								
MgAl ₂ O ₄	4,6600	35	2,8580	40	2,4370	100	2,0200	65	1,6500	10
Al(OH) ₃	4,7100	90	///	///	2,4300	<2	1,9830	4	///	///
MgO	///	///	///	///	2,4310	10	2,1060	100	///	///
MgO ₂	///	///	///	///	2,4200	80	1,9850	50	///	///
α-Al ₂ O ₃	///	///	///	///	///	///	2,0850	100	1,5460	3
Probe	4,6589	20	2,8655	42	2,4369	100	2,0207	95	1,6488	31

Die Werte der Probe gleichen am ehesten den Werten von MgAl₂O₄. Am deutlichsten wird das bei den Werten für $d(A) = 2,4370$. Auch die gemessenen Gitterabstände der Probe stimmen am ehesten mit denen für MgAl₂O₄ überein. Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei der Probe (mit kleinen Verunreinigungen) um MgAl₂O₄ handelte.

III.Sicherheitshinweise:

AlCl ₃ • 6 H ₂ O:	R 36/38	Reizt die Augen und die Haut
MgCl ₂ • 6 H ₂ O	kein gefährliches Produkt im Sinne der Richtlinie 67/548/EWG	
Al(OH) ₃	kein gefährliches Produkt im Sinne der Richtlinie 67/548/EWG	
Mg(OH) ₂	kein gefährliches Produkt im Sinne der Richtlinie 67/548/EWG	
NaOH	R 35	verursacht schwere Verätzungen
	S 26-37/39-45 Bei berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen.	

IV. Literatur

E. Riedel, *Anorganische Chemie*, W. de Gruyter Verlag, Berlin, New York, 5. Auflage 2002