

## Präparatgruppe 8: Isosterie, Isotypie, ...

### Präparat: BPO<sub>4</sub>

#### Theorie

Isostere (isoelektronische) Moleküle, Ionen oder Formeleinheiten sind analog gebaut, besitzen die gleiche Anzahl an Atomen und Elektronen und ihre Elektronenkonfiguration ist gleich. Sie zeigen ähnliche physikalische und chemische Eigenschaften.

Beispiele: N<sub>2</sub> ist isoster mit CO, NO<sup>+</sup>, CN<sup>-</sup>

CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O sind isoelektronisch

Im weiteren Sinne, wenn nur die Valenzelektronen betrachtet werden sind auch z.B. BeF<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub> als isoster zu bezeichnen.

#### Isotypie

Die Kristallstrukturen von zwei Verbindungen werden als isotyp (griechisch: gleich) bezeichnet, wenn sie das gleiche Bauprinzip und die gleiche Symmetrie haben. Durch Austauschen von Atomen erhält man, wenn die Positionen in der Kristallstruktur beibehalten werden, isotype Strukturen. Die Absolutwerte der Gitterabmessungen und interatomaren Abstände dürfen unterschiedlich sein, die geometrischen Eigenschaften (Achsenverhältnisse, Atomkoordinaten, Winkel zwischen den kristallographischen Achsen) müssen ähnlich sein.

Beispiel: NaCl ist isotyp zu PbS

BPO<sub>4</sub> ist isotyp mit SiO<sub>4</sub> in der  $\alpha$ -Cristobalit-Struktur (bei hohem Druck geht BPO<sub>4</sub> in die Quarzstruktur über)

Bilden zwei isotyp kristallisierende Verbindungen Mischkristalle, so spricht man von Isomorphie.

#### Homöotypie

Erfüllen zwei ähnliche Strukturen die Bedingungen für Isotypie nicht, weil ihre Symmetrie nicht übereinstimmt, weil einander entsprechende Atomlagen von mehreren verschiedenen Atomsorten eingenommen werden oder weil sich die geometrischen Eigenschaften unterscheiden, bezeichnet man sie als homöotyp.

## Spinelle

Die Spinelle haben die allgemeine Zusammensetzung  $AB_2X_4$ ; die meisten Spinelle sind Oxide. Es gibt aber auch Selenide, Telluride, Halogenide, Pseudohalogenide oder Sulfide ( $X = O^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-}, Hal^-$ ). A und B sind Metalle; meistens liegen diese in den Oxidationsstufen  $A=2$  und  $B=3$  vor, aber es kann auch andere Kombinationen geben ( $A=4, B=2$ ;  $A=6, B=1$ ; bei  $X=Hal^-$ :  $A=2, B=1$ ).

Bei diesen Verbindungen liegt eine kubisch dichteste Packung von X-Ionen vor, bei der  $\frac{2}{3}$  der Metallionen die Hälfte der vorhandenen Oktaederlücken besetzen, und der Rest  $\frac{1}{8}$  der Tetraederlücken.

Man unterscheidet zwischen normalen und inversen Spinellen. Bei den normalen Spinellen nehmen die kleineren, meist 2-wertigen A-Ionen die Tetraederplätze ein, und die meist 3-wertigen B-Ionen (von denen doppelt so viele wie A-Ionen vorhanden sind) die Oktaederlücken.

Es kann aber auch, falls die A-Ionen Oktaederplätze einnehmen, ein inverser Spinell vorliegen. Beim inversen Spinell besetzen alle A-Ionen Oktaederplätze und die B-Ionen je zur Hälfte Oktaeder- und Tetraederplätze.

Zwischen diesen beiden Formen gibt es auch beliebige Zwischenstufen, die durch den Inversionsgrad  $\epsilon$  gekennzeichnet werden können;  $\epsilon$  kann Werte zwischen 0 (normaler Spinell) und 1 (inverser Spinell) annehmen. Die allgemeine Formel für einen Spinell lautet dann, in Abhängigkeit von  $\epsilon$ :  $(A_{1-\lambda}B_\lambda)_T(A_\lambda B_{2-\lambda})_O X_4$

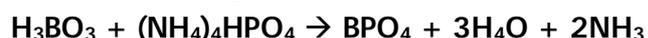
Welche Lücken von welcher Ionensorte besetzt werden hängt nicht nur von den Ionenradien ab, sondern auch von elektrostatischen Wechselwirkungen (Gitterenergie), die durch die Madelung-Konstante gekennzeichnet sind und – bei Übergangsmetallen – von den Ligandenfeldstabilisierungsenergien der beteiligten Ionen für Tetraeder und Oktaeder.

## Borphosphat

Da Bor 3 Valenzelektronen besitzt und Phosphor 5 ( $3+5=8$ ), sind diese Verbindungen isoelektronisch (isoster) zu  $CC_4$ - oder auch  $SiSi_4$ -Gruppierungen, die beide zwei mal vier Valenzelektronen besitzen ( $4+4=8$ ). Da aber die Verbindung  $BPO_4$  lautet ist sie isoster mit  $(SiO_4)_4=Si_4O_4$

## Versuchsdurchführung

Es sollen 2g  $BPO_4$  ( $\approx 0,0189$ mol) hergestellt werden. Dazu löst man 1,17g Borsäure ( $H_3BO_3$ ) mit 2,5g  $(NH_4)_4HPO_4$  in 40ml Wasser. Diese reagieren nach der Gleichung:



Da man nach dem Auflösen der Substanzen wieder eindampft, bei etwa 80-90°C und hinterher bei 1000°C tempert, kann man davon ausgehen, daß das ganze Wasser und der ganze Ammoniak verdampft, so daß man eine vollständige Reaktion erwarten kann. Nachdem man soweit eingedampft hat, daß man eine zähflüssige Masse erhält, muß man diese sehr schnell in einen Tiegel füllen, da sie sehr schnell erstarrt. Dann tempert man sie, wie gesagt, bei 1000°C. Man muß jedoch darauf aufpassen, daß das  $\text{BPO}_4$  nicht aus dem Tiegel kommt, da es sich zu einem sehr volumiösem Pulver ausdehnt.

### Ausbeute

$$m(\text{theor.})=2\text{g}$$

$$m(\text{exp.})=1,2\text{g}$$

$$\text{Ausbeute} = 1,2\text{g}/2\text{g} * 100\% = 60\%$$

Die Ausbeute wurde verringert, da das  $\text{BPO}_4$  beim Tempern aus dem Tiegel getreten ist, und nicht wieder vollständig zurückgeführt werden konnte.

### Eigenschaften von $\text{BPO}_4$

Beim Präparat  $\text{BPO}_4$  handelt es sich um ein weißes, voluminöses Pulver. Es ist nach dem tempern gut haltbar, und in Säuren schwer löslich.

### Toxikologie

$(\text{NH}_4)_4\text{HPO}_4$ : R-36/37/38; S-26-36

$\text{H}_3\text{BO}_3$ : keine R- und S-Sätze

- R36/37/38: Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut
- S26: Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren

### Literatur

- Georg Brauer: Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie, Band 2  
Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1975, 3.Auflage, S.393
- Holleman/Wiberg: Lehrbuch der anorganischen Chemie  
Walter de Gruyter, Berlin/New York, 1995, 101.Auflage, S.133ff
- Römpp: Chemie Lexikon, Band 2  
Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York, 1990, 9. Auflage
- Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, Band „Borverbindungen“  
Springer-Verlag, Berlin, 1975, S.614ff

d(Messung) []	Intensität [%]	d(Referenz) []	Intensität [%]
3,637	100	3,63	100
3,329	6	3,322	4
3,067	8	3,067	4
2,255	42	2,254	30
1,863	15	1,862	8
1,816	8	1,816	8
1,460	19	1,460	8
1,319	10	1,319	4
1,184	10	1,184	2

Wie man erkennen kann stimmen die Werte der Messung mit den Referenzwerten sehr gut überein, so daß man davon ausgehen kann, daß wirklich BPO4 hergestellt wurde.

Der 100% Reflex stimmt exakt mit dem Referenzwert überein. Die weiteren Intensitäten stimmen auch einigermaßen überein, wenn man berücksichtigt, daß nur die stärksten Reflexe bei der Messung, wie auch beim Referenzwert berücksichtigt wurde. Die Intensitäten fallen beim Referenzwert allgemein sehr niedrig aus, was darauf schließen läßt, daß der 100% Reflex wesentlich ausgeprägter ist, als bei der vorliegenden Messung.