

Protokoll

- Darstellung von Spinell, $MgAlO_4$ -

Theorie:

Isosterie bezeichnet den Zustand, dass Moleküle oder Ionen bei gleicher Anzahl von Atomen die gleiche Gesamtanzahl an Elektronen, die Elektronenkonfiguration und die gleiche Gesamtladung haben. Ein Beispiel hierfür ist das Kohlenmonoxid, das dem Stickstoff isoster ist. Isostere Verbindungen sind sich in ihren Eigenschaften sehr ähnlich.

Isotype Verbindungen haben eine analoge Zusammensetzung und die gleiche Kristallstruktur, bilden jedoch keine Mischkristalle untereinander.

Für die NaCl-Struktur sind hier die Beispiele NaCl, PbS und MgO.

Auch die Verbindungsklasse der Spinelle besteht aus isotypen Verbindungen.

Die Spinelle sind aufgebaut aus einer kubisch dichtesten Packung aus Sauerstoffatomen, in der die Hälfte aller Oktaederlücken und $\frac{1}{8}$ aller Tetraederlücken besetzt sind.

Die Spinelle sind eine grosse Verbindungsklasse, da bei ungefähr passendem Radienverhältnis der Atome untereinander die Kationen ersetzt werden können, einzige Bedingung hierfür ist, dass die Summe der positiven Ladungen 8 sein muss. Dadurch entstehen folgende Kombinationsmöglichkeiten für die Kationen: +II/+III ; +IV/+II ; +VI/+I, wobei das zuletzt genannte jeweils zweimal vorkommt nach der allgemeinen Formel $M(1)M(2)_2O_4$.

Aber auch das Anion Sauerstoff kann ausgetauscht werden gegen andere Chalkogene, Halogene oder Pseudohalogenide.

Auch die Struktur des Spinells, also die Art der Besetzung der Oktaeder- und Tetraederlücken kann variieren.

Im sogenannten *normalen Spinell* ist jedes Sauerstoffatom verzerrt tetraedrisch von einem Magnesium und drei Aluminiumatomen umgeben. In der Struktur AB_2O_4 werden also die Tetraederlücken zu $\frac{1}{8}$ von der Sorte A besetzt, die Oktaederlücken zu $\frac{1}{2}$ von der Sorte B.

Im *inversen Spinell* mit der allgemeinen Formel $B(AB)O_4$ werden die Tetraederlücken von Atomen der Sorte B besetzt, die entsprechende Anzahl an Atomen der Sorte A besetzt zusammen mit den restlichen Atomen der Sorte B dann $\frac{1}{2}$ der Oktaederlücken. Der Grund für eine derartige Inversion der normalen Spinellstruktur ist in Unterschieden in der Gitterenergie und Ligandenfeldstabilisierungsenergie zu suchen, es kommt also im Vergleich zum

normalen Spinell zu einem Energiegewinn bei einer anderen Ligandenfeldaufspaltung.

Im *defekten Spinell* sind einige der Tetraeder- und Oktaederlücken gar nicht besetzt.

Allgemein lässt sich jedes Spinell durch die Formel



beschreiben. X ist hierbei der „Inversionsgrad“, [6] bzw. [4] besagen., ob von dem Atom eine Tetraederlücke oder eine Oktaederlücke besetzt wird.

Ansatz:

Magnesiumchlorid -hexahydrat	2,87g	14,12mmol
Aluminiumchlorid-hexahydrat	6,81g	28,21mmol

Durchführung:

Stöchiometrische Mengen an $MgCl_2$ und $AlCl_3$ werden in Wasser gelöst und mit Ammoniaklösung gefällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Dann wird er mit ca.2g KCl versetzt und in einen Tiegel überführt. Es wird bei $1000^\circ C$ für 2 Tage im Ofen geglüht.

Die entstandene Schmelze wird mit Wasser ausgekocht, das Spinell abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute:

$$\begin{aligned} m_{\text{theor}} &= 2,87g * 146,266 \frac{g}{\text{mol}} / 203,3g/\text{mol} \\ &= 2,007g \end{aligned}$$

$$m_{\text{prakt}} = 1,82g$$

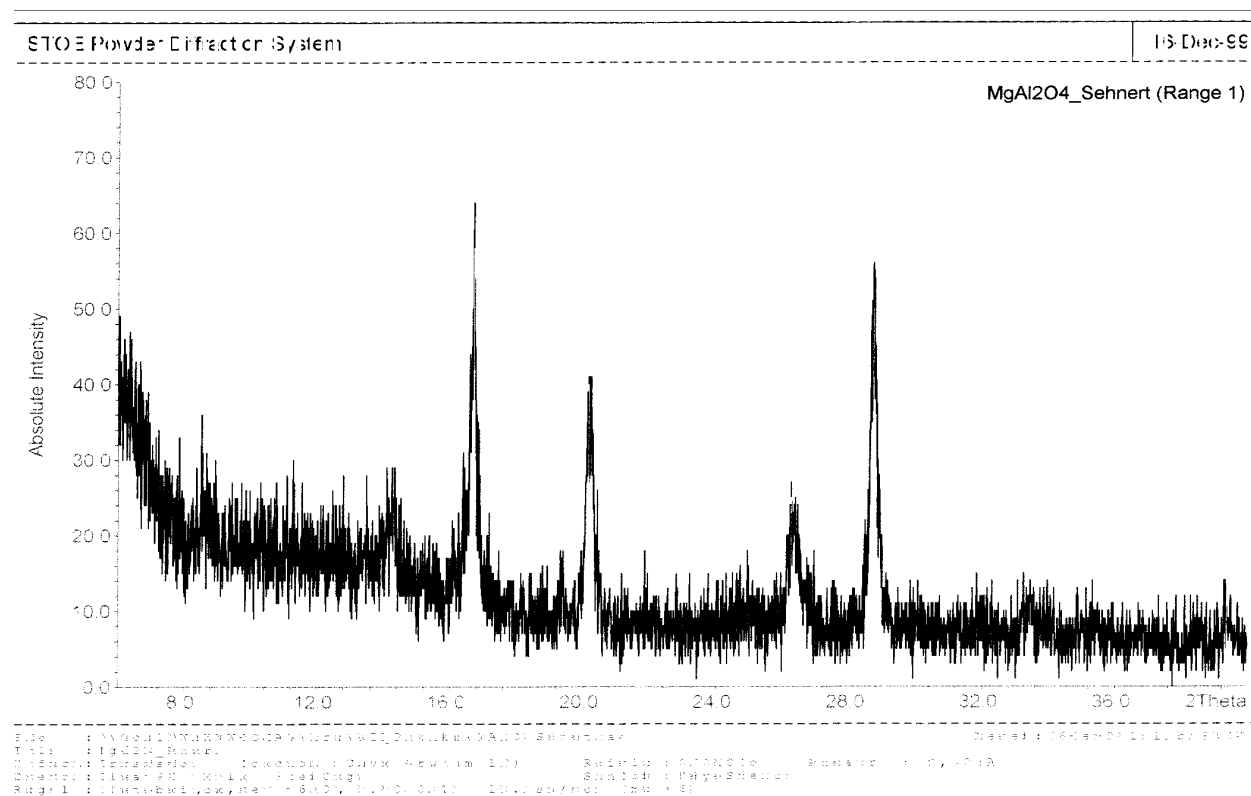
$$w = m_{\text{prakt}} * 100\% / m_{\text{theor}}$$

$$w = 90,7\%$$

Analitik :

Die Substanz wurde röntgendiffraktometrisch nach dem Debye-Scherrer-Verfahren vermessen.

Spektrum:



Messwerte:

D	2Theta	I (rel)	I (abs)	I (int)	FWHM
2.848377	14.3049	39.26	23	0.00	0.0100
2.440771	16.7096	100.00	58	0.00	0.0200
2.026368	20.1594	68.68	40	0.00	0.0600
1.561255	26.2595	42.36	25	0.00	0.0200
1.429588	28.7277	86.69	50	0.00	0.0600
1.232209	33.4546	18.87	11	0.00	0.0243
1.053527	39.3435	18.83	11	0.00	0.0243

Vergleicht man die gemessenen Werte mit einer Referenzmessung, so lassen sich alle gefundenen Peaks der Referenzmessung und somit der Substanz MgAl_2O_4 zuordnen, die Peakintensitäten verhalten sich ebenfalls ähnlich zueinander wie in der Referenzmessung. Aufgrund verfahrenstechnischer Unterschiede in der Messmethode weichen die beiden Messungen voneinander ab.

5-0672 MINOR CORRECTION										
d	2.44	2.02	1.43	4.67	MgAl_2O_4 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ★					
I/I ₁	100	58	58	4	MAGNESIUM ALUMINUM OXIDE (SPINEL)					
Rad. CuKα ₁	λ 1.5405	Filter Ni	Coll.	d corr. abs.?	d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Diag. Cut off					4.67	4	111	0.8869	41	211
I/I ₁ G.C. DIFFRACTOMETER					2.850	40	220	.8613	41	664
Ref. SWANSON AND FUYAT, NBS CIRCULAR 539, Vol. 1, p. 11					2.436	100	211	.8460	10	931
					2.333	3	222	.8247	20	844
					2.021	58	400			
Sys. Cubic			S.G. O _h - Fm3m		1.749	10	422			
a ₀ 8.0800 Å			A	C	1.555	15	511			
Ref. Irid.			Z 8		1.429	58	440			
					1.266	3	531			
					1.278	2	620			
2V	Δ 3.581 mp		Color	Sign	1.232	9	533			
Ref. Irid.					1.218	1	622			
					1.1602	7	444			
					1.1312	2	711			
					1.0796	4	642			
PREPARED AT NBS BY SOLID STATE REACTION AT 1920°C. SPECT. ANAL. <0.1% Si, Ca; <0.01% Be					1.0518	12	731			
Fe, NaI <0.001% Cu, Ti					1.0100	5	800			
X-RAY PATTERN AT 26°C					0.9522	3	822			
REPLACES 1-1154, 1-1157, 2-1084, 2-1086, 3-0807					.9330	10	751			
3-0901, 3-1160, 3-1162					.9034	6	840			

Man kann also davon ausgehen, dass es erfolgreich gelungen ist *Spinell* herzustellen.

Literatur:

Holleman-Wiberg,
Lehrbuch der anorganischen Chemie, 101. Auflage 1995,
de Gruyter Verlag Berlin/New York
S.1082/83

Laborsicherheit:

Magnesiumchlorid:

R -
S -

Aluminiumchlorid:

R 36/38 Reizt die Augen und die Haut.

S -

Kaliumchlorid:

R -
S -