

Praktikum Anorganische Chemie II

Isosterie, Isotypie: NiCr₂O₄

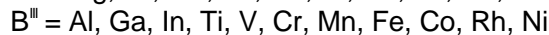
1. *Theorie:* Bei der Isosterie unterscheidet man zwei Arten: Isosterie im weiteren und engeren Sinne. Im weiteren Sinne isoster sind Verbindungen wie z. B. H₂O und H₂S, mit gleicher Atom- und Valenzelektronenzahl. Isoster im engeren Sinne sind Verbindungen, die wiederum die gleiche Atomzahl haben, diesmal aber gleiche Gesamtelektronenzahl haben müssen wie z. B. CO und N₂.

Den Begriff Isotypie verwendet man für Moleküle, die den gleichen räumlichen Bau besitzen, also gleichen Strukturtyp haben. Die wichtigsten und häufigsten Strukturen sind für Metalle und Salze die kubisch dichteste Kugelpackung (fcc), die hexagonal dichteste Kugelpackung und die kubisch innenzentrierte Kugelpackung. Diese Begriffe lassen sich auf die Spinelle übertragen. Spinelle besitzen häufig 4 O-Atome, die jeweils die Oxidationszahl -2 haben (es können jedoch auch S, Se, oder Te in Frage kommen). Zur Kompensation dieser Teilladungen werden nun andere Ionen eingefügt, die meistens von zwei verschiedenen Atomen stammen. Sie haben die allgemeine Form AB₂X₄.

Man unterscheidet auch hier zwischen zwei verschiedenen Arten der Spinelle. Es gibt die „normalen“ und die „inversen“ Spinelle. Diese Begriffe begründen sich in ihrer Struktur. Bei den „normalen“ Spinellen bilden die X-Atome eine kubisch dichteste Kugelpackung. 1/8 aller Tetraederlücken sind hier mit A gefüllt und die Hälfte aller Oktaederlücken mit B. Bei n Packungsatomen sind 2n Tetraederlücken und n Oktaederlücken vorhanden. Die „normale“ Spinellstruktur ist energetisch besonders günstig, da sie hohe Gitterenergie erzwingt.

In der „inversen“ Spinellstruktur besetzen die Hälfte der B-Kationen die Tetraederlücken, welche dann zu 1/8 gefüllt sind, und die andere Hälfte der B-Kationen und sämtliche A-Kationen besetzen die Hälfte aller Oktaederlücken.

Die Kationen A sind häufig zweiwertig und die B-Kationen häufig dreiwertig, woraus folgende Formel resultiert: AⁿB₂^mO₄. Für diese Arten von Ionen kommen nachstehende Atome in Frage:



Die Kationen A und B können aber auch durchaus andere Wertigkeiten annehmen, die Summe der Wertigkeiten muß aber immer acht ergeben und das Radienverhältnis A, B, O muß innerhalb gewisser Grenzen liegen., da die Zahl und die Ladung von X unverändert bleibt. Daraus ergeben sich dann folgende Formeltypen: AⁿB₂^mX₄^{-l} z. B. CoAl₂O₄, A^{IV}B₂^{III}O₄^{-I} z. B. SnCu₂O₄, A^{VI}B₂^IO₄^{-II}, z. B. MoNa₂O₄. Wenn man jetzt auch noch die Ladung von X variiert, wenn man z. B. anstatt O ein Halogenid oder ein Pseudohalogenid nimmt, kommt man zur Formel AⁿB₂^mX₄^{-l} welche z. B. von ZnK₂(CN)₄ eingenommen wird.

Der Übergang vom „normalen“ zum „inversen“ Strukturtyp hängt, wie oben schon erwähnt von der Größe von A und B und von der Ligandenfeldstabilisierung ab. Z. B. ist der Spinell Fe₃O₄ (=Fe³⁺(Fe²⁺Fe³⁺)O₄) ein inverser Spinell, da das Ion im Oktaederfeld besser stabilisiert ist.

2. *Versuchsdurchführung:*

3. *Toxikologie*

4. *Literatur:*

- Holleman/ Wiberg, 101. Auflage, S. 133, 151, 1083
- Gmelin, 8. Auflage, Ni, Nr 57, Teil B, S, 1208 ff.