

Anorganisch Chemisches Praktikum II

Präparatengruppe 8: Isosterie und Isotypie

Cobaltaluminiumoxid $CoAl_2O_4$; Thenards Blau

1. Theorie

Begriffserklärungen und Definitionen:

Isosterie:

Im engeren Sinne isoster heißen Moleküle mit gleicher Atom und Gesamtelektronenzahl, im weiteren Sinne isoster sind Moleküle mit gleicher Atom und Valenzelektronenzahl. Der Begriff Isoelektronisch wird häufig als Synonym für Isoster benutzt. Beispiele für Isosterie: H_2O und H_2S im weiteren Sinn und $|C \equiv O|$ und $|N \equiv N|$ im engeren Sinn.

Isotypie:

Substanzen, die in der festen Phase den gleichen Strukturtyp haben, nennt man isotyp. Für Metalle und Anionen in Salzen kennt man drei sehr häufig vorkommende Strukturtypen: Die kubisch dichteste Packung (fcc=face centered cubic), die hexagonal dichteste Packung (hcp=hexagonal closed packed) und die kubisch innenzentrierte Kugelpackung (bcc= body centered cubic)

Auf den Strukturtyp der Spinelle lassen sich diese beiden Begriffe recht gut anwenden. Alle Spinelle sind isotyp, da es sich um den gleichen Strukturtyp handelt. Der eigentliche Spinell ist das $MgAl_2O_4$, der dieser Klasse mit der allgemeinen Formel AB_2X_4 den Namen gab.

X ist ein einatomares zweifach negativ geladenes Anion, womit die Elemente O, S, Se, Te also die 6. Hauptgruppe des Periodensystems in Frage kommen. Von dem Urtyp lassen sich drei Kategorien ableiten: $A^{2+}B_2^{3+}X_4^{2-}$, $A^{4+}B_2^{2+}X_4^{2-}$ und $A^{6+}B_2^{+}X_4^{2-}$.

Vom Aufbau her unterscheidet man normale und "inverse" Spinelle. Normale Spinelle bestehen aus einer kubisch dichtesten Kugelpackung (fcc) der Anionen. Das größere Kation A besetzt ein Achtel aller Tetraederlücken, von denen es bei n Kugelpackungsatomen 2n Lücken gibt, während das kleinere Kation B in die Hälfte aller Oktaederlücken (n mal vorhanden) geht.

Beispiele für A: Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn mit $65\text{pm} < r < 95\text{pm}$

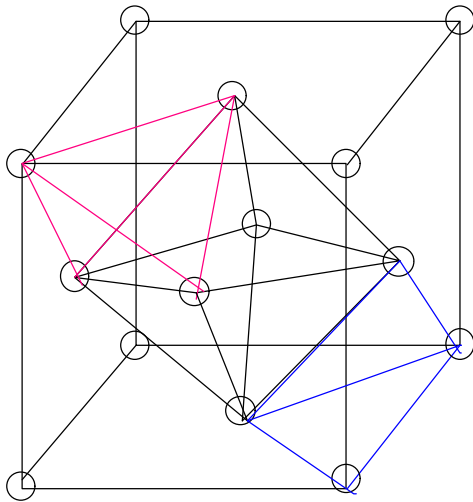
Beispiele für B: Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, mit $60\text{pm} < r < 70\text{pm}$

Inverse Spinelle dagegen besetzen die Hälfte der B Kationen in das Achtel der Tetraederlücken sowie alle A und die andere Hälfte der B in die Oktaederlücken, so dass auch diese wieder zur Hälfte gefüllt sind. Die Ursachen für den Übergang von normal zu invers sind in den Radien der beteiligten Ionen und in der Ligandenfeldstabilisierungsenergie und den bevorzugten Koordinationen der Kationen zu suchen.

Räumlicher Bau der Spinellstruktur:

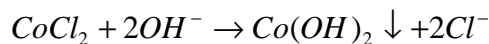
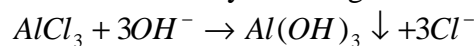
Jeweils die Ecken und die Flächenmitten eines Würfels werden mit Oxidionen (farblose Kugeln) besetzt. Die Elementarzelle enthält nun $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ Oxidionen.

In der Mitte des Würfels, mit den Flächenmitten als Eckpunkte befindet sich eine vollständige Oktaederlücke, die restlichen sind nur zu einem Viertel in der Zelle (blau), daraus ergibt sich $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$, was den geforderten 4 bei n=4 entspricht. Die Tetraederlücken (rot) sitzen jeweils auf einer Fläche des Oktaeder, womit die geforderten $2n=8$ vorhanden sind.



2. Darstellung

Die Darstellung von Cobaltaluminiumoxid erfolgte über die Hydroxide. Als Ausgangssubstanzen wurden die leicht löslichen Chloride gewählt, aus denen dann mit Ammoniak die Hydroxide gefällt und abgenutscht wurden.



Dies wurden getrocknet und schließlich in einem Tiegel auf 1000°C für 2x12 Stunden erhitzt, wobei zwischendurch gemörsert wurde.

Die theoretische Ausbeute sollte 2g betragen, dementsprechend mußten die einzusetzenden Mengen errechnet werden.:

$$M(CoAl_2O_4) = 176,65 \frac{g}{mol}; m(CoAl_2O_4) = 2g$$

$$M(AlCl_3 * 6H_2O) = 244,339 \frac{g}{mol}$$

$$M(CoCl_2 * 6H_2O) = 237,83 \frac{g}{mol}$$

$$M = \frac{m}{n} \Rightarrow n = \frac{m}{M} = \frac{m(CoAl_2O_4)}{M(CoAl_2O_4)} = \frac{2g}{176,67 \frac{g}{mol}} = 0,01132mol$$

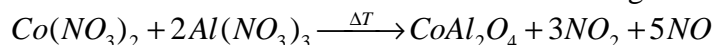
$$m(AlCl_3 * 6H_2O) = M(AlCl_3 * 6H_2O) * 2n = 0,02264mol * 244,339 \frac{g}{mol} = 5,53g$$

$$m(CoCl_2 * 6H_2O) = M(CoCl_2 * 6H_2O) * n = 0,01132mol * 237,83 \frac{g}{mol} = 2,692g$$

3. Alternative Darstellung

Es gibt noch zwei weitere Möglichkeiten, den Spinell zu synthetisieren. Die erste besteht darin, einfach die Oxide zu verreiben und dann zu glühen. Diese Methode hat jedoch den Nachteil der schlechten Homogenität, da die Oxide sehr hochschmelzende Substanzen sind. Es muß daher sehr lange geblüht werden.

Die zweite Alternative besteht in der Verwendung von Nitraten gemäß:



wobei jedoch die giftigen nitrosen Gase entstehen.

4. Ausbeute

Geforderte Ausbeute: 2g

Reale Ausbeute: 1,82g

Prozentuale Ausbeute: $1,82g/2g * 100\% = 91\%$

5. Auswertung des Refraktogramms

d[Angstöm]gemessen	I(relativ)gemessen	d[Angström]Tabelle	I(relativ)Tabelle
2,441776	100	2,443	100
2,862386	70,43	2,864	65
1,558871	45,83	1,5602	35
1,431070	58,22	1,4324	40
2,027381	20,96	2,026	17
1,652494	26,35	1,6541	17
1,279996	13,73	1,2821	7

Die Werte des Refraktogramms stimmen sehr gut mit den tabellierten Werten überein.

6. Toxikologie

Cobaltdichloridhexahydrat

R22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.

S22 Staub nicht einatmen.

S24/25 Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.

Aluminiumtrichloridhexahydrat

R36/37 Reizt die Augen und die Atmungsorgane.

S26 Bei Berührung mit den Augen sofort mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.

S36 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.

7. Literatur

Müller: Anorganische Strukturchemie, 3. Aufl. S258-262

Holleman/Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101 Aufl. S1082-1084;S1556

Fluka Katalog 1995/1996