

Protokoll

über

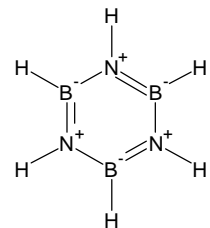
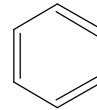
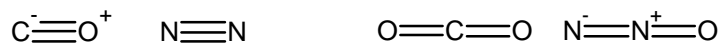
Versuch Nr.8

Isosterie/Isotypie etc.: NiAl₂O₄

Theorie:

Isoster bedeutet „gleiche räumliche Anordnung“. Moleküle oder Ionen sind isoster, wenn sie gleich viele Atome und Elektronen besitzen und diese gleich angeordnet sind. Liegt zudem eine gleiche Gesamtladung vor, sind die physikalischen Eigenschaften isosterer Teilchen sehr ähnlich.

Isostere Moleküle sind zum Beispiel:



Oft entstehen isostere Moleküle oder Ionen, wenn man bei einem Molekül formal Atome einer Sorte durch Atome mit einer um n höheren Ordnungszahl und gleich viele durch Atome mit einer um n niedrigeren Ordnungszahl ersetzt. (z.B. $\text{C} \rightarrow \text{N}$ und $\text{C} \rightarrow \text{B}$)

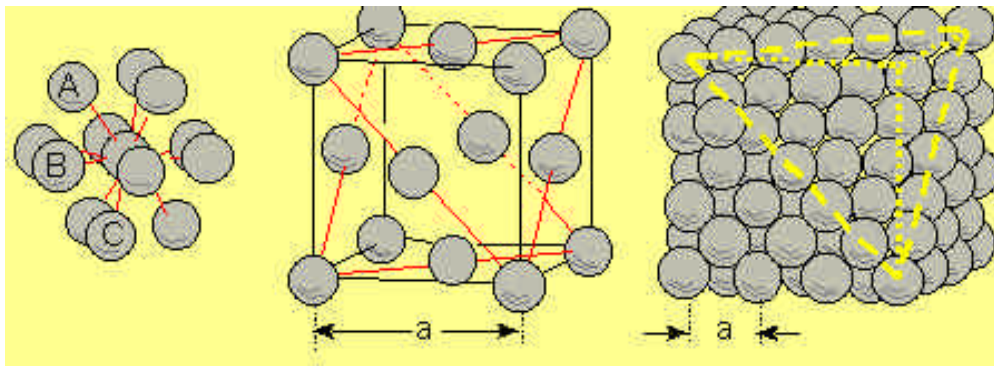
Der Begriff *Isotypie* (gleiches Wesen, gleicher Charakter) bezeichnet Stoffe, die in der gleichen Struktur kristallisieren und daher einem Strukturtyp angehören. Dazu ist es notwendig, daß diese Stoffe analog zusammengesetzt sind und die gleiche Summenformel besitzen. NaCl, PbS und MgO kristallisieren alle in der Kochsalzstruktur (fcc).

Verbindungen werden als *anisotyp* bezeichnet, wenn zwar die gleiche Kristallstruktur vorliegt, Anionen und Kationen jedoch vertauscht sind. Die ist bei ThO₂ und Li₂O der Fall.

Polytype oder *polymorphe* Verbindungen können in verschiedenen Modifikationen vorliegen. SiO₂ beispielsweise kommt in den Modifikationen Quarz, Tridymit und Cristobalit vor. Bei chemischen Elementen bezeichnet man diese Eigenschaft als *Allotropie*. So bildet Kohlenstoff die beiden Modifikationen Diamant und Graphit.

Ein wichtiger Strukturtyp ist der Spinell-Typ. Der Name stammt von der Verbindung MgAl₂O₄ („Spinell“, Magnesiumaluminat). Die Gruppe der Kristalle des Spinell-Typs werden von sehr vielen Mineralien und künstlichen Substanzen gebildet, die alle die gemeinsame Summenformel AB₂C₄ besitzen. Üblicherweise ist A ein Element mit der Oxidationsstufe +II, B mit der Oxidationsstufe +III und C das Anion mit der Oxidationsstufe -II. Es sind aber auch andere Kombinationen möglich, so zum Beispiel [+IV/+II/-II] oder [+VI/+II/-II].

In allen Spinellen sind die Anionen in der kubisch dichtesten Packung angeordnet:

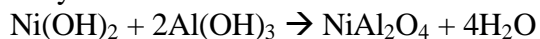


Diese Elementarzelle enthält 4 Sauerstoffatome (die an den Ecken gehören zu je 8 Zellen, die in den Flächenmitten zu je 2 => 4 Atome pro Elementarzelle). Bei einer Elementarzelle mit 4 Atomen gibt es 8 Tetraederlücken und 4 Oktaederlücken. In normalen Spinellen besetzen die A-Atome jede achte Tetraederlücke, also eine pro Elementarzelle, die B-Atome besetzen jede zweite Oktaederlücke, also 2 pro Zelle. Die allgemeine Formel $A^{[4]}B_2^{[6]}C_4$ drückt dies aus.. Bei inversen Spinellen besetzen die A-Atome jede vierte Oktaederlücke und die B-Atome je zur Hälfte Oktaeder- und Tetraederlücken. Die allgemeine Formel lautet dann: $(AB)^{[6]}B^{[4]}C_4$. Es können auch Mischformen vorliegen; hierfür wird der Inversionsgrad x verwendet. Es entsteht die allgemeine Formel $A^{[4]}_{1-x}A^{[6]}_xB^{[6]}_{2-x}B^{[4]}_xC_4$. Es existieren drei Hauptgruppen von Spinellen, benannt nach den jeweiligen Atomen in B-Position: Aluminatspinelle, Ferritspinelle und Chromitspinelle.

Darstellung:

$NiAl_2O_4$ kann man auf verschiedenen Arten darstellen. Eine Möglichkeit wäre das Verglühen von NiO und Al_2O_3 (sehr hohe Temperatur nötig). Eine andere Methode wäre das Verglühen von $Ni(NO_3)_2$ und $Al(NO_3)_3$ (Entstehung nitroser Gase).

Die günstigste Methode, die auch hier zur Anwendung kam, ist das Verglühen der gemeinsam gefällten Hydroxide:



Berechnet auf eine Ausbeute von 2 g wiegt man 2,69 g (0,0113 mol) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ und 5,46 g (0,0226 mol) $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ein, löst diese in wenig Wasser und fällt mit NH_3 gemeinsam die Hydroxide. Das hat den Vorteil, daß somit beide Komponenten schon optimal durchmischt sind und für das folgende Glühen eine möglichst große Oberfläche besitzen. Der Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen und über Nacht getrocknet. Man überführt den Niederschlag in einen Tiegel und glüht zweimal je 12 Stunden bei $1000^\circ C$. Nach ca. 12 Stunden verreibt man den Tiegelinhalt im Mörser um eine erneute Oberflächenvergrößerung zu erzielen. Das fertige Präparat wird röntgendiffraktometrisch untersucht.

Bei einem Vergleich mit einem Referenzdiffraktogramm konnten folgende Übereinstimmungen festgestellt werden:

Präparat		Referenzwerte $NiAl_2O_4$	
D [Å]	Intensität (rel.) [%]	D [Å]	Intensität (rel.) [%]
4,639	41	4,650	20
2,834	41	2,846	20
2,420	100	2,427	100
2,003	63	2,013	65
1,636	21	1,642	7
1,541	45	1,549	30
1,417	68	1,423	60
1,222	19	1,227	9
1,158	20	1,161	7
1,045	23	1,048	11

Die Peaks stimmen von der Lage her recht gut überein, auch bei den relativen Intensitäten ist der gleiche Trend zu erkennen. Unterschiede sind möglicherweise auf die Verwendung verschiedener Meßinstrumente zurückzuführen.

Ausbeuterechnung:

Theoretisch: 0,0113 mol $\text{NiAl}_2\text{O}_4 = 2,00 \text{ g}$

Gefunden: 1,20 g

$(1,20 / 2,00) \cdot 100 \% = \underline{60,0 \%}$

Der relativ große Verlust läßt sich durch Bildung des $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Komplexes bei der Fällung mit NH_3 erklären (zu erkennen am blauen Filtrat).

Toxikologie:

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	R25 Giftig beim Verschlucken
	R43 Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich
	S24 Berührung mit der Haut vermeiden
	S37 Geeignete Schutzhandschuhe tragen
	S45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen)

Literatur:

- Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Nr. 57, Ni, B.3; Weinheim; Verlag Chemie; 1966; 8. Aufl.; S. 1148ff
- Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der anorg. Chemie; Berlin u.a.; Walter de Gruyter; 1976; 81.-90. Aufl.; S. 650
- Falbe J., Regitz M.; CD Römpp Chemie Lexikon; Stuttgart u.a.; Thieme; 1995⁹; Vers. 1.0