

Rubine

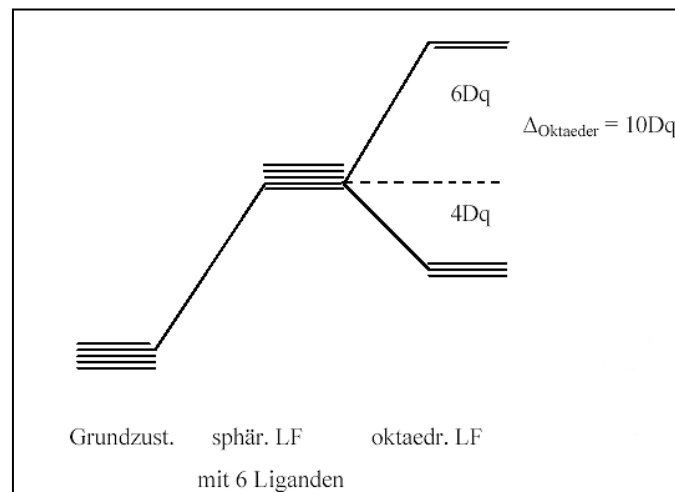
Struktur

Rubine sind Mischkristalle aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Cr_2O_3 , die beide in der Korundstruktur kristallisieren, weshalb auch Rubine Korundstruktur besitzen. Hierbei handelt es sich um eine rhomboedrische Kristallstruktur, in der eine hexagonal-dichteste Kugelpackung von Oxid-Ionen vorliegt, deren Oktaederlücken zu $2/3$ mit Al- bzw. Cr-Ionen in geordneter Weise besetzt sind. Durch die ähnlichen Ionenradien von Al^{3+} und Cr^{3+} - 54 pm bzw. 61 pm - ist das Chrom-Ion in der Lage, das Al^{3+} im Wirtsgitter zu ersetzen. Der geringfügig größere Radius führt allerdings zu einer Kompression der hdp der Oxidionen.

Farbe der Rubine

Bezüglich der Farbigkeit der Rubine lässt sich zeigen, dass nur solche Mischkristalle rein rot erscheinen, die bis zu 8 Mol-% Cr_2O_3 enthalten. Mit zunehmendem Chromanteil verändert sich die Farbe allmählich nach grün.

Die Erklärung dieser Tatsache liefert die Ligandenfeldtheorie: Dem Nebengruppenelement Chrom stehen, im Gegensatz zum Aluminium, d-Orbitale zur Verfügung, die im oktaedrischen Ligandenfeld nach folgendem Muster aufspalten:



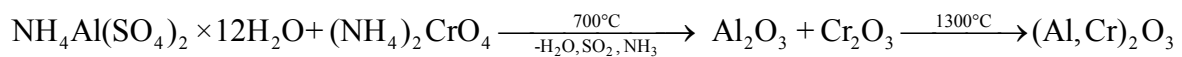
Setzt man eine statistische Verteilung der Chrom-Ionen im Mischkristall voraus, so werden die Chrom-Ionen für geringe Chrom-Gehalte weitgehend isoliert vorliegen und somit nicht direkt miteinander wechselwirken. Die HOMO-LUMO-Energiedifferenz liegt in diesem Fall im Wellenlängenbereich von grünem Licht (ca. 520 nm), das bei der Anregung der d-Elektronen absorbiert wird, weshalb der Rubin rot (Komplementärfarbe) erscheint.

Die Zunahme des Chrom-Gehaltes im Gitter bedingt eine geringere Aufspaltung im Ligandenfeld, da die Cr-Atome miteinander wechselwirken, somit die d-Orbitale überlappen

können und als Folge davon die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO abnimmt. Eine weitere Erklärung ist, dass, da $Dq \sim 1/r^5$ ist (r: Abstand der d-Elektronen vom Kern) und r aufgrund der elektronenanziehenden Wirkung des Nachbar-Chromatoms zunimmt, die HOMO-LUMO-Energiedifferenz kleiner wird. Deshalb verschieben sich die Absorptionsmaxima bathochrom in den Bereich längerer Wellenlängen: Absorbiert wird rotes Licht (ca. 600 nm) und der Rubin erscheint daher grün.

Ansatzberechnung und Darstellung

1. Reaktionsgleichung



2. Ansatz für 250 mg (mmol $\text{Al}_{1,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_3$) Rubin mit 10% Chromgehalt:

Substanz	Molgewicht / g/mol	Masse / g	Stoffmenge / mmol
$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$			
$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$			

3. Ansatz für 250 mg (mmol $\text{Al}_{1,2}\text{Cr}_{0,8}\text{O}_3$) Rubin mit 40% Chromgehalt:

Substanz	Molgewicht / g/mol	Masse / g	Stoffmenge / mmol
$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$			
$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$			

4. Arbeitsvorschrift:

In einem Achatmörser werden die Edukte zu einer homogen aussehenden Mischung verrieben. Diese Mischung wird in einen Tiegel gegeben und anschließend im Simon-Müller-Ofen innerhalb von 6 Stunden langsam auf 700 °C erhitzt. Diese Temperatur wird dann für weitere 12 Stunden gehalten. Die so entstandenen Metalloxide werden wiederum im Mörser verrieben und dann in Tablettenform gepresst. Die Tabletten werden drei Tage bei 1300 °C geglüht.