

Aufgabe	1	2	3	4	5
Punkte (je 10)	10	10	10	10	10

**Klausurteil II: Anorganische Strukturchemie**

26.02.2024

Name: Klein Vorname: Fritzchen Matrikel-Nr. 007

Hinweis: Verwenden Sie für die Antworten den hinter den Fragen freigelassenen Raum. Falls dieser nicht ausreichen sollte, benutzen Sie die Blattrückseiten und machen Sie bei der Frage einen Verweis.

1 Beschreiben Sie die folgenden **Begriffe** aus der Kristallchemie der **Ionenkristalle** und erläutern Sie diese jeweils anhand eines konkreten **Beispiels**.

(a) SHANNON-Radien ( $r$ )

3

- Tabelle der Ionenradien, basierend auf experimentell ermittelten M-O-Abständen in Oxiden (z.B.  $M^{II}O$ , Kalksalz, bzw.  $M^{IV}O_2$ , Rutil-Typ) und der Annahme eines  $O^{2-}$ -Radius von  $140\text{ pm}$  ( $\Rightarrow d_{M-O} - 140\text{ pm} = r_{M^{n+}}$ )
- $r$  hängt von Ladung von  $M^{n+}$  ab ( $\Rightarrow$  höhere Ldg  $\hat{=}$  kleinerer Radius)
- " " " CN " " "
- " " " Spinzustand " " "

(b) MADELUNG-Konstante

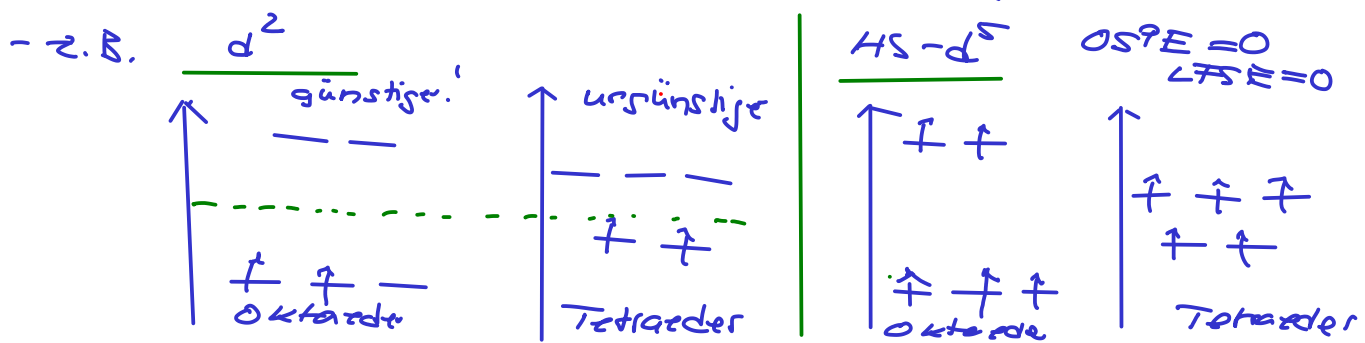
3

- Wert für jeden Strukturtyp, der den E-Gewinn in Relation zur Coulomb-NW eines Paares von Einzelionen ansieht
- Berechnung als durch Summation über alle Nachbarionen
- NaCl: 1.76
- $TiO_2$ :  $\sim 2.4$
- ! bei Strukturtypen mit freien Parametern Keine Konstante

(c) Octahedral Site Preference Energy (Oktaeder-Bevorzugungs-Energie)

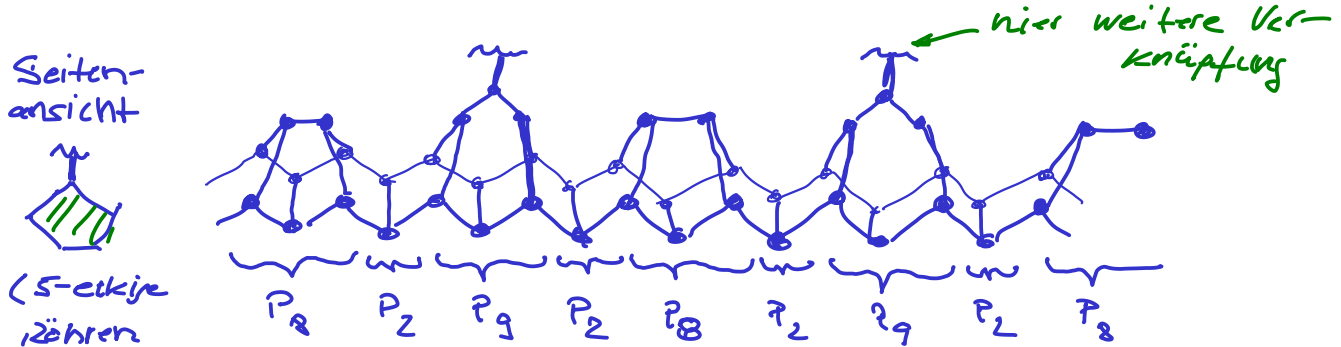
- durch die Unterschiede in den Ligandenfeldstabilisierungsenergien bedingte Bevorzugung der Oktaeder-CN bei bestimmten  $d$ -e-Konfigurationen und Spinzuständen

4



② Das **Element Phosphor** zeichnet sich durch viele Allotrope aus, von denen bei weitem nicht alle strukturell vollständig geklärt sind.

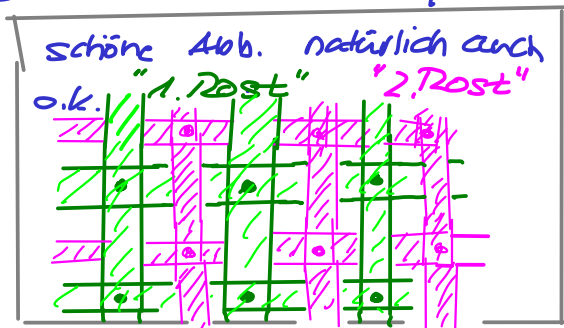
(a) Skizzieren Sie das gemeinsame Bauelement des HITTORF'schen und des faserförmigen Phosphors (das auch die Basis vieler amorpher Phosphor-Modifikationen ist).



3

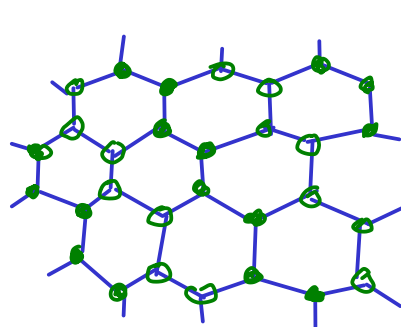
(b) Beschreiben Sie (Zeichnung nicht erforderlich!) die weitere Verknüpfung dieser Baugruppe im Fall des HITTORF'schen Phosphors.

- Röhren aus (a) über 2-bändige P zu Rosten verknüpft (90° zueinander)
- je 2 solcher "Roste" stecken ohne kovalente Bindung ineinander



2

(c) Skizzieren Sie die Struktur der thermodynamisch stabilen schwarzen Form von Phosphor.



- P über der Ebene
- P unter der Ebene

also: gewellte Sechsringe, alternierende zig-zack-Ketten ober- und unterhalb der Schichten

2

(d) Erläutern Sie die Druck-Homologen-Regel sowie das Druck-Abstands-Paradoxon am Beispiel zweier Hochdruck-Formen von Phosphor (Trends der Atomabstände ausreichend!).

Druck-Homologen-Regel: bei höheren Drücken nehmen Elemente häufig die Struktur des schweren Homologen Elementes an. z.B. P(schwarz)  $\xrightarrow{P}$  graues As 1.5

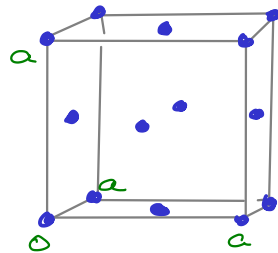
Druck-Abstands-Paradoxon: bei hohen Drücken vergrößern (!) sich die Atomabstände (gegen die Intuition), was aber an der ebenfalls erhöhten CN liegt z.B. P(schwarz, CN=3(+))  $\xrightarrow{P}$   $\alpha$ -P<sub>0</sub> (CN=6) 1.5

③ Das Metall **Calcium** kristallisiert, abhängig von Druck und Temperatur, in den drei Basisstrukturen einfacher Metalle.

(a) Skizzieren Sie die Elementarzellen der drei Modifikationen.

PEARSON-Symbol:  $cF4$

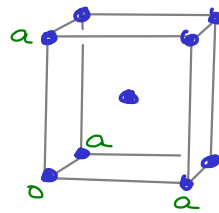
Gitterparameter:  $a = 561.2 \text{ pm}$



$z=4$ , f.c.c.  
Cu-Typ

$cI2$

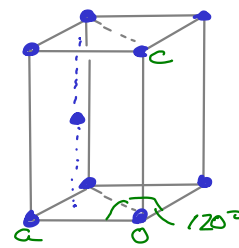
$a=448.0 \text{ pm}$



$z=2$ , b.c.c.  
W-Typ

$hP2$

$a = 400 \text{ pm}, c = 660 \text{ pm}$



$z=2$ , h.c.p.  
Mg-Typ

3.5

(b) Welche Koordinationszahlen und -polyeder haben die Ca-Atome in den drei Formen?

$cF4$  (f.c.c.) CN=12, Kuboktaeder

$cI2$  (b.c.c.) CN=8+6, Würfel + Oktaeder

$hP2$  (h.c.p.) CN=12, Antikuboktaeder

1.5

(c) Mit Zinn und Zink bildet Calcium intermetallische Phasen  $CaM_2$ , die zwei unterschiedlichen Klassen angehören. Benennen Sie diese und beschreiben Sie die Bauprinzipien und Strukturen von  $CaSn_2$  und  $CaZn_2$ . Welche Koordinationszahlen und -polyeder haben die Zn- bzw. Sn-Atome in den beiden Phasen?

•  $CaSn_2$  A1+B2-Elemente  $\Rightarrow$  Zinn-Phase

Prinzip: starke EN-Differenz  $\hookrightarrow$  formale Separation in A1-Kationen (hier  $Ca^{2+}$ ) und B1-Anionen, wobei das Polyanion selber der 8-N-Regel folgt



Abb. As-Schichten oder  $P_4$  auch o.k.  $\left\{ \begin{array}{l} 5 \text{ v.e., 3bindig bzw. isoelektronisch} \\ \text{zu } P \text{ oder } As \\ CN(Sn) = 3 \hookrightarrow \gamma\text{-Tetraedrisch} \end{array} \right.$

2.5

•  $CaZn_2$  A1+B1 und  $AB_2$ -Zusammensetzung

$\hookrightarrow$  Laves-Phase (Frankel-Kasper-Phase)

Prinzip: dichteste Packungen  $\hookrightarrow$  alle Koordinationspolyeder nur mit Dreiecksflächen (aus Tetraeder aufgebaut)

hier: i.c.c.  $\hat{=} MgZn_2 \hookrightarrow MgZn_2$ -Typ

||: AB: ||-Stapelung von Zn-Kapomennetzen

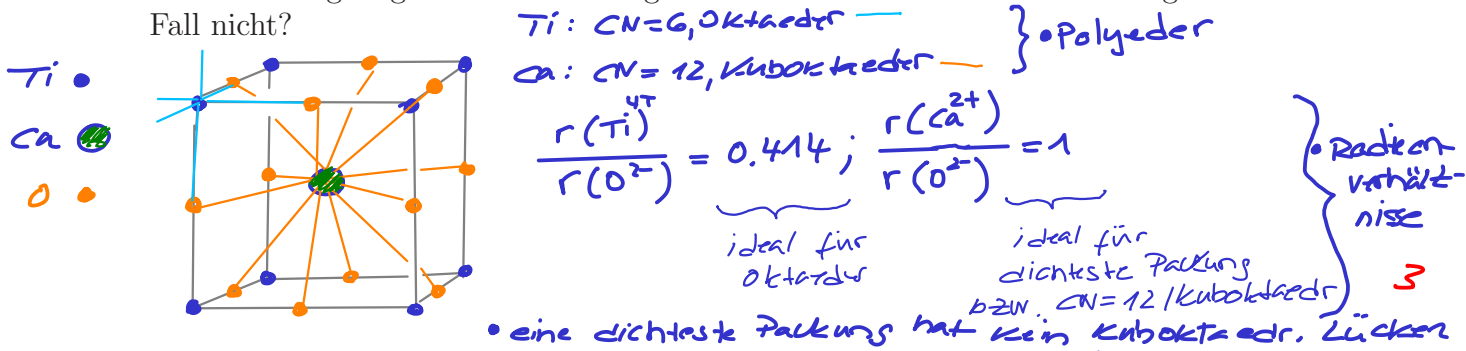
$CN(Ca) = 12 \text{ Zn} + 4 \text{ Ca}$  (FK 16  $\hat{=} 4$ -fach überlapptes gekapptes Tetraeder)

$CN(Zn) = 12 = 6 \text{ Zn} + 6 \text{ Ca}$  (Ikosaeder  $\hat{=} \text{FK } 12$ )

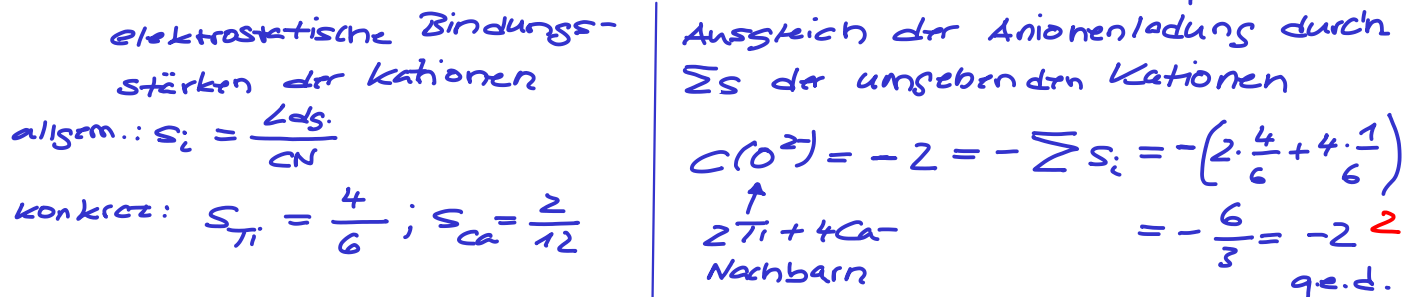
2.5

4 Perowskite (z.B. SrTiO<sub>3</sub>) sind praktisch sehr wichtige Salze mit zwei verschiedenen Metall-Kationen, anhand derer sich die PAULING-Regeln demonstrieren lassen.

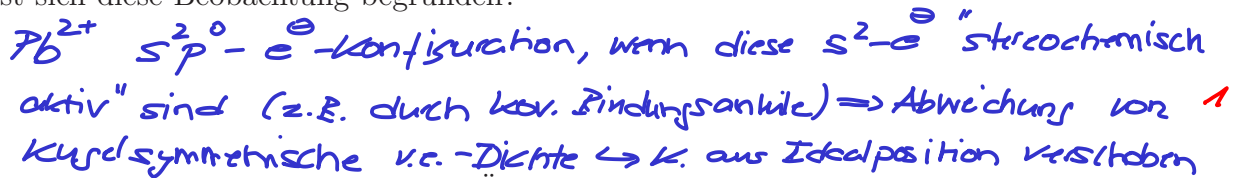
(a) Skizzieren Sie die Elementarzelle von SrTiO<sub>3</sub> und geben Sie die Koordinationspolyeder der beiden Kationen an. Welche idealen Radienverhältnisse zum Oxid-Ion erwarten Sie? Warum gelingt die Beschreibung über eine dichteste Anionen-Packung in diesem Fall nicht?



(b) Zeigen Sie die Gültigkeit der 2. PAULING-Regel für SrTiO<sub>3</sub>. (Ca<sup>2+</sup> zu groß!)



(c) PbTiO<sub>3</sub> kristallisiert in einer verzerrten Variante der idealen Perowskit-Struktur. Wie lässt sich diese Beobachtung begründen?

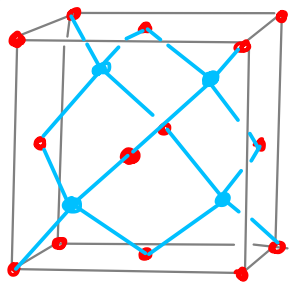


(d) FeTiO<sub>3</sub> (Illmenit) stellt dagegen eine Überstrukturvariante der Korund-Struktur dar.

- Was versteht man unter einer Überstruktur?  
 geordnete Verteilung zweier Atomsorten auf ursprünglich einer Position, dadurch Symmetrieminderung  
 hier Ti<sup>4+</sup> + Fe<sup>2+</sup> im Wechsel auf Al<sup>3+</sup>-Positionen 1
- Beschreiben Sie die Kristallstruktur von Illmenit (Anionen-Packung, KKP's und deren Verknüpfung). Welche der PAULING-Regeln ist hier verletzt?
- O<sup>2-</sup>-Ionen bilden eine hexagonal dichteste Kugelpackung (||: AB:|-Stapelung)
- Fe<sup>2+</sup> u. Ti<sup>4+</sup>-Kationen besetzen 2/3 der Oktaederlücken (CN(Fe) = CN(Ti) = 6)
- wegen h.c.p. sind je 2 KKP's (FeO<sub>6</sub> + TiO<sub>6</sub>) über eine gemeinsame Fläche (!) verknüpft 3
- damit ⇒ 3. Pauling-Regel verletzt, da Flächenverknüpfung möglichst vermieden werden sollte (K zu nah!)

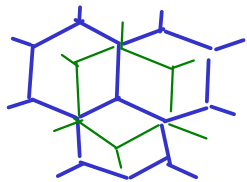
5 Strukturzusammenhänge bei kovalenten Verbindungen lassen sich besonders schön bei den 3D-Raumnetzen des kubischen bzw. hexagonalen **Diamanten** demonstrieren.

(a) Ergänzen Sie hierzu die Tabelle:

	kubischer Diamant	hexagonaler Diamant
Bezug zu dichtesten Kugelpackungen	f.c.c. von $\frac{1}{2}$ der C's $\frac{1}{12}$ der TL besetzt mit $C \hat{=} S+2n$ in Zinkblende	h.c.p. von $\frac{1}{2}$ der C's $\frac{1}{12}$ der TL mit C besetzt $C \hat{=} 2n+S$ in Wurtzit
Skizze der Elementarzelle	$S^{2-} \hat{=} \frac{1}{12}$ der C-Atome $2n^{2+}$ " " " " " 	zu gemein!
C-Ringe inkl. Konformation	gewellte 6-Ringe, alle in Sessel-Konformation	gewellte 6-Ringe, in Sessel- und Wannenkonf.
Bindungsaufgefüllte Variante	$C \rightarrow Si$ , $SiO_2$ Cristobalit $C-C \Rightarrow Si-O-Si$	analog, aber $SiO_2$ in Tridymit-Modifikation
Lückenaufgefüllte Variante	$NaTe$	$CaIn_2, CaSi_2$

(b) Beschreiben Sie die Strukturen von zwei weiteren wichtigen Modifikationen von Kohlenstoff. Welche Lücken- und Bindungsaufgefüllten Varianten kennen Sie hierzu?

1) Graphit: planare Netze  $G^3$  mit  $sp^2$ -C



gestapelt nach  $AB:AB$   $\hookrightarrow$  hexagonaler Graphit

" "  $ABC:ABC$   $\hookrightarrow$  rhomboedrischer "

• Lücken-gefüllt:  $-A1B_2$ ,  $C_2 \hat{=} B_2$ , identische  
Stapelung  
 $-LiC_6$

*Hier fügen  
keine Punkte* [Bds.-gefüllt: - nur gewellt ( $As_2O_3$ )] 2.5

2) Fulleren:  $C_{60}$ -Molekül  $\hat{=}$  Fussball, 12 Fünf- und 20 Sechsecke  
 $sp^2$ -C

• Lücken-gefüllt:  $M@C_{60}$ , M im Fussballeingeschlossen, M z.B. Edelgase, Metallatome etc.

*dito* • [Bds.-gefüllt:  $\rightarrow$  nur exotische Beispiele] 2.5

S