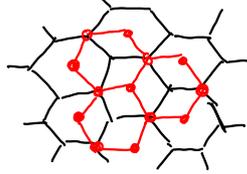


Vorlesung *Anorganische Strukturchemie* (AC-V)

- ① Graphit und Graphit-Intercalate enthalten Kohlenstoff in sp^2 -hybridisierter, trigonal planarer Umgebung (1. Koordinationssphäre).

- (a) Zeichnen Sie die Kristallstrukturen von hexagonalem und rhomboedrischem Graphit in einer Aufsicht auf die Sechsecknetze. Welche 2. Koordinationszahl ($3+X$) haben die C-Atome?

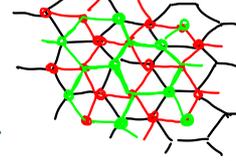
hexagonal $\hat{=}$ | :AB: | - Stapelung
1. Schicht 2. Schicht



$X=6$, trigonal prismatisch

Tipp zum Zeichnen: mit den Atomen über den Sechsecken jeweils starkm.

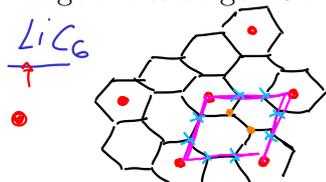
rhomboedrisch $\hat{=}$ | :ABC: | - Stapelung
1. Schicht 2. Schicht 3. Schicht



hier sind dann an jeder Stelle immer 2 Atome / 3 Schichten übereinander

$X=6$, auch trigonal prismatisch

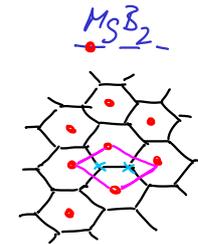
- (b) Graphit-Intercalate enthalten die Graphitschichten in identischer Stapelfolge ('auf Deckung'). Die zusätzlichen Kationen befinden sich immer genau zwischen zwei Sechsringen. Skizzieren Sie die Strukturen von LiC_6 und MgB_2 , die diesem Muster folgen. Bestätigen Sie anhand Ihrer Skizze die chemischen Zusammensetzungen.



EZ₁ enthält $8 \cdot \frac{1}{8} = 1 \text{ Li}$

$2 + \frac{8}{2} = 6 \text{ C-Atome}$

ca. $\frac{1}{2}$ in c-Richtung jeweils



EZ₁ enthält $8 \times \frac{1}{8} \text{ Mg} = 1 \text{ Mg}$

" $2 \cdot \frac{8}{2} = 2 \text{ B}$

- (c) Welche praktische Verwendung hat Graphit und LiC_6 .

- Graphit: Schwarzpigment, Elektrodenmaterial (kein Bandlücke, s. Woche 4 :-)

- LiC_6 : Elektrode im Li-Ionenakku



Halbzelle / Elektrodenreaktion

- ② Die Strukturen von kubischem und hexagonalem Diamant lassen sich von den dichtesten Kugelpackungen oder alternativ von den ZnS-Modifikationen ableiten.

- (a) Beschreiben Sie in Stichworten, wie die Zusammenhänge allgemein sind.

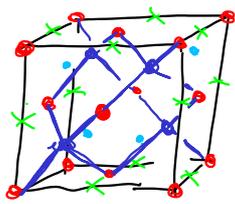
- ZnS-Modifikationen sind Ordnungsvarianten der beiden Diamant-Formen
- S^{2-} (und damit $\frac{1}{2}$ der C-Atome) bilden dichteste Kugelpackungen
- Zn^{2+} (" " " " ") " auch wieder dichteste Kugelp. (verschoben)

s. dazu das neue Video :-)

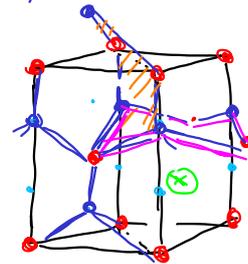
- (b) Skizzieren Sie die beiden dichtesten Kugelpackungen, zeichnen Sie die Positionen aller Tetraederlücken ein und ergänzen Sie die Abbildung, so dass die beiden Diamant-Modifikationen sichtbar werden.

f.c.c. / kubischer Diamant / Zinkblende

h.c.p. / hex. Diamant / Wurtzit



- S^{2-} : f.c.c. (C)
- TL (alle)
- Zn^{2+} (C)



← Wanne
← Sessel

nur Sessel

NaTe: Na^+ in TL+OL die noch freiesind

Ca^{2+} in den OL

- (c) Die beiden Zintl-Phasen NaTl und $CaGa_2$ lassen sich durch Lückenfüllung davon ableiten. Zeichnen Sie in die Abbildung bei (b) die Positionen für die Na^+ bzw. Ca^{2+} -Kationen ein.

- (d) Bestimmen Sie die Zahl der Bindungen/C-Atom. Welche Verbindungen kann man also durch 'Bindungsauffüllung' aus den Diamant-Formen ableiten?

statt mühsamer Rechnung in der FE einfacher:

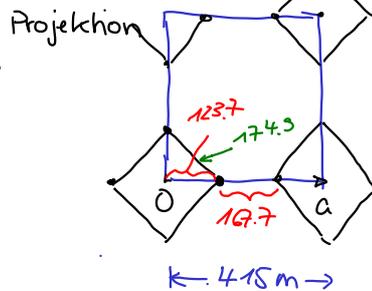
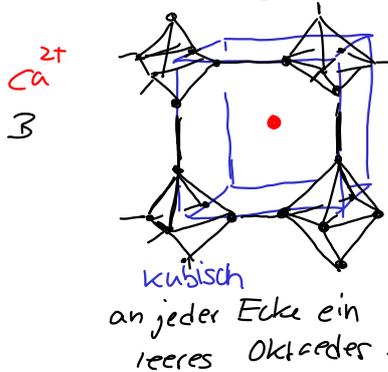
jedes C-Atom hat 4 Bindungen. jede dieser Bindungen gehört zu ≥ 2 C-Atomen, also in Niggli-Schreibweise:

$$C(Bdg)_{4/2} = C: Bdg = 1:2$$

↳ Bindungsauffüllte Varianten sind SiO_2 -Formen Cristobalit + Tridymit

- 3 Wie α -rhomboedrisches Bor folgt auch das Borid CaB_6 den WADE-Regeln.

- (a) Zeichnen Sie die Struktur von CaB_6 (kristallographische Daten: kubisch, $Pm\bar{3}m$, $a = 415$ pm; Ca auf $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$; B auf 0.298, 0, 0).



exo-Bindung: 167.7 pm (d_{exo})
endo- " : 174.3 pm (d_{endo})

das ist typisch für Cluster, dass die exo-Bindungen als 2ZC-Bdg. etwas kürzer sind als die Mehrzentrenbdg. im Cluster

- (b) Zeigen Sie durch Aufstellen der Elektronenbilanz, dass das Poly-Borid-Ion in CaB_6 den WADE-Regeln folgt.

B_6^{2-} : e^- -Zahl: $6 \cdot 3 + 2 = 20e^-$, davon 6 exo- e^- abziehen $\rightarrow 14e^- \hat{=} 7e^-$ -Paare

WADE für $ClOs_0$: $N+1-e^-$ -Paare (s.e.p) mit $N =$ Zahl der Polyeder-ecken: $6+1 = 7$ g.e.d.
 ← skeleton electron pair

- (c) Berechnen Sie die endo- und exo-hedralen B-B-Bindungslängen.

s. Zeichnung bei (a): $d_{exo} = 415 - 2 \cdot (415 \cdot 0.298) = 167.7$ pm

$$d_{endo} = (415 - 0.298) / \cos 45^\circ = 174.3$$

$$\text{oder mit Pythagoras: } d_{endo} = \sqrt{2 \cdot (415 \cdot 0.298)^2} = 174.3$$

- (d) Welche physikalischen Eigenschaften (und Anwendungsmöglichkeiten) erwarten Sie für CaB_6 und LaB_6 ?

elektronenpräzise, s. (c)
d.h. Bandlücke! keine Anwendung

↑ elektrisch leitfähig
• niedrige e^- -Austrittsarbeit
• \rightarrow Kathodenmaterial für Elektronenmikroskopie

Anleitung zum Aufbau bitte im Video schauen