

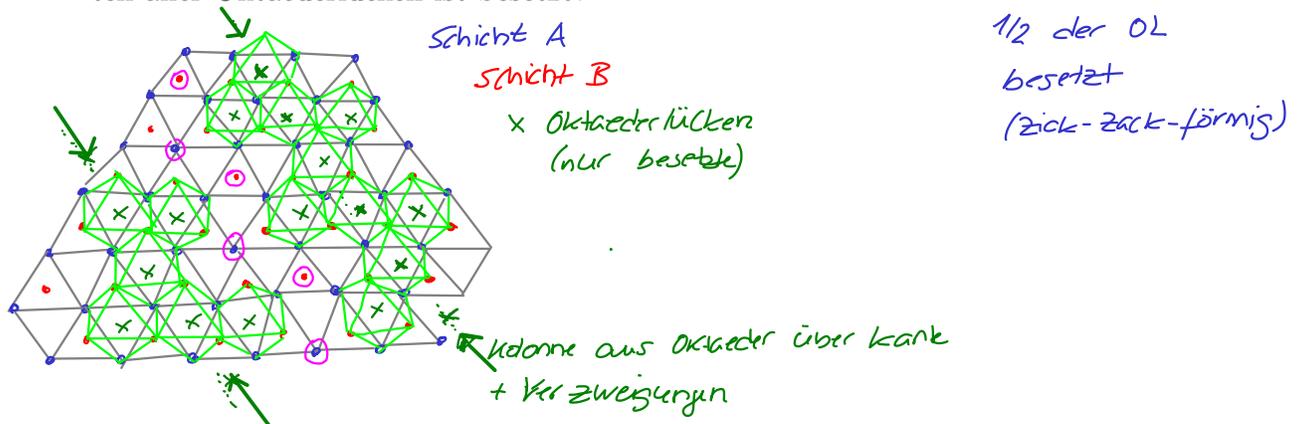
Vorlesung *Anorganische Strukturchemie/Festkörperchemie II*

- ① Die Beschreibung der Ionenkristallstrukturen über dichteste Packungen der Anionen ermöglicht auch (im Sinne einer Gruppe-Untergruppe-Beziehung) viele **Relationen zwischen den Strukturtypen**. Ergänzen Sie dazu die folgenden Aussagen:

- (a) Der  $\text{CdCl}_2$ -Typ ist eine Defektvariante des  $\dots$  *Nace*  $\dots$ -Typs, bei dem die Hälfte der *Oktaeder*-Lücken leer bleibt.
- (b) Der  $\text{BiI}_3$ -Typ ist eine Defektvariante des  $\text{CdI}_2$ -Typs, bei der  $\dots$  *1/3*  $\dots$  der Bi-Atome fehlen.
- (c)  $\text{Li}_2\text{O}$  ist ein Antityp der  $\dots$  *(Fluorit) CaF<sub>2</sub>*  $\dots$ -Struktur.
- (d) Die Struktur von  $\text{HgI}_2$  ist eine Defektvariante der  $\dots$  *(Li<sub>2</sub>O) CaF<sub>2</sub>*  $\dots$ -, der  $\dots$  *OPb*  $\dots$ - oder der *Zinkblende* Struktur, in der  $\dots$  *3/4*  $\dots$ ,  $\dots$  *1/2*  $\dots$  bzw.  $\dots$  *1/2*  $\dots$  der *besetzten* Tetraederlücken leer bleiben.
- (e) Die Korund-Struktur ist eine Defekt-Variante des  $\dots$  *NIAs*  $\dots$ -Typs, in der  $\dots$  *1/3*  $\dots$  der *Oktaeder*-Lücken fehlen.
- (f)  $\text{Li}_2\text{O}$  ist eine gestopfte (aufgefüllte) Variante von  $\dots$  *f.c.c.*  $\dots$ , *Zinkblende* oder  $\dots$  *Hg<sub>2</sub>I<sub>2</sub>*  $\dots$  *SiS<sub>2</sub>*  $\dots$ .

- ② Die Struktur von **Olivin**,  $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ , läßt sich (ähnlich wie die Spinell-Struktur aus der f.c.c.-Anordnung der  $\text{O}^{2-}$ ) mit einer hexagonal dichten Kugelpackung der Oxid-Ionen beschreiben. (ggf. Web-Seite zur Silicatchemie, Kap. 2.1., zu Hilfe nehmen).

- (a) Skizzieren Sie zwei Schichten einer hexagonal dichtesten Kugelpackung und markieren Sie die Oktaederlücken, die von  $\text{Mg}^{2+}$ -Kationen besetzt sind. Welcher Anteil aller Oktaederlücken ist besetzt?



- (b) Welcher Anteil aller Tetraederlücken ist mit  $\text{Si}^{4+}$ -Kationen besetzt? Zeichnen Sie auch deren Positionen in die Abbildung (a) mit ein.

olivine natürlich

(c) Welche Unterschiede bestehen bezüglich der Verknüpfung der Tetraeder- und Oktaeder-Lücken untereinander zwischen Spinell- und ~~Granat~~ Olivinstruktur? (! Die Schichten aus (a) sind so gegeneinander versetzt, dass die  $[MgO_6]$ -Oktaeder keine gemeinsamen Flächen haben!)

- alle Tetraeder sind isoliert (bei beiden Strukturtypen)
- alle Oktaeder haben 6 gemeinsame Kanten mit Nachbaroktaedern

f. Spinell: s. Analogie der Cu-Positionen im  $MgCu_2$ -Typ mit den Oktaederzentren ( $\Rightarrow$  x3d-Wechsel)

(d) Zeigen Sie, dass die 2. PAULING-Regel für ~~Granat~~ Olivin gilt.

jedes Oxid-Ion gehört zu einem Tetraeder und 3 Oktaedern, d.h.

$S(Mg^{2+}) = \frac{2}{6}$   
 $S(Si^{4+}) = \frac{4}{4}$

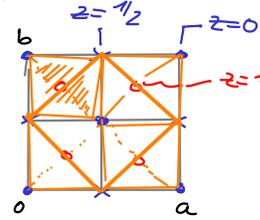
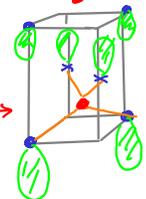
elektrostatische Valenzen der Kationen

jedes  $O^{2-}$ :  $2 = \frac{2}{6} \cdot 3 + \frac{4}{4} \cdot 1$  g.e.d.

Bei sog. **Antitypen** sind die Kationen- und Anionenpositionen vertauscht. Das kann sehr unterschiedliche Gründe haben.

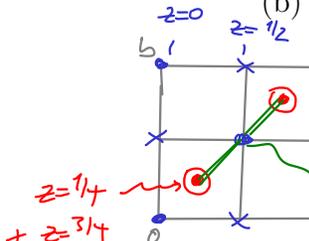
(a) Skizzieren Sie eine Polyeder-Schicht aus der Struktur von  $PbO$ . Warum liegt hier ein Antityp vor?

$z=3/4 \rightarrow$  kein  $OS_1$  aber  $4p^1$   
 $O$  nur bei  $z=1/4$



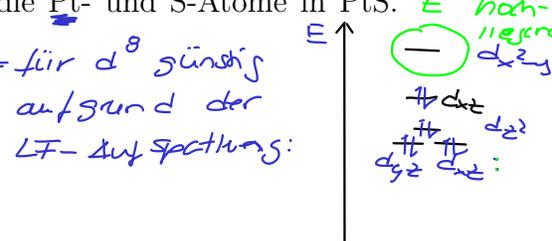
$z=1/2$   
 $z=0$   
 $z=1/4$ , nur diese besetzt mit  $O^{2-}$   
 Polyeder  $\hat{=}$  Tetraeder um  $Pb$   
 $Pb^{2+}$  mit Lone-Pair ( $s^2$ ) nach oben/unten bilden f.c.c.

(b) Welche Koordinationszahl und -geometrie haben die Pt- und S-Atome in  $PtS$ . Warum liegt hier ein Antityp vor?

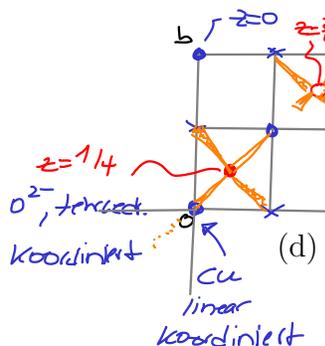


$Pt^{2+}$ :  $d^8$ , CN=4 quadratisch planar  
 $O^{2-}$ : CN=4, tetraedisch

Pt damit in quadratischer Koordination



(c) Cuprit,  $Cu_2O$ , lässt sich ebenfalls über eine Packung der Kationen beschreiben. Wie sind hier die Koordinationszahlen der beiden Ionensorten? Warum tritt hier ein Antityp auf? Was ist das besondere an dieser Struktur?



$Cu$  bilden f.c.c., nur  $1/4$  der TL besetzt  $\Rightarrow$  lineare Koordination für  $Cu^+$ .  
 Besonderheit: 2 ineinander geschichtete Diamant (aus  $O^{2-}$ )-Strukturen ohne direkte  $Cu-O$ -Bindung

(d) Welcher Bezug (im Sinne von Aufgabe 1) besteht zwischen der Strukturen von Cuprit und  $PtS$ ?

aus Abb. in (b) und (c) folgt, dass  $Cu_2O$  eine Defektivariante von  $PtS$  ist ( $Pt_2S_2$ )  
 f.c.c.  $\uparrow$   $1/4$  TL gefüllt  
 f.c.c.  $\leftarrow$   $1/2$  der TL spärlich