

Herzlich willkommen nach Konstanz

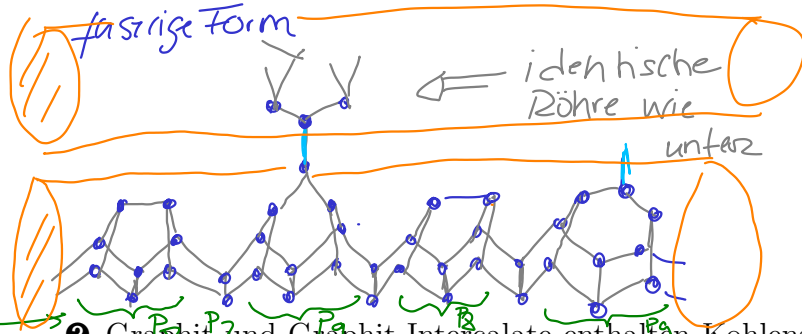
zur heutigen Übung

- wir besprechen heute die Aufgabe 3 von Woche 4 noch
- daraus ergibt sich recht gut ein kleiner Abschnitt zu Lücken in Kugelpackungen

(das brauchen wir dann für die Sätze

+ ist in Freiburg den Studierenden  
schon gut bekannt)

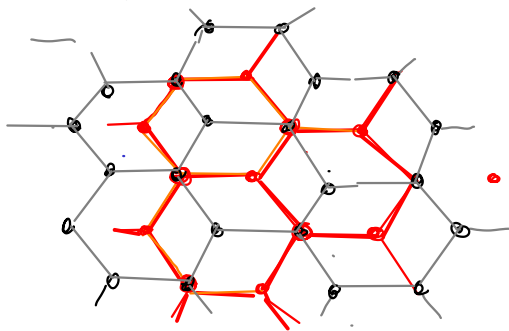
- 1 Die Struktur des 'faserigen' (auch RUCK'schen) Phosphors und des Polyphosphans  $H_6P_{20}$  lassen sich von der Struktur des HITTORF'schen Phosphors ableiten. Skizzieren Sie die Strukturen der beiden Stoffe. (Hinweis:  $20 = 2 \times 9 + 2$ )



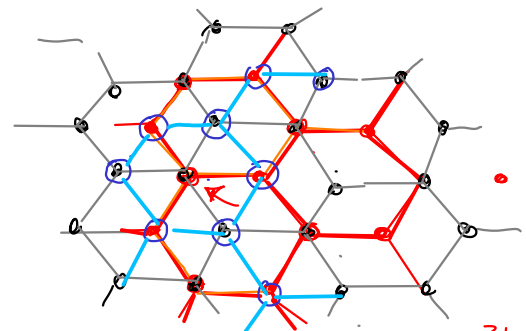
- 2 Graphit und Graphit-Intercalate enthalten Kohlenstoff in  $sp^2$ -hybridisierter, trigonal planarer Umgebung (1. Koordinations sphäre).

- (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 | :A B: |

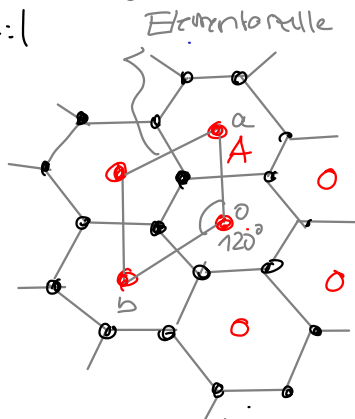


rhomboedrischer Graphit | :A B C: |



- (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  $LiC_6$  and  $MgB_2$ , die diesem Muster folgen. Bestätigen Sie anhand Ihrer Skizze die chemischen Zusammensetzungen.

| :AA: |

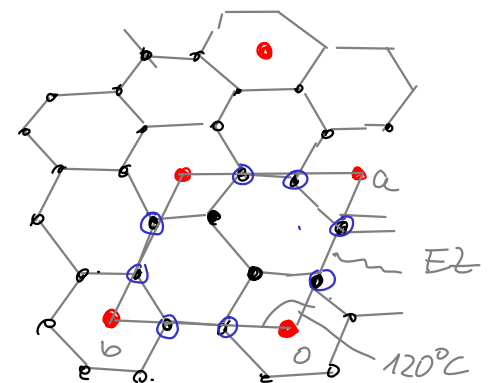


Zahl der Atome in EZ

A:  $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$

BC: = 2

↳  $MgB_2$



$Li^+ : 8 \cdot \frac{1}{8} = 1$

C : • 2x

C :  $0 \frac{8}{6} = 6$  q.ed.

$Li^+ e^- + C_6$

auf Flächen mit  $n^2$

- (c) Welche praktische Verwendung hat Graphit und  $LiC_6$ .
- Graphit: - Anodenmaterial (elektr. Leiter)

- Schwarzpigment

- Schmierstoff

$LiC_6$ : - Elektrodenmaterial in Li-Ionenakku

•  $S_4N_4$

•  $As_4S_4$

?

3 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.

$S^{2-}$  bilden dichteste Kugelpackungen  
 $Zn^{2+}$  besetzen darin die 4 öf-f-k ( $\frac{1}{2}$ ) der Tetraederlücken  
 für  $Zn^{2+} = S^{2-} \Rightarrow C \hookrightarrow$  zwei Diamantformen

Lücken in dichtesten Kugelpackungen  
 $\downarrow$   
 S.U.

(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.

S.U.

(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.

S. Freitag

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



auf 1 C  $\downarrow$

Zahl der Bindungen

$$\frac{4}{2} = 2 \quad "$$

Niggli:  
 $SiO_2 \hat{=} SiO_{4/2}$

f.c.c. / kubischer D.  
 $\hookrightarrow$  Cristobalit ( $SiO_2$ )

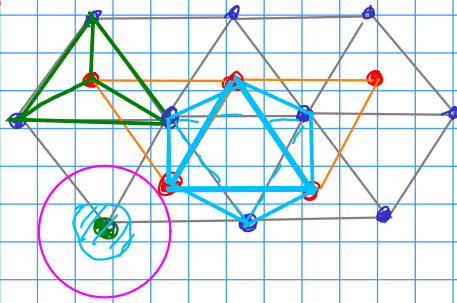
h.c.p. / hex. D.

$\hookrightarrow$  Tridymit ( $SiO_2$ )

# Lücken in dichtesten Kugelpackungen

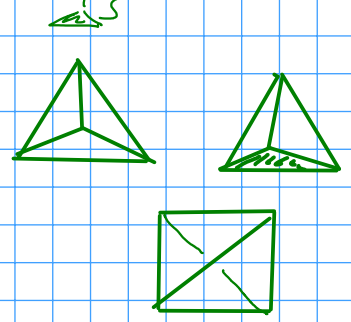
Welche?

A B



- A
- B

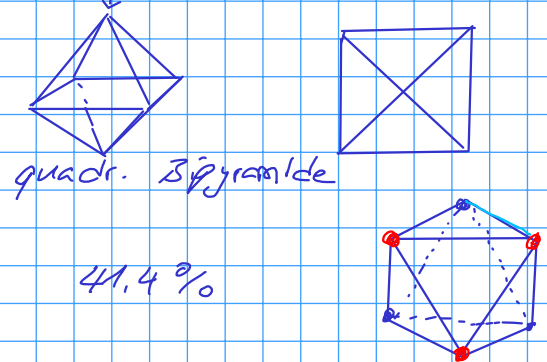
• Tetraederlücken



• 22% des Kugelradius

beide Polyeder packen den Raum (zwischen A+B)

• Oktaederlücken



quadr. Bipyramide

41.4%

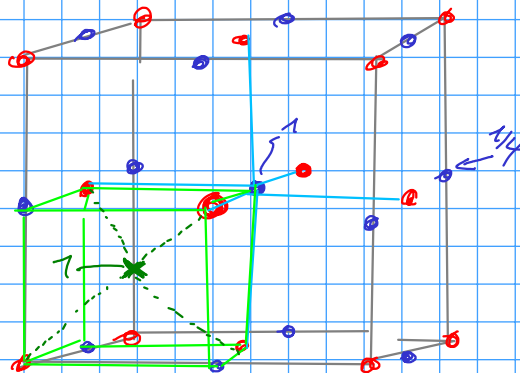
trigonales Antiprism

Wie viele?

z.B. für f.c.c.

• S<sup>2-</sup>

- x<sub>1</sub> y<sub>1</sub> z
- 1/2 x<sub>1</sub> 1/2 y<sub>1</sub> z
- x<sub>1</sub> 1/2 x<sub>1</sub> 1/2 z
- 1/2 x<sub>1</sub> y<sub>1</sub> 1/2 z



Zahl Atome (Anionen)

$$8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4 \leftarrow N$$

Oktaederlücken (OL) N

$$1 + 12 \cdot \frac{1}{4} = 4 \leftarrow N$$

alle OL besetzt: NaCl

1/2 der OL " : CsCl<sub>2</sub>

Tetraederlücken (TL) x 2N

$$\text{Zahl: } = 8 \cdot 1 = 8 \leftarrow N$$

alle TL besetzt: A<sub>2</sub>B

LizO - Typ  $\hat{=}$  anti-CaF<sub>2</sub> - Typ (Fluorit)

1/2 der TL besetzt: ZnS (Zinkblende) (S.o.)

für h.c.p.

- = 2\*
- x TL 4\*
- OL 2\*

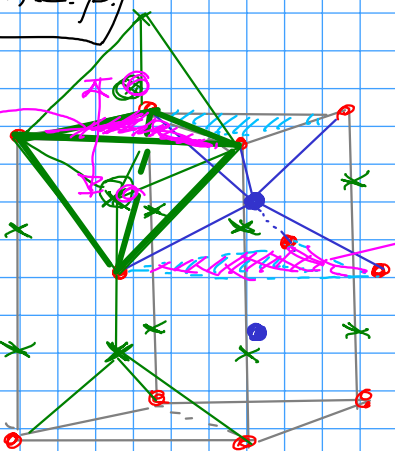
S<sup>2-</sup> A -

gemeinsame Fläche zw. Tetraedern

B = 2

gemeins. Fläche zwischen OL

A -



h.c.p.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{alle OL besetzt: NiAs-Typ} \\ \quad \quad \quad \rightarrow \text{kein echter Ionenkristall} \\ \text{alle TL besetzt: NiF} \end{array} \right. !$

f.c.c. ausschliesslich gem. Kanten zwischen gleichen Polyedern

$\Rightarrow$  alle Salzstrukturen ableitbar.  $\Leftarrow$

- S. Kap. 4.2. Ionenkristalle (diese VL) ] - Web-Seiten
- mit Videos:  $\hookrightarrow$  Chemie der Metalle
- $\rightarrow$  Kap. 2.3. ]