

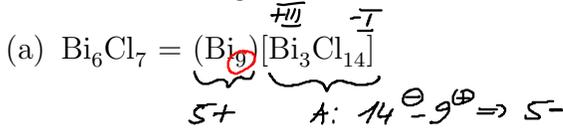
13.12.2024

# Übung zur 8. Woche

C. Röhr

## Vorlesung Anorganische Strukturchemie/Festkörperchemie II

- 1 Bismut-Subhalogenide enthalten neben 'einfachen' Halogenido-Bismutat(III)-Anionen kationische Cluster. Zwei Beispiele sind  $\text{Bi}_6\text{Cl}_7$  und  $\text{Bi}_5\text{Br}_4$ . Skizzieren Sie die in diesen beiden Verbindungen enthaltenen, nach den WADE-Regeln elektronenpräzise Cluster.

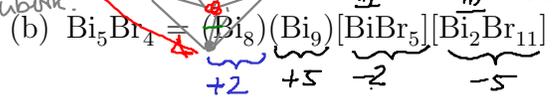
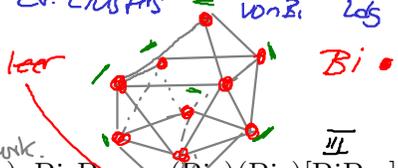


Anion:  
Sn<sub>3</sub><sup>4-</sup> analog

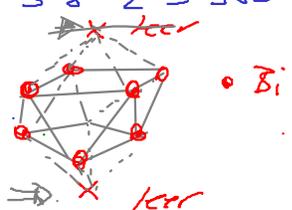
e<sup>-</sup>-Bilanz: 5 · 9 - 5 ⇒ 40<sup>+</sup> ⇒ 20 e<sup>-</sup>-Paare  
 - 9 Bi-Lone Pairs 15 e<sup>-</sup>-Paare ↓  
 11 e<sup>-</sup> = s.e.p.  
 ⇒ 9 + 2 ⇒ nido-Cluster  
 10er-Polyeder -1 Ecke

Atomzahl des Clusters  
 Wade: N+1 ⇒ close  
 N+2 ⇒ nido  
 N+3 ⇒ arachno

10er Grundpolyeder:  
quadratisches Antiprisma, 2\* überk.



e<sup>-</sup>-Bilanz: 5 · 8 - 2 = 38e<sup>+</sup> ⇒ 19 e<sup>-</sup>-Paare  
 - 8 e<sup>-</sup>-Paare LP  
 11 e<sup>-</sup>-Paare, s.e.p.  
 8 + 3 ⇒ N + 3 ⇒ arachno



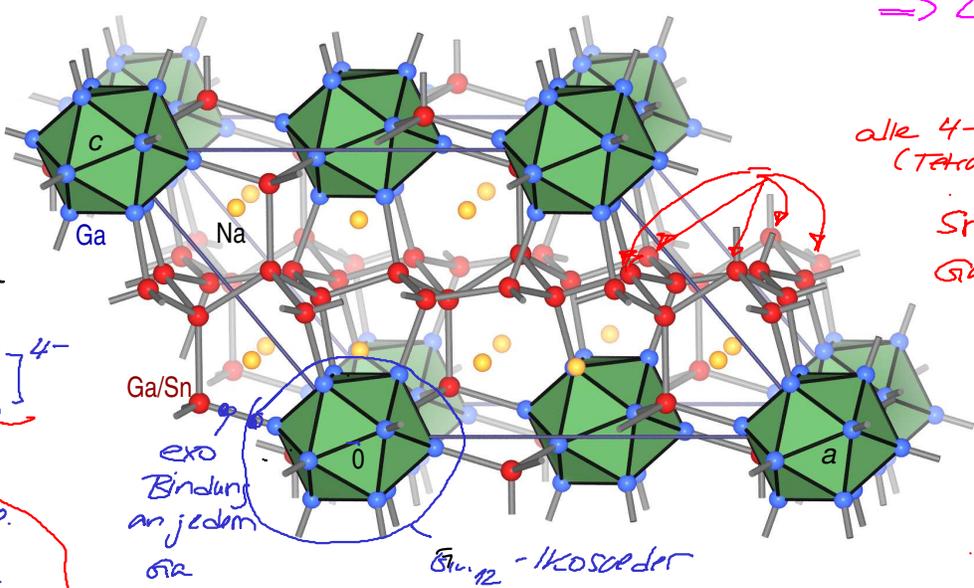
- 2 Die Abbildung zeigt die Struktur der ternären ZINTL-Phase  $\text{Na}_3\text{Ga}_8\text{Sn}_3$ . Zeigen Sie, dass auch hier die Elektronenzählregeln gelten (ionische Zerlegung, Ladungsbilanz; Sn:Ga-Verhältnis der statistisch mit Sn+Ga besetzten roten Atome).

ionische Zerlegung (nach Zintl):

$\text{Na}_3\text{Ga}_8\text{Sn}_3$   
 ↓ · 2  
 $6 \text{Na}^+ + [\text{Ga}_{16}\text{Sn}_6]^{6-}$   
 $6 \text{Na}^+ + [\text{Ga}_{12}]^{2-} + [\text{Ga}_4\text{Sn}_6]^{4-}$

close: N+1 s.e.p.  
 12 · 3 = 36 ⇒ 24 ⇒ 12 e.p.

benötigt 12 e.p. da close Cluster ⇒ Cluster-Ladung -2

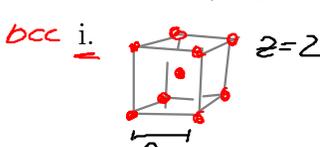
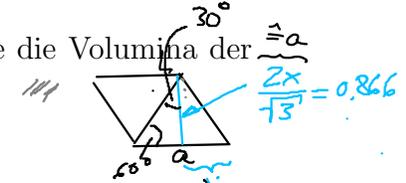


⇒ Live b. Timon!  
 alle 4-bändig (Tetraeder), also:  
 $\text{Sn}^0$   
 $\text{Ga}^-$  } 8 - N = 4

Ladung aus ionischer Zerlegung passt zu den Bindigkeiten

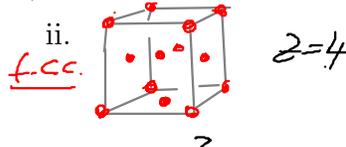
In der Übung zur Woche 1 haben wir gesehen, dass das Metall **Calcium** alle drei Basis-Strukturen der Metalle einnimmt.

- (a) Zeichnen Sie die drei Strukturen (s. Übung 1), berechnen Sie die Volumina der Elementarzellen und die Dichte ( $M_{Ca} = 40.08 \text{ g/mol}$ ).
- b.c.c./W-Typ ( $Im\bar{3}m$ ,  $a = 448.0 \text{ pm}$ )  $\Rightarrow 4.48 \text{ \AA}$
  - f.c.c./Cu-Typ ( $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 561.2 \text{ pm}$ )
  - h.c.p./Mg-Typ ( $P6_3/mmc$ ,  $a = 400$ ,  $c = 660 \text{ pm}$ )



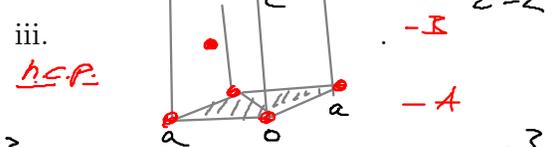
$$V_{EZ} = a^3 = 89 \text{ \AA}^3$$

$$\frac{2}{44.96 \text{ \AA}^3/\text{ka}}$$



$$V_{EZ} = a^3 = 176.7 \text{ \AA}^3$$

$$\frac{4}{44.8 \text{ \AA}^3/\text{ka}}$$



$$V = A \cdot c = 91.4 \text{ \AA}^3$$

$$\frac{2}{138 \text{ \AA}^2 \cdot 66 \text{ \AA}}$$

$$\frac{2}{45.7 \text{ \AA}^3}$$

mit  $s = \frac{m}{V}$  also:

$$s = \frac{M_{Ca}}{N_A V_{Atom}}$$

$$s = 1.48 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

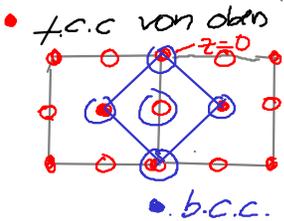
$$s = 1.51 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

$$1.45 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

(b) Welche Konsequenzen ergeben sich aus den Werten aus (a) für die Phasenbeziehungen zwischen den allotropen Formen von Calcium?

- f.c.c.: am dichtesten  $\Rightarrow$  Raumtemperaturform
  - b.c.c.: weniger dicht  $\Rightarrow$  Hochtemperaturform  $> 740 \text{ K}$
  - h.c.p.: ?? Höchst-T-Form?? aber bei  $688 \text{ K}$  beobachtet ??
- $\hookrightarrow$  Struktur falsch!  $\Rightarrow$  geringe H-Gehalte von  $\sim 0.3\%$ !

(c) Welche 'Mechanismen' (Verzerrungen, Verschiebungen o.ä.) ergeben sich für die Phasenumwandlungen zwischen den drei Calcium-Modifikationen?



- f.c.c.  $\leftrightarrow$  h.c.p. Verschiebungen dichtester Schichten der Ebene  
||: ABC: | ||: AB: |
- f.c.c.  $\leftrightarrow$  b.c.c. Verzerrungen über tetr. I/c/a-Verhältnisse (Martensit-Umwandlung) s. Video dazu

(d) Berechnen Sie die Raumerfüllung der ersten beiden Strukturen aus Aufgabe (a).

Anleitung s. a.: <https://www.tec-science.com/de/werkstofftechnik/aufbau-der-metalle/herleitung-der-packungsdichte/>

i: b.c.c.

$$\frac{\sqrt{3}}{3} \cdot \pi = 0.68 \text{ (68\%)}$$

ii: f.c.c.

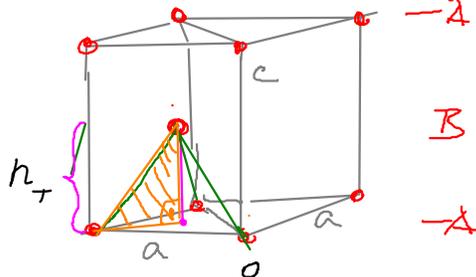
$$\frac{\sqrt{2}}{6} \cdot \pi = 0.74 \text{ (74\%)}$$

analog, Brückung der Kugeln auf der Flächendiagonale

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad V_{EZ} = a^3$$

(e) Berechnen Sie das ideale c:a-Verhältnis für die hexagonal dichteste Kugelpackung [h.c.p. (a) iii.]. Passt der Wert zu den Angaben aus (a) für diese Ca-Modifikation?

Anleitung s. a.: <https://math.stackexchange.com/questions/11085/height-of-a-tetrahedron>



$$c = 2 * \text{Tetraederhöhe } h_T$$

$$\frac{c}{a} = \frac{2 \cdot \sqrt{6}}{3} = 1.633$$

also nicht allzu komplizierte Geometrie liefert die bekannten Zahlen für die Raumerfüllung, c/a etc.