

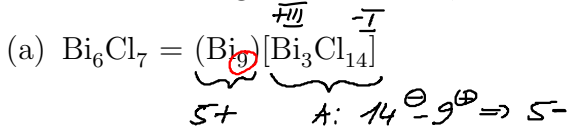
13.12.2024

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 Bi_6Cl_7 und Bi_5Br_4 . Skizzieren Sie die in diesen beiden Verbindungen enthaltenen, nach den WADE-Regeln elektronenpräzise Cluster.



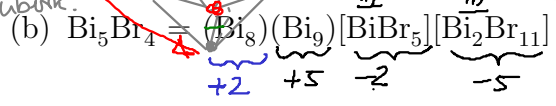
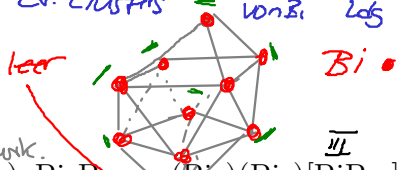
Anion:
 Sn_3^{4-} analog

e^- -Bilanz: $5 \cdot 9 - 5 \Rightarrow 40 \ominus \Rightarrow 20 e^-$ Paare
 - 9 Bi-Lone Pairs $15 e^-$ Paare
11 e^- = s.e.p.

Wade: $N+1 \Rightarrow$ close
 $N+2 \Rightarrow$ nido
 $N+3 \Rightarrow$ arachno

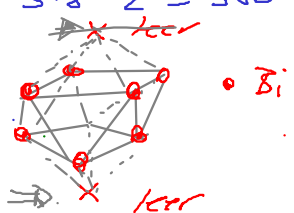
Atomzahl des Clusters
 $\cong 9+2 \Rightarrow$ nido-Cluster
 10er-Polyeder -1 Ecke

10er Grundpolyeder:
quadratisches Antiprisma, 2* überk.



e^- -Bilanz: $5 \cdot 8 - 2 = 38 e^- \Rightarrow 19 e^-$ Paare
 - 8 e^- Paare LP
11 e^- Paare, s.e.p.

$8+3 \Rightarrow N+3 \Rightarrow$ arachno



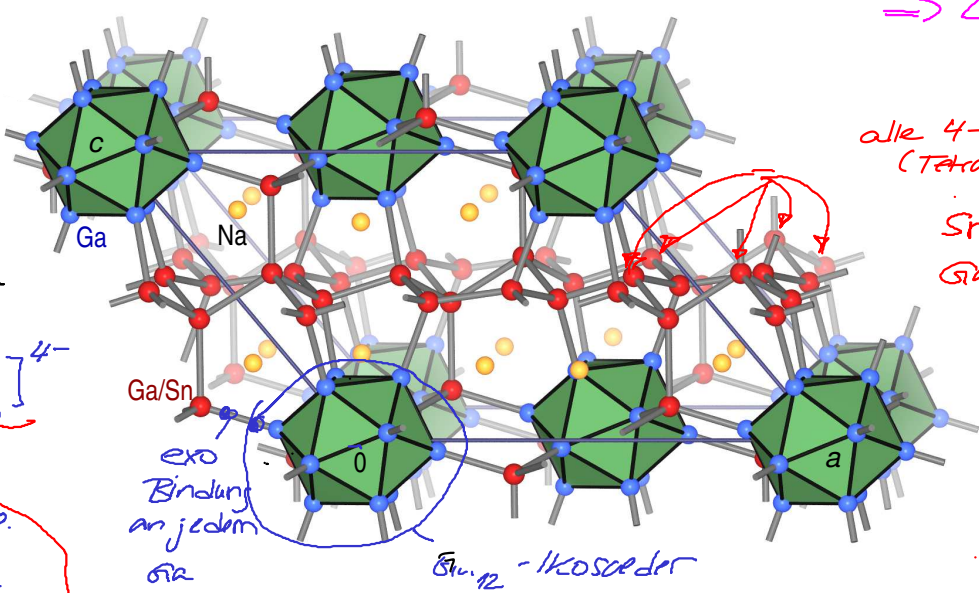
- 2 Die Abbildung zeigt die Struktur der ternären ZINTL-Phase $\text{Na}_3\text{Ga}_8\text{Sn}_3$. Zeigen Sie, dass auch hier die Elektronenzählregeln gelten (ionische Zerlegung, Ladungsbilanz; Sn:Ga-Verhältnis der statistisch mit Sn+Ga besetzten roten Atome).

ionische Zerlegung (nach Zintl):

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

close: $N+1$ s.e.p.
 $12 \cdot 3 = 36 \Rightarrow 24 \Rightarrow 12 \text{ e.p.}$

benötigt 13 e.p. da close Cluster
 \Rightarrow Cluster-Ladung -2

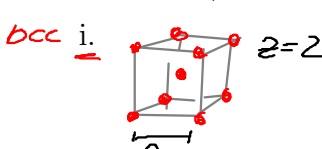
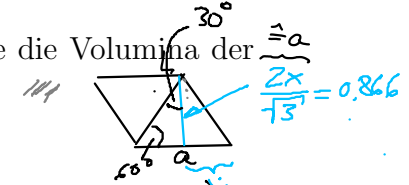


\Rightarrow Live b. Timon!
 alle 4-bändig (Tetraeder), also:
 $\text{Sn}^0 \} 8-N=4$
 $\text{Ga}^- \}$

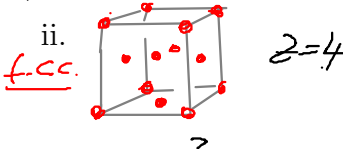
Ladung aus ionischer Zerlegung passt zu den Bindigkeiten

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

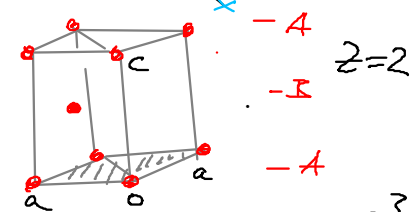
- (a) Zeichnen Sie die drei Strukturen (s. Übung 1), berechnen Sie die Volumina der Elementarzellen und die Dichte ($M_{Ca} = 40.08 \text{ g/mol}$).
- b.c.c./W-Typ ($Im\bar{3}m$, $a = 448.0 \text{ pm}$) $\Rightarrow 4.48 \text{ \AA}$
 - f.c.c./Cu-Typ ($Fm\bar{3}m$, $a = 561.2 \text{ pm}$)
 - h.c.p./Mg-Typ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



$V_{EZ} = a^3 = 89 \text{ \AA}^3$
 $\cdot 2$
 $\frac{178}{44.96 \text{ g/mol}} = 1.48 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$



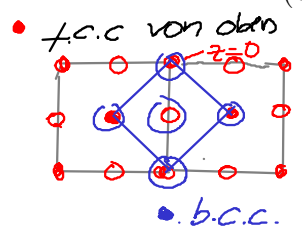
$V_{EZ} = a^3 = 176.7 \text{ \AA}^3$
 $\cdot 4$
 $\frac{706.8}{44.96 \text{ g/mol}} = 1.51 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$



$V = A \cdot c = 91.4 \text{ \AA}^3$
 $\cdot 2$
 $\frac{182.8}{44.96 \text{ g/mol}} = 1.45 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

mit $s = \frac{m}{V}$ also:
 $s = \frac{M_{Ca}}{N_A V_{Atom}}$

- (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 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/>

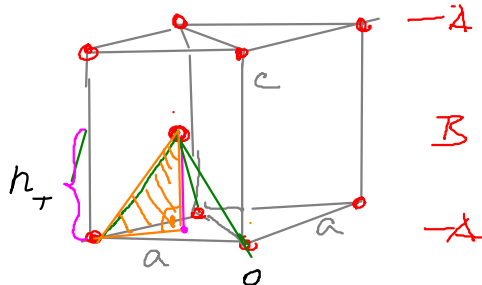
i: b.c.c. $\frac{\sqrt{3}}{3} \cdot \pi = 0.68$ (68%)

ii: f.c.c. $\frac{\sqrt{2}}{6} \cdot \pi = 0.74$ (74%)
 analog, Brückung der Kugeln auf der Flächendiagonale

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

(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>



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

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