

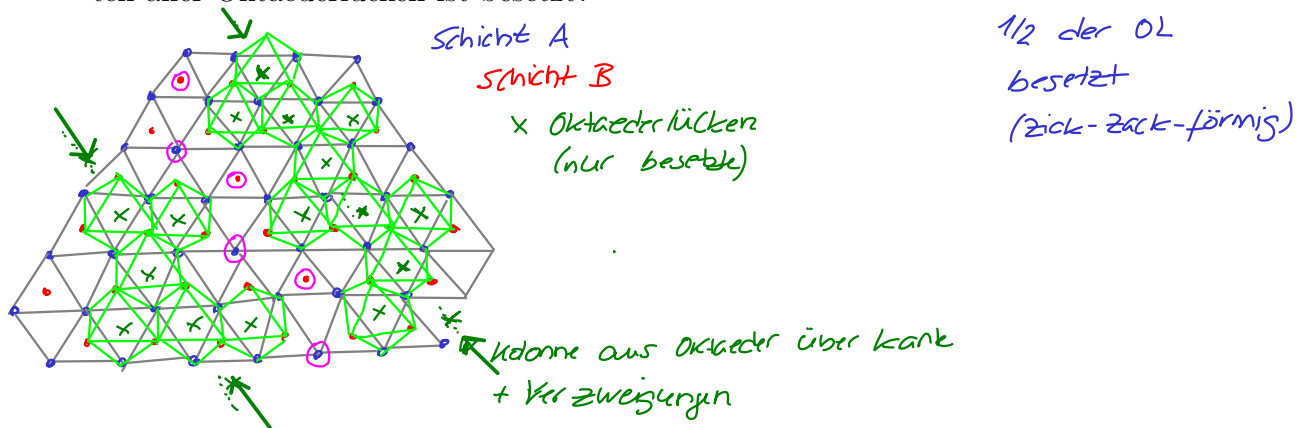
Vorlesung *Anorganische Strukturchemie/Festkörperchemie II*

- 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 CdCl_2 -Typ ist eine Defektvariante des \dots *Nace* \dots -Typs, bei dem die Hälfte der *Oktaeder*-Lücken leer bleibt.
- (b) Der BiI_3 -Typ ist eine Defektvariante des CdI_2 -Typs, bei der \dots *1/3* \dots der Bi-Atome fehlen.
- (c) Li_2O ist ein Antityp der \dots *(Fluorit) CaF₂* \dots -Struktur.
- (d) Die Struktur von HgI_2 ist eine Defektvariante der \dots *(Li₂O) CaF₂* \dots -, der *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) Li_2O ist eine gestopfte (aufgefüllte) Variante von \dots *f.c.c.* \dots , *Zinkblende* oder \dots *Hg₂I₂* \dots *SiS₂* \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 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 Mg^{2+} -Kationen besetzt sind. Welcher Anteil aller Oktaederlücken ist besetzt?



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

nur 1/8 aller TL besetzt, o markiert jeweils unter bzw. über der Atomen der Schichten A+B

olivin 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.

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

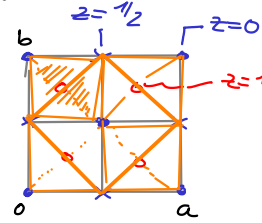
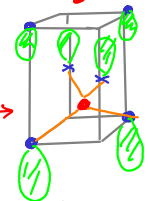
elektrostatische Valenzen der Kationen

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.

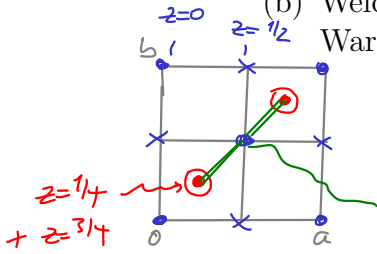
(a) Skizzieren Sie eine Polyeder-Schicht aus der Struktur von PbO . Warum liegt hier ein Antityp vor?

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

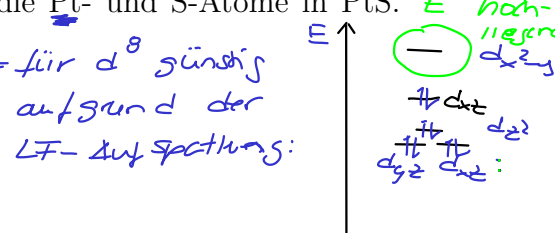


$z=1/2$
 $z=0$
 $z=1/4$, nur diese besetzt mit O^{2-}
 Polyeder $\hat{=}$ Tetraeder um Pb
 Pb^{2+} mit Lone-Pair (s^2) nach oben/unten bilden f.c.c.

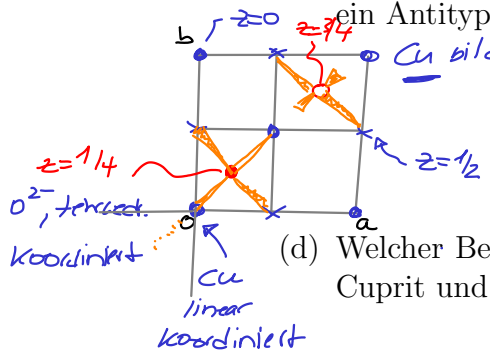
(b) Welche Koordinationszahl und -geometrie haben die Pt- und S-Atome in PtS . Warum liegt hier ein Antityp vor?



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 den 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 spürt