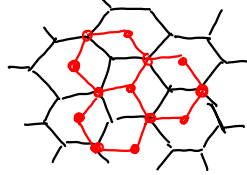


Vorlesung *Anorganische Strukturchemie (AC-V)*

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

- (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?

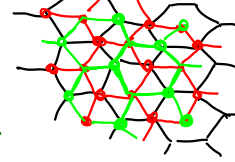
hexagonal  $\hat{=}$  | :AB: | - Stapelung  
1. Schicht      2. Schicht



$X=6$ , trigonal prismatisch

Tipp zum Zeichnen:  
mit den Atomen über den Sechsecken jeweils starkm.

rhomboedrisch  $\hat{=}$  | :ABC: | - Stapelung  
1. Schicht      2. Schicht      3. Schicht

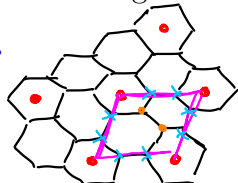


hier sind dann an jeder Stelle immer 2 Atome / 3 Schichten übereinander

$X=6$ , auch trigonal prismatisch

- (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  $\text{LiC}_6$  und  $\text{MgB}_2$ , die diesem Muster folgen. Bestätigen Sie anhand Ihrer Skizze die chemischen Zusammensetzungen.

$\text{LiC}_6$

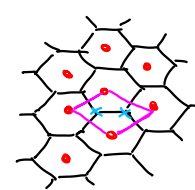


EZ<sub>1</sub> enthält  $8 \cdot \frac{1}{8} = 1 \text{ Li}$

$$2 + \frac{8}{2} = 6 \text{ C-Atome}$$

ca.  $\frac{1}{2}$  in c-Richtung jeweils

$\text{MgB}_2$



EZ<sub>1</sub> enthält  $8 \times \frac{1}{8} \text{ Mg} = 1 \text{ Mg}$

$$2 \times 3 = 6 \text{ B}$$

- (c) Welche praktische Verwendung hat Graphit und  $\text{LiC}_6$ .

- Graphit: Schwarzpigment, Elektrodenmaterial (kein Bandlücke, s. Woche 4 :-)

-  $\text{LiC}_6$ : Elektrode im Li-Ionenakku



Halbzelle / Elektrodenreaktion

- ② 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.

- ZnS-Modifikationen sind Ordnungsvarianten der beiden Diamant-Formen
- $S^{2-}$  (und damit  $\frac{1}{2}$  der C-Atome) bilden dichteste Kugelpackungen
- $Zn^{2+}$  (" " " " " ) " auch wieder dichteste Kupf. (verschoben)

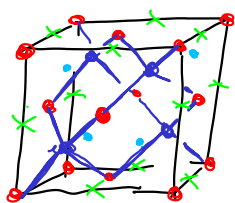
s. dazu das neue Video :-)

- (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.

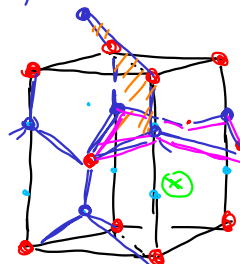
f.c.c. / kubischer Diamant / Zinkblende

h.c.p. / hex. Diamant / Wurtzit

Anleitung zum Aufbau bitte im Video schauen



- $S^{2-}$ : f.c.c. (C)
- $Tl$  (alle)
- $Zn^{2+}$  (C)



← Wanne  
← Sessel

nur Sessel

NaTe:  $Na^+$  in  $Tl+OL$  die noch freiesind

$Ca^{2+}$  in den OL

- (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.

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

statt mühsamer Rechnung in der FE einfacher:



jedes C-Atom hat 4 Bindungen. jede dieser Bindungen gehört zu  $\geq 2$  C-Atomen, also in Niggli-Schreibweise:

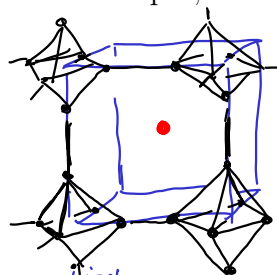
$$C(\text{Bdg})_{4/2} = C : \text{Bdg} = 1 : 2$$

↳ Bindungsauffüllte Varianten sind  $SiO_2$ -Formen Cristobalit + Tridymit

- 3 Wie  $\alpha$ -rhomboedrisches Bor folgt auch das Borid  $CaB_6$  den WADE-Regeln.

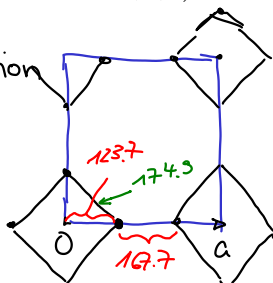
- (a) Zeichnen Sie die Struktur von  $CaB_6$  (kristallographische Daten: kubisch,  $Pm\bar{3}m$ ,  $a = 415$  pm; Ca auf  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ; B auf 0.298, 0, 0).

$Ca^{2+}$   
B



kubisch  
an jeder Ecke ein leeres Oktaeder  $B_6$

Projektion



← 415 pm

exo-Bindung: 167.7 pm ( $d_{exo}$ )  
endo- " : 174.3 pm ( $d_{endo}$ )

das ist typisch für Cluster, dass die exo-Bindungen als 2ZC-Bdg. etwas kürzer sind als die Mehrzentrenbdg. im Cluster

- (b) Zeigen Sie durch Aufstellen der Elektronenbilanz, dass das Poly-Borid-Ion in  $CaB_6$  den WADE-Regeln folgt.

$B_6^{2-}$ :  $e^-$ -Zahl:  $6 \cdot 3 + 2 = 20e^-$ , davon 6 exo- $e^-$  abziehen  $\rightarrow 14e^- \hat{=} 7e^-$ -Paare

WADE für  $ClOs_n$ :  $N+1-e^-$ -Paare (s.e.p) mit  $N =$  Zahl der Polyeder-ecken:  $6+1 = 7$  g.e.d.   
 ← skeleton electron pair

- (c) Berechnen Sie die endo- und exo-hedralen B-B-Bindungslängen.

s. Zeichnung bei (a):  $d_{exo} = 415 - 2 \cdot (415 \cdot 0.298) = 167.7$  pm

$$d_{endo} = (415 - 0.298) / \cos 45^\circ = 174.3 \text{ pm}$$

$$\text{oder mit Pythagoras: } d_{endo} = \sqrt{2 \cdot (415 \cdot 0.298)^2} = 174.3$$

- (d) Welche physikalischen Eigenschaften (und Anwendungsmöglichkeiten) erwarten Sie für  $CaB_6$  und  $LaB_6$ ?

elektronenpräzise, s. (c)  
d.h. Bandlücke! keine Anwendung

↑ elektrisch leitfähig  
• niedrige  $e^-$ -Austrittsarbeit  
•  $\rightarrow$  Kathodenmaterial für Elektronenmikroskopie