

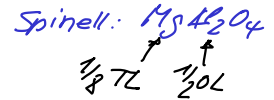
31.01.2025

# Übung zur 13. Woche

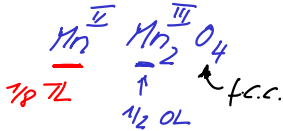
C. Röhr

## Vorlesung Anorganische Strukturchemie/Festkörperchemie II

1 Hausmannit,  $Mn_3O_4$ , kristallisiert im Spinell-Typ (Normalspinell).



(a) Überprüfen Sie die 1. und die 2. PAULING-Regel für diese Struktur.



1. Regel: Radienverhältnis ( $RR = \frac{r_K}{r_A}$ )-Regel  
 aus Tabellen

$Mn^{2+}$   $r = 67 pm \rightarrow RR = 0.479$   
 $Mn^{3+}$   $r = 58 pm \rightarrow RR = 0.414$

im Bereich von Oktaeder-CN ✓

$O^{2-} : 140 pm$

2. Regel: elektrostatische Valenzsummen-Regel

$TL: Mn^{2+} : S_{Mn^{II}} = \frac{2}{4} = \frac{1}{2}$   
 $OL: Mn^{3+} : S_{Mn^{III}} = \frac{3}{6} = \frac{1}{2}$

elektrost. Valenz der Kationen

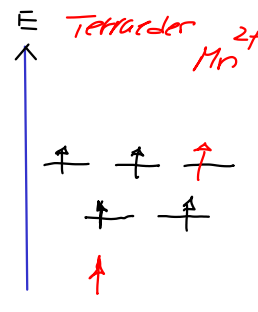
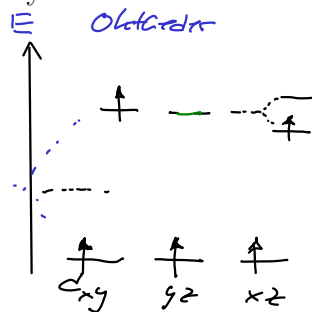
für Anion  $g = k = -2 = 3 \cdot \frac{1}{2} + 1 \cdot \frac{1}{2} = 2$  g.c.d. ✓

gehört zu 3 Oktaedern + 1 Tetraeder

egal!

(b) Welche Bedeutung hat die Ligandenfeldstabilisierung für die Kationenverteilung und die Symmetrie der Gesamtstruktur. Octahedral site preference energy (OSPE)

$3d$  als Oxide  $Mn^{2+} d^5$   
 $Mn^{3+} d^4$   
 HS? Symmetrie: erniedrigt durch JT-Effekt  
 Oktaeder gestreckt



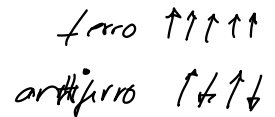
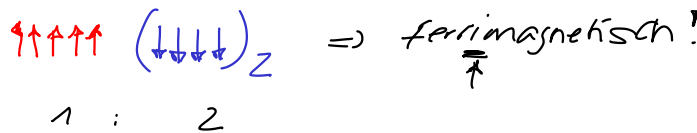
$\Delta_o \approx 2 \Delta_t$

$Mn^{3+} d^4$  im Oktaeder günstiger als im Tetraeder-Koordination

⇒ Normalspinell ✓

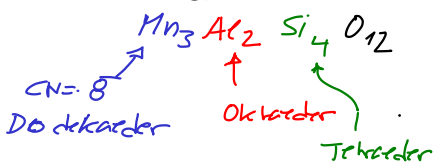
(c) Welche magnetischen Eigenschaften erwarten Sie für Hausmannit. ⇒ keine Klausur-angabe

Spin der M-Ionen in TL antiparallel zum... in OL



2 Die Granat-Struktur enthält drei verschiedene Kationenplätze.

(a) Begründen Sie für das Mineral SPESARTIN,  $Al_2Mn_3Si_4O_{12}$ , die Kationenverteilung, wieder auf Basis der 1. und 2. PAULING-Regel.



1. Pauling  $Mn^{2+}$   $67 pm \rightarrow RR = 0.479$   
 $Al^{3+}$   $54 pm \rightarrow RR = 0.386$   
 $Si^{4+}$   $36 pm \rightarrow RR = 0.257$

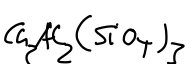
$Si_3$  CN: 4

Lds. v. Oxid

2. Pauling  $S_{Mn^{2+}} = \frac{2}{8} = \frac{1}{4}$   
 $S_{Al^{3+}} = \frac{3}{6} = \frac{1}{2}$   
 $S_{Si^{4+}} = \frac{4}{4} = 1$

$O^{2-} : -2 : \sum S = 2 = 1 + \frac{1}{2} + 2 \cdot \frac{1}{4} = 2$  g.c.d.  
 gehört zu Tetraeder + 1 Oktaeder Dodekaeder

in Klausur mit Abb.





(b) Begründen Sie auch für das isotype Lasermaterial 'YAG',  $Y_3Al_5O_{12}$ , die Kationenverteilung. Welche Position besetzen die für die Laseranwendung als Dotierstoff enthaltenen Cer-Ionen?

- RR von  $Ce^{3+}/O^{2-}$  im Bruch zwischen Oktaeder + Tetraeder  $\Rightarrow$  hier beides o.k. ✓

-  $Ce^{3+}$  sehr groß = höchste CN, hier erfüllt ✓

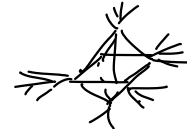
KKPF

③ Die Verknüpfung von Kationen-Koordinations-Polyedern ist eine einfache Möglichkeit um viele Strukturen von Salzen zu beschreiben. Welche Strukturtypen entstehen, wenn man ...

S auch VL margin Übung Woche 4!

(a) ... Oktaeder über alle Ecken verknüpft (2 verschiedene).

$CaTiO_3$ ,  $ZrO_2$ -Typ, ( $VF_3$ )



(b) ... Tetraeder über alle Ecken verknüpft (2).  $\rightarrow$  Missli

Quarz, Tridymit, Cristobalit, ...

$AB_4/12 \Rightarrow AB_2$

(c) ... Oktaeder über 2 Kanten und 2 Ecken verknüpft.

X

Rutil

(d) ... Oktaeder über 6 Kanten verknüpft (3).

X

$CdI_2$ ,  $CdCl_2$

(e) ... Oktaeder über alle Kanten verknüpft.

$NaCl$

(f) ... Tetraeder über 2 Kanten verknüpft.

X

$SiS_2$

(g) ... Oktaeder über 2 Flächen verknüpft.

X

$ZrI_3$

(h) ... Tetraeder und Oktaeder (im Verhältnis 3:2) über alle Ecken verknüpft.

Granat-Struktur (ohne Y,  $Mn^{2+}$  fehlen)

(i) ... Würfel über alle Kanten verknüpft.

X

$CaF_2$  / anti- $Li_2O$

(j) ... Würfel über alle Flächen verknüpft.

$CsCl$

(k) ... Tetraeder und Oktaeder (im Verhältnis 2:1) über alle Flächen verknüpft.

dichteste Kugelpackungen  
 (Polyeder leer)

$\uparrow$   $\uparrow$   
 2/12 1/12  
 dichteste Kugelpackung