

Übung 2

Festkörper- und Materialchemie

(WiSe 2025/2026)

Jun.-Prof. Dr. M. Suta – Photoaktive Materialien – HHU Düsseldorf

Hinweis: In dieser Übung können Sie Ihr Smartphone/iPhone oder ein internetfähiges Tablet/iPad mit benutzen, um erste Gehübungen mit digital zugänglichen Strukturen zu machen. Sie benötigen nur einen QR-Codescanner.

Aufgabe 1

- (a) Im Pyrop aus der Gruppe der Granate, $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$, ist ein O^{2-} -Ion von zwei Mg^{2+} -, einem Al^{3+} - und einem Si^{4+} -Ion (also insgesamt vier Kationen) umgeben. In der Struktur existieren Kationenlagen mit den Koordinationszahlen 4, 6 und 8. Verwenden Sie die zweite Pauling-Regel, um zu entscheiden, welche Kationen auf welche Plätze kommen.
- (b) In Oxido- und Nitridosilikaten wird $Si(IV)$ tetraedrisch koordiniert, in Fluoridosilikaten wie dem Hieratit, $K_2[SiF_6]$, hingegen oktaedrisch. Erklären Sie diesen Zusammenhang qualitativ mit Hilfe der Radienquotientenregel. (*Hinweis:* Die Größe eines Anions korreliert mit seiner Oxidationszahl.)
- (c) In der Vorlesung hatten wir für die hexagonale und kubische dichteste Packung als Koordinationspolyeder ein Antikuboktaeder (hcp) bzw. ein Kuboktaeder (ccp) mit jeweils Koordinationszahl 12 abgeleitet. Ermitteln Sie die Punktgruppen für diese beiden Polyeder und machen sich die Punktgruppen anhand charakteristischer Symmetrieelemente klar.

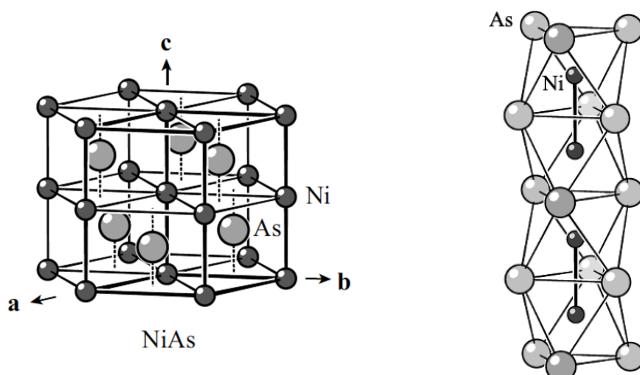
Aufgabe 2

Anders als im kubischen Fluorit-Strukturtyp (CaF_2) sind **keine** Strukturtypen AB_2 mit **hexagonal** dichtester Packung und kompletter Besetzung aller darin enthaltener Tetraederlücken bekannt, sondern immer nur solche, in denen maximal die Hälfte aller Tetraederlücken besetzt sind (*Wurtzit-Strukturtyp*). Versuchen Sie diese Beobachtung anhand der Paulingschen Regeln zu rationalisieren.

Hinweis: Betrachten Sie für diese Aufgabe zwei aufeinander gestapelte hexagonale Elementarzellen und die Verknüpfung der enthaltenen Tetraeder.

Aufgabe 3

Unten sehen Sie eine Darstellung der Struktur des NiAs.



- (a) Wie viele Formeleinheiten Z leiten Sie für die oben links gezeigte Darstellung ab?
- (b) Welche Koordinationszahl und welches Koordinationspolyeder ergeben sich für die As-Atome, wenn Sie wissen, dass die Ni-Atome die Oktaederlücken besetzen?
- (c) As ist ein Element der 15. Gruppe. Welche formale Oxidationsstufe erwarten Sie für As in NiAs? Welche Oxidationsstufe ergäbe sich dadurch formal für Ni?
- (d) Im NiAs liegen entlang der kristallographischen *c*-Achse lineare Stränge flächenverknüpfter $[NiAs_6]$ -Oktaeder vor. Auf diese Weise rücken Ni-Atome näher aufeinander zu (s.o. rechts) und bilden eine Bindung aus, wie an den Ni-Ni-Bindungslängen eingesehen werden kann: $d(Ni-Ni) = 2.52 \text{ \AA}$, $d(Ni-As) = 2.43 \text{ \AA}$. Wieso könnte dieser strukturelle Aspekt begünstigend für Ni sein? Welche Oxidationsstufe ergibt sich unter Berücksichtigung dieser kovalenten Ni–Ni-Wechselwirkung?

Aufgabe 4

Über die folgenden QR-Codes gelangen Sie zu Abbildungen der Elementarzellen des Diamant- (C) und des Zinkblende-Strukturtyps (ZnS), die Sie am Bildschirm rotieren können:



Abbildung 1: Diamant (C)



Abbildung 2: Zinkblende (ZnS)

- (a) Beschreiben Sie den prinzipiellen Unterschied zwischen den beiden Strukturtypen (in **max. 2 Sätzen**).

- (b) Einer der beiden Strukturtypen kristallisiert im Raumgruppentyp $F\bar{4}3m$ (Nr. 216), der andere im Typ $Fd\bar{3}m$ (Nr. 227). Ordnen Sie den jeweiligen Raumgruppen- dem passenden Strukturtyp mit möglichst simpler Begründung zu.
- (c) Der Zinkblende-Strukturtyp lässt sich formal auch aus dem (Anti-)Fluorit-Strukturtyp ableiten. Worin genau unterscheiden sich Zinkblende (ZnS) und Fluorit (CaF_2) voneinander? Nutzen Sie zur Visualisierung die unten gezeigten QR-Codes.



Abbildung 3: Zinkblende (ZnS)



Abbildung 4: Fluorit (CaF_2)