

Übung 5

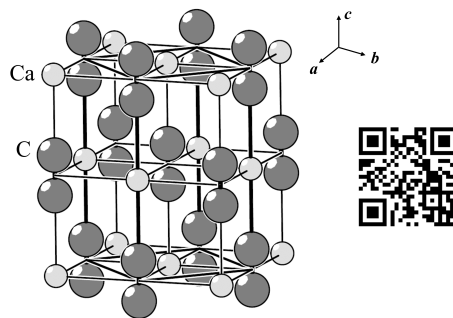
Festkörper- und Materialchemie

(WiSe 2024/2025)

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

Aufgabe 1

Calciumdiacetylid oder Calciumcarbid, CaC_2 , ist ein Feststoff, der durch Kontakt mit Wasser brennbares Acetylen-Gas freisetzt und daher früher z.B. im Bergbau in sogenannten *Karbidlampen* genutzt wurde. Unten ist die Elementarzelle des CaC_2 dargestellt.



- (a) Welchem bekannten Strukturtyp ähnelt die unten gezeigte Darstellung der Elementarzelle des Calciumcarbids?
- (b) In welchem Kristallsystem wird CaC_2 wohl kristallisieren? Begründen Sie Ihre Antwort in **max. einem Satz**.
- (c) Zeichnen Sie das Molekülorbital-Schema eines Acetylid-Anions, C_2^{2-} . Welche Bindungsordnung hat das Acetylid-Anion? Zu welchem neutralen zweiatomigen Molekül ist das Acetylid-Anion isoelektronisch?

Aufgabe 2

- (a) AlN und InP werden für elektrisch angesteuerte Leuchtdioden eingesetzt. Eine der Verbindungen leuchtet im UV-Bereich ($\lambda_{\text{em}} \sim 205 \text{ nm}$) und die andere bereits im Nahinfrarot-Bereich ($\lambda_{\text{em}} \sim 890 \text{ nm}$). Ordnen Sie die Farben den passenden Verbindungen auf Basis der erwarteten Bandlücke E_g zu und begründen Sie Ihre Zuordnung stichpunktartig mit Hilfe der Natur der chemischen Bindung in den Verbindungen.
- (b) Eine der beiden Verbindungen kristallisiert im Wurtzit-, die andere im Zinkblende-Strukturtyp. Nutzen Sie die Konzepte zur chemischen Bindung, um den beiden Verbindungen den passenden Strukturtyp zuzuordnen.

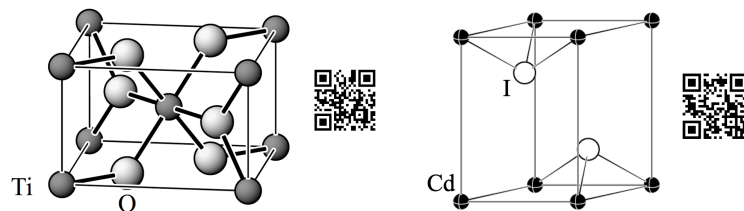
- (c) Erwarten Sie, dass In_2Se_3 halbleitend oder metallisch ist? Begründen Sie Ihre Wahl in **max. einem Satz**. Wie würden Sie Ihre Vermutung experimentell überprüfen und was erwarten Sie als Resultat?
- (d) Was ändert sich wohl an den elektronischen Eigenschaften der Verbindung, wenn Sie In_2Se_3 hohem Druck aussetzen?

Aufgabe 3

Beurteilen Sie, welche der folgenden nichtstöchiometrischen Verbindungen eher n - oder p -halbleitende Eigenschaften besitzen und begründen kurz Ihre Wahl: Fe_{1-x}O , WO_{3-x} , Cu_{2-x}S , CoS_{1+x} .

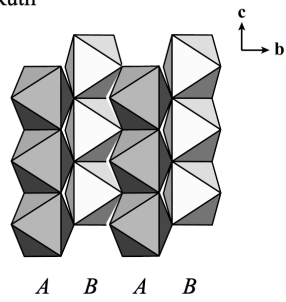
Aufgabe 4

Neben dem Rutil-Strukturtyp als einen möglichen AX_2 -Strukturtyp ist auch der CdI_2 -Strukturtyp bekannt. Ausschnitte beider Strukturen sind unten gezeigt.

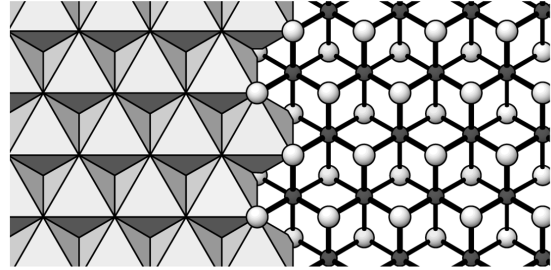


- (a) CdI_2 lässt sich als eine hexagonal dichte Packung der I^- -Ionen auffassen, in denen alternierend eine Schicht von Oktaederlücken von Cd^{2+} -Ionen besetzt ist, die darauffolgende jedoch nicht. Zu welchem einfachen binären Strukturtyp folgern Sie mit dieser Information eine inhärente Verwandtschaft?
- (b) Der Raumgruppentyp des CdI_2 -Strukturtyps ist $P\bar{3}m1$ (Nr. 164). Der in (a) ange-deutete verwandte Strukturtyp kristallisiert im Raumgruppentyp $P6_3/mmc$ (Nr. 194). Um was für einen Symmetrieübergang (Klassifizierung und Index) handelt es sich bei dieser Verwandtschaft (*Hinweis*: Es hilft hier wieder über die Zahl der Formeleinheiten zu arbeiten)?
- (c) Welche Koordinationszahl und Koordinationsgeometrie weisen die I^- -Ionen in CdI_2 auf? Vergleichen Sie die Situation mit der in Rutil-artigem TiO_2 .
- (d) Leiten Sie die Summenformeln für Rutil und Cadmium(II)-iodid nun noch einmal mit Hilfe von (c) und der Information her, dass die $[\text{AX}_6]$ -Oktaeder in Rutil über lineare Stränge kantenverknüpft sind, die über zwei zusätzliche Ecken miteinander verbunden sind, während in Cadmium(II)-Iodid lückenlose Schichten aus kantenverknüpften Oktaedern vorliegen (s. Abbildungen unten).

Rutil



Cadmium(II)-iodid



- (e) Nutzen Sie die Strukturbeschreibungen aus Aufgabenteil (d) und die *Pauling-Regeln*, um zu beurteilen, welche der folgenden Verbindungen im Rutil- und welche im CdI_2 -Strukturtyp kristallisieren: MgF_2 , MgBr_2 , TiS_2 , GeO_2 .
- (f) Warum kristallisiert MgF_2 nicht im Fluorit-Strukturtyp? Begründen Sie zudem in **max. einem Satz** plausibel, welche Ursache für den beobachteten niedrigeren Schmelzpunkt von MgF_2 unter Normaldruck im Vergleich zu CaF_2 in Frage kommt.