

## B.Sc. Semester 3 - Anorganische Chemie 3 (AC 3)

### Übungsaufgaben 1 zu ACIII (Symmetrie, Kristallographie)

1. Erklären Sie die Begriffspaare homogen/inhomogen und isotrop/anisotrop.
2. Erklären Sie (mit Beispielen) die Größen  $E$ ,  $C_n$ ,  $S_n$ ,  $i$ ,  $\sigma_h$ ,  $\sigma_v$ ,  $\sigma_d$ .
3. Bestimmen Sie die Symmetrieelemente und Punktgruppen (Schönflies oder Hermann/Mauguin) der in Übungen 1 und 2 angegebenen Polyeder bzw. Moleküle.
4. Was ist ein Translationsvektor und wie ist er definiert?
5. Was sind kristallographische Punktsymmetrieelemente bzw. Symmetrieelemente und welche gibt es (in Notation nach Schönflies und Hermann-Mauguin).
6. Was versteht man unter Koppelung bzw. Kombination von Symmetrieeoperationen?
7. Erklären Sie die Begriffe Elementarzelle, Raumgitter, Basis, Kristallklasse, Kristallsystem, Kristallstruktur (kurze Definitionen) und ihre Beziehungen.
8. Welche Kristallsysteme gibt es und wie sind sie definiert?
9. Was sind Bravaisgitter? Wie viele gibt es? Wie werden sie bezeichnet und welche Typen treten in den verschiedenen Kristallsystemen auf?
10. Erklären Sie die Begriffe Netzebene, Netzebenenschar, Netzebenenabstand und Miller-Indizes.
11. Zeichnen Sie die Netzebenen (110), (111), (123), (302), (-112), (320) jeweils in einen mit den Kristallachsen versehenen Kubus ein.
12. Bestimmen Sie die Miller-Indizes der in Übung 3 angegebenen Netzebenen.
13. Was versteht man unter Morphologie? Was ist eine Kristallstruktur? Welche Beziehung besteht zwischen Morphologie und Kristallstruktur?
14. Was versteht man unter Gleitspiegelung und Schraubung? Geben Sie Beispiele.
15. Was sind Punktgruppen bzw. Kristallklassen, was beschreiben sie, und welcher Zusammenhang besteht zwischen Punktgruppen und Kristallklassen?
16. Was sind Raumgruppen, was beschreiben sie, und welcher Zusammenhang besteht zwischen Raumgruppen und Kristallklassen?

## Übungsaufgaben 2 zu ACIII (Strukturchemie)

1. Berechnen Sie die Raumerfüllungen für eine ccp- und eine bcc-Packung.
2. Nennen Sie vier Kristallsysteme und beschreiben Sie die Elementarzellen.
3. Formulieren Sie geometrische Beziehungen für folgende Abstände bezüglich der jeweiligen Gitterkonstante(n): a) Abstand des Mittelpunktes einer Tetraeder- bzw. Oktaederlücke in einer kubisch dichten Kugelpackung vom Mittelpunkt des nächst benachbarten Atoms der Kugelpackung. b) *ibid.* Eine hexagonal dichte Kugelpackung
4. In einer hexagonal dichten Kugelpackung von A-Atomen seien  $\frac{2}{3}$  der Oktaederlücken durch Atome der Sorte B besetzt. Welche allgemeine Formel hat die resultierende Verbindung? Machen Sie einen Vorschlag für eine Verbindung, die diese Struktur im festen Zustand haben könnte.
5. In der kubisch dichtesten Kugelpackung von Atomen der Sorte X seien 50% der Oktaederlücken durch B-Atome und 12,5 % der Tetraederlücken durch A-Atome besetzt. Welche chemische Formel hat die resultierende Verbindung?
6. Welche Formel hat Perowskit? Beschreiben Sie die Perowskitstruktur auf der Basis einer dichtesten Kugelpackung.
7. Gegeben sei eine Struktur, die nur aus eckenverknüpften Tetraedern der Sorte X besteht. Im Zentrum aller Tetraeder sitzen Atome der Sorte A. Jede Tetraederecke X gehört zu genau zwei A-Atomen. Welche chemische Zusammensetzung resultiert? Welcher Stoff könnte eine solche Struktur haben?
8. Gegeben sei eine Struktur, die nur aus eckenverknüpften Oktaedern besteht. Jede Oktaederecke gehört zu genau zwei Oktaeder. Welche chemische Formel resultiert? Welche Beziehung besteht zwischen einer solchen Struktur und der Perowskitstruktur?
9. Gegeben sei eine Struktur, die nur aus eckenverknüpften Würfeln der Sorte X besteht. Im Zentrum aller Würfel sitzen Atome der Sorte A. Jede Würfecke X gehört zu genau zwei A-Atomen. Welche allgemeine chemische Formel  $AX_n$  resultiert?
10. Beschreiben Sie die Zinkblende- und die Wurtzit-Struktur sowie deren Unterschiede.
11. Wodurch unterscheiden sich die NiAs- und die NaCl-Struktur.
12. Beschreiben Sie die Unterschiede zwischen den Strukturen von Fluorit und Rutil.
13. Welche Bedeutung haben die Abkürzungen ccp, hcp und bcc bzw. fcc?
14. Vergleichen Sie die Perowskit- und die Kochsalz-Struktur. Beschreiben Sie die Koordinationsverhältnisse (Koordinationszahlen) und erläutern Sie die Beziehungen dieser Strukturen zu dichtesten Kugelpackungen.

### Übungsaufgaben 3 zu ACIII (Elektromagnetische Strahlung und Strukturbestimmungsmethoden)

1. Nennen Sie die Charakteristika elektromagnetischer Strahlung sowie ihre Beziehungen untereinander (mit Formeln und Definitionen).
2. Die Frequenz- bzw. Wellenlängenbereiche der zur Strukturanalyse verwendeten elektromagnetischen Strahlung liegt bei  $10^6$ - $10^{20}$  Hz bzw.  $10^{-12}$  –  $10^2$  m. Geben Sie die Frequenzen (Hz), Wellenlängen (m) und Energien (eV und kJ/mol) der jeweiligen Bereiche für  $\gamma$ -, Röntgen-, UV/VIS-, Infrarot- (IR), Mikro-, Radiowellen-Strahlung an.
3. Wie lassen sich Röntgen-, UV/VIS-, IR- und Mikrowellenstrahlung erzeugen? Geben Sie die jeweiligen Energien, Wellenlängen und Frequenzen an.
4. Welche Wechselwirkungen zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie kennen Sie? Nennen und beschreiben Sie die wichtigsten Effekte, die damit verbundenen Energien und die daraus resultierenden Anwendungsmöglichkeiten (z. B. Analyseverfahren).
5. Was versteht man unter elastischer, inelastischer, kohärenter, inkohärenter Streuung?
6. Was ist Rayleigh-Streuung? Was ist Compton-Streuung?
7. Was läßt sich aus den Wellenlängen bzw. Frequenzen und was aus den Phasen elektromagnetischer Wellen bestimmen?
8. Nennen und beschreiben Sie, unter Angabe der zugehörigen Energien und Primärprozesse, drei wichtige Strukturbestimmungsmethoden.
9. Beschreiben Sie die prinzipiellen Unterschiede zwischen Strukturbestimmungsmethoden, die auf spektroskopischen bzw. Beugungs-Effekten beruhen.
10. Mit welchen Methoden und wie/warum können Sie funktionelle Gruppen bestimmen?
11. Wie unterscheiden sich phasen- und energiesensitive Strukturbestimmungsmethoden hinsichtlich Prinzip und Ergebnis?
12. Bei der Umsetzung von  $\text{MgCO}_3$  mit  $\text{SO}_2$  in wässriger Lösung erhalten Sie einen feinkristallinen, weißen Niederschlag. Ist es möglich, die Zusammensetzung dieses Niederschlags röntgenographisch zu ermitteln? Welche röntgenographischen Methoden wenden Sie an? Wie gehen Sie vor?
13. Bei der Umsetzung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit  $\text{PCl}_5$  erhalten Sie eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{PCl}_2\text{N}$ . Mit welchen röntgenographischen Methoden und unter welchen Voraussetzungen können Sie die Konfiguration und die Molekülstruktur dieser Verbindung bestimmen?

## Übungsaufgaben 4 zu ACIII (Röntgenbeugung)

1. Welche Wechselwirkungen zwischen Röntgenstrahlen und Materie kennen Sie? Beschreiben Sie die wichtigsten Effekte und die daraus resultierenden Gefahren, Anwendungsmöglichkeiten und Analyseverfahren.  
Was versteht man unter Energiedosis, Äquivalentfaktor und Äquivalentdosis?
2. Wovon hängt die Lage der Intensitätsmaxima beim kontinuierlichen und beim charakteristischen Röntgenspektrum ab? Was besagt das Gesetz von Moseley?
3. Erklären Sie die Linienstruktur von Röntgen-Emissionsspektren und die Kantenstruktur von Röntgen-Absorptionsspektren. Was besagen die Bezeichnungen  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$  etc.?
4. Was versteht man unter Röntgen- bzw. Neutronenbeugung? Was sind die jeweiligen Streuzentren, und wovon hängt die Intensität der Streustrahlung ab?
5. Skizzieren Sie die Unterschiede in den Röntgenbeugungsbildern eines monoatomaren Gases, einer monomolekularen Flüssigkeit und einer kristallinen Probe anhand geeigneter  $I(\theta)$ - vs.  $\theta$ -Diagramme und erklären Sie die Gründe für die Unterschiede.
6. W.L. Bragg deutete die Beugung von Röntgenstrahlen an kristallinen Proben als „Reflexion“ an den Netzebenen des Kristalls. Wie lautet die nach ihm benannte „Reflexionsbedingung“ bzw. "Gleichung"? Erklären Sie die verwendeten Größen.
7. Nach P.P. Ewald lässt sich die "Bragg'sche Gleichung“ graphisch darstellen. Geben Sie diese Darstellung wieder. Erklären Sie die Bedeutung der verwendeten Größen.
8. Was bedeuten die Begriffe „reziprokes Gitter“ und „Reflexionskugel“?
9. Beschreiben Sie den Beugungsvorgang bzw. die „Reflexion“ von Röntgenstrahlen mit Hilfe der "Ewald"- bzw. „Reflexionskugel“.
10. Was ist ein Röntgenreflex? Was ist ein Beugungs-/Interferenzmuster eines Kristalls?
11. Wie unterscheidet sich das Beugungsmuster eines kristallinen Pulvers von dem eines Einkristalls? Welcher Zusammenhang besteht zwischen ihnen?
12. Sie haben für ein orthorhombisches Kristallpulver folgende d-Werte bestimmt:  
 $d_{010} = 9.519 \text{ \AA}$ ;  $d_{002} = 2.769 \text{ \AA}$ ;  $d_{110} = 6.698 \text{ \AA}$ . Wie lauten die Gitterkonstanten a, b, c?
13. Welche röntgenographischen Strukturbestimmungsverfahren kennen Sie?  
Was lässt sich mit den jeweiligen Verfahren bestimmen?
14. Was lässt sich aus den Lagen und was aus den Intensitäten von Röntgenreflexen ableiten?
15. Erklären Sie die Begriffe Atomformfaktor und Strukturfaktor. Welche Streubeiträge werden durch sie beschrieben und wovon hängt ihre Größe jeweils ab?
16. Was ist das „Phasenproblem“ der Röntgenstrukturanalyse?

## Übungsaufgaben 5 zu ACIII (IR- und Ramanspektroskopie)

1. Erläutern Sie die Grundlagen der IR-Spektroskopie. Was versteht man unter Normalschwingungen? Geben Sie Beispiele. Wann ist eine Molekülschwingung IR-aktiv.
2. Erläutern Sie die Grundlagen der Raman-Spektroskopie. Welche Rolle spielt die Symmetrie einer Schwingung hinsichtlich der Ra- oder IR-Aktivität? Was versteht man unter „Entartung“ im Zusammenhang mit Normalschwingungen (Beispiel)?
3. Skizzieren Sie den Aufbau eines IR- und eines Raman-Spektrometers und nennen Sie die jeweils verwendeten Strahlenquellen und Detektoren.
4. Durch welche Gleichung wird die Frequenz eines harmonischen Oszillators beschrieben? Definieren Sie die Begriffe Grund-, Oberton- und Kombinationsschwingung.
5. Was versteht man unter Raman-Streuung bzw. Raman-Effekt, Stokes- und Anti-Stokes-Bereich bzw. Linien und wie lassen sie sich erklären?
6. Ist Raman-Streuung elastisch oder inelastisch?
7. Was muß erfüllt sein, damit Schwingungen Raman- bzw. IR-aktiv sind?
8. Beschreiben Sie den prinzipiellen Unterschied zwischen IR- und Raman-Spektroskopie.
9. Was versteht man unter Streck- und Deformationsschwingungen?
10.  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  kristallisiert in der Raumgruppe  $I4/mmm$  und hat die Punktsymmetrie  $D_{\infty h}$ .  
Wie viele Normalschwingungen erwarten Sie?  
Wie viele Hg-Hg- bzw. Hg-I-Streckschwingungsbanden sind im Raman-Spektrum zu beobachten und warum?  
Läßt sich die Hg-Hg-Streckschwingung im IR-Spektrum beobachten? Bitte erklären Sie, warum.
11. Geben Sie die Bandenlagen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der Streck- und Deformationsschwingungen von Kristallwassermolekülen an. Zeichnen Sie die Schwingungsmoden des Moleküls  $\text{C}_2\text{H}_2$ .
12. Wie hängen die Schwingungsfrequenzen von der Masse, der Bindungsstärke und der Ladung ab?
13. Wo im elektromagnetischen Spektrum liegt die Infrarotregion. Welcher Schwingungsfrequenz (in Hz und  $\text{cm}^{-1}$ ) entspricht einer Strahlung der Wellenlänge  $3\mu\text{m}$ ?
14. Ordnen Sie die Schwingungen der folgenden Molekülgruppen aufsteigend nach ihren Frequenzen und begründen Sie dies:  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{S-H}$ ,  $\text{C-N}$ ,  $\text{C-F}$ ,  $\text{N=O}$ .
15. Wie viele Normalschwingungen hat ein 4-atomiges, nicht-lineares und ein 3-atomiges, lineares Molekül?

## Übungsaufgaben 6 zu ACIII (Thermoanalyse)

1. Was ist Thermische oder Thermo-Analyse?
2. Beschreiben Sie das Funktionsprinzip einer Thermoanalyse-Apparatur.
3. Welcher Unterschied besteht zwischen DTA und DSC?
4. Beschreiben Sie das Funktionsprinzip eines Thermoelementes.
5. Welche physikalischen/chemischen Eigenschaften lassen sich mit den unterschiedlichen Methoden der Thermoanalyse ermitteln, und welches Verfahren eignet sich für welche Eigenschaft?
6. Mit welchen Methoden kann man die Entwässerung von Hydraten untersuchen?
7. Worin besteht der Unterschied zwischen Phasenumwandlungen 1. und 2. Ordnung?
8. Skizzieren Sie den Verlauf von Enthalpie  $H-H_0$ , Wärmekapazität  $C_p$  und Entropie  $S$  als Funktion der Temperatur  $T$  für Phasenumwandlungen 1. und 2. Ordnung.
9. Lassen sich Phasenumwandlungen höherer Ordnung mit der DTA nachweisen?
10. Wie lassen sich Phasen-(Zustands-)diagramme bestimmen?  
Wie kann man Wärmekapazitätsänderungen messen?

## Übungsaufgaben 7 zu ACIII (Materialien)

1. Was sind Multiferroika und wozu werden sie verwendet?  
Was versteht man unter Ferromagnetismus und was unter Ferroelektrizität?
2. Bei welchen Elementen spricht man vom "relativistischen Effekt" und was bewirkt er?
3. Was versteht man unter Hochleistungskeramik, und wozu wird sie verwendet?  
Nennen und beschreiben Sie eine gängige Synthesemethode?
4. Was sind Nanopartikel? Was sind ihre besonderen Eigenschaften? Nennen und beschreiben Sie eine gängige Synthesemethode.
5. Was ist die besondere Eigenschaft von Quasikristallen, und aus welchen Materialien bzw. Elementen bestehen sie?
6. Beschreiben Sie die Besonderheiten von Graphen im Vergleich zu Graphit und Diamant.
7. Welche Eigenschaften muß ein Material aufweisen, um als optisches Speichermedium eingesetzt werden zu können?