

Anorganisch-Chemisches Praktikum II

Allgemeine Hinweise zum Praktikum
Versuchsbesprechungen

Informationen zum Praktikum

- Eingangsvoraussetzung: Teilnahme an den Praktika Allgemeine Chemie und Anorganische Chemie I
- Dauer: 28 Tage, Die - Fr, 13.15 (12.15) - 17.15 (17.45) Uhr
- 20 Präparate (Reinheit und Ausbeute)
 - 14 „normale“ Präparate, nach Schwierigkeitsgrad gestaffelt
 - 6 Terminversuche
- Das Praktikum beginnt mit einer Sicherheitsunterweisung und einer Besichtigung der CAG
- Die Teilnahme an der Sicherheitsunterweisung und der CAG-Besichtigung ist Pflicht!

Informationen zum Praktikum

- Die Präparate erfordern Testate und Schlüsselsubstanzen
- Testate können an den Praktikumstagen zwischen 13.15 und 17.00 Uhr abgenommen werden.
- Schlüsselsubstanzen können nur mit Testat (nach bestandenem Kolloquium) erhalten werden.
- Das Gefäß für die Schlüsselsubstanz muss am Ende des Praktikumstages zusammen mit dem Laufzettel auf den dafür vorgesehenen Rollwagen gestellt werden.
- Geräte können zwischen 13.15 und 14.00 (14.30) Uhr ausgeliehen werden.
- Die Praktikumsräume sind Dienstag bis Freitag von 13.15 (12.15) bis 17.00 (17.45) Uhr geöffnet.

Informationen zum Praktikum

- Zu jedem Versuch wird der Kenntnisstand vor der Durchführung von den AssistentInnen überprüft und bei Erfolg ein Testat erteilt
- Ohne Testat kein Versuchsbeginn
- 3 Testate vor Beginn des Praktikums sind möglich
- 5 Versuche dürfen maximal parallel bearbeitet werden
- Zu jedem Versuch muss ein Protokoll geschrieben werden (DIN A4-Heft mit Inhaltsverzeichnis)
- Es gilt die allgemeine Laborordnung (§ 20 GefStoffV)

Informationen zum Praktikum

- Die Behältnisse für die Schlüsselsubstanzen müssen den Namen, die Versuchsnummer und den Substanznamen enthalten.
- Fertige Präparate sind in verschlossenen und beschrifteten Schnappdeckelgläschen (Aufkleber versehen mit Namen, Versuchs-Nr. und Präparatnamen) zusammen mit dem fertigen Protokoll, abzugeben.
- Das Praktikum kann nur bestanden werden, wenn alle Versuche durchgeführt worden sind.

Umgang mit Vakuumpumpen

Häufig verwendete Vakuumpumpen

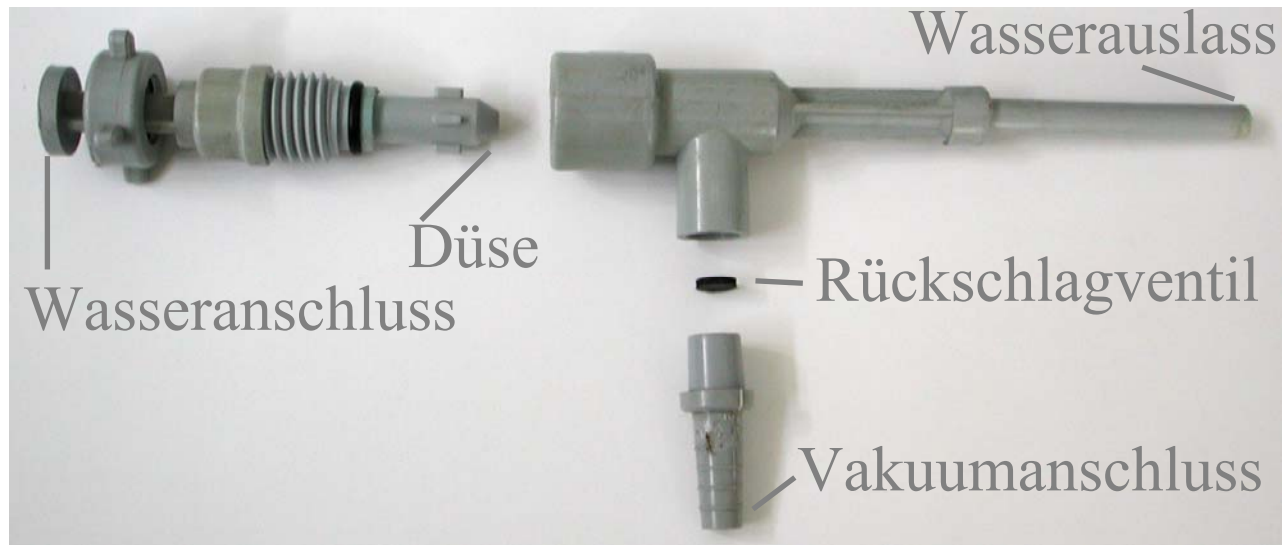
- Wasserstrahlpumpen
- Membranpumpen
- *Drehschieberpumpen*
- *Öldiffusionspumpen*
- *Turbomolekularpumpen*

Umgang mit Vakuumpumpen

- Keine aggressiven Gase und Flüssigkeiten in die Pumpe gelangen lassen!
- Zwischen Reaktionsapparatur und Vakuumpumpe immer eine Woulfe'sche Flasche bzw. Kühlfallen zwischenschalten!
- Wasserkühlung nur bei eingeschalteter Pumpe laufen lassen!

Umgang mit Vakuumpumpen

- Die Wasserstrahlpumpe



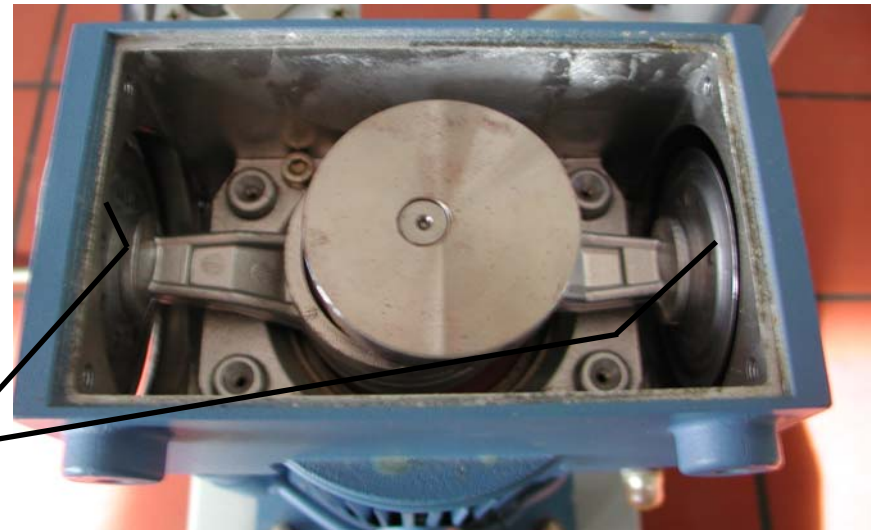
Vorsicht:

Das Rückschlagventil ist u. U. defekt, Wasser kann in den Vakuumananschluss zurückschlagen!

Umgang mit Vakuumpumpen

- Die Membranpumpe

Innenansichten einer Membranpumpe



Membran

Vorsicht:

Die Membran kann nur im guten Zustand gasdicht schließen!

Umgang mit Vakuumpumpen

- Die Membranpumpe



Umgang mit Gasflaschen und Ventilen

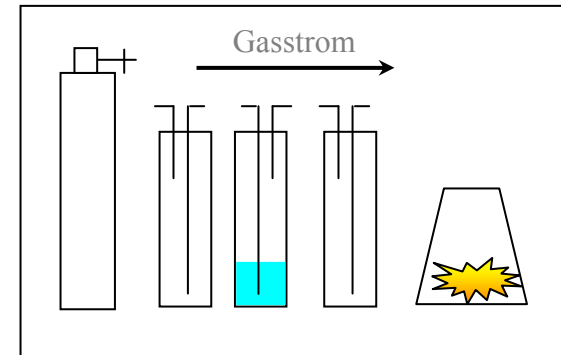
- Gasflaschen vor Umstürzen sichern!
- an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren!
- nur für den Zeitraum des Versuchs am Arbeitsplatz aufbewahren!
- Hauptventil durch Stahlkappe gegen Beschädigungen schützen!

Umgang mit Gasflaschen und Ventilen

- Zwischen Versuchsapparatur und Gasversorgung gehören zur Sicherheit immer drei Gaswaschflaschen!

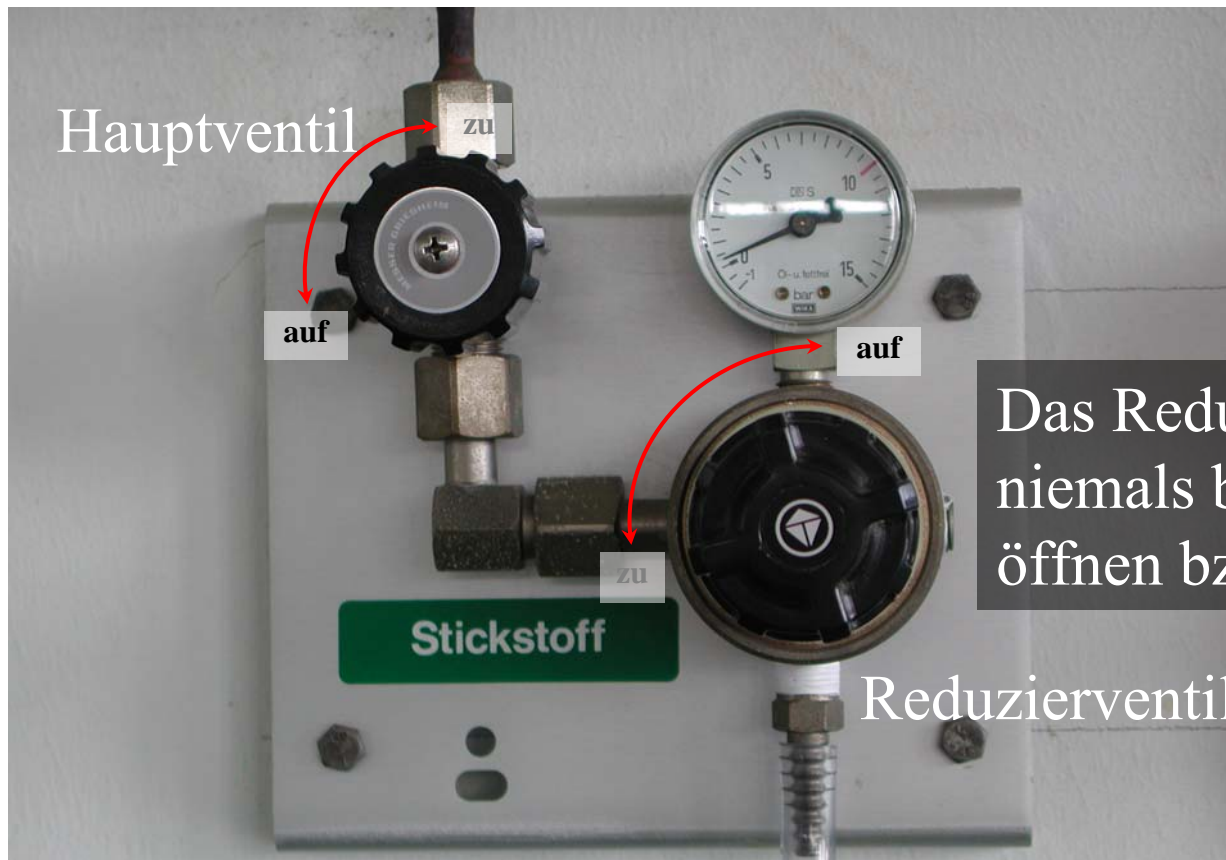


Gasstrom
→



Umgang mit Gasflaschen und Ventilen

- Die Stickstoffversorgung

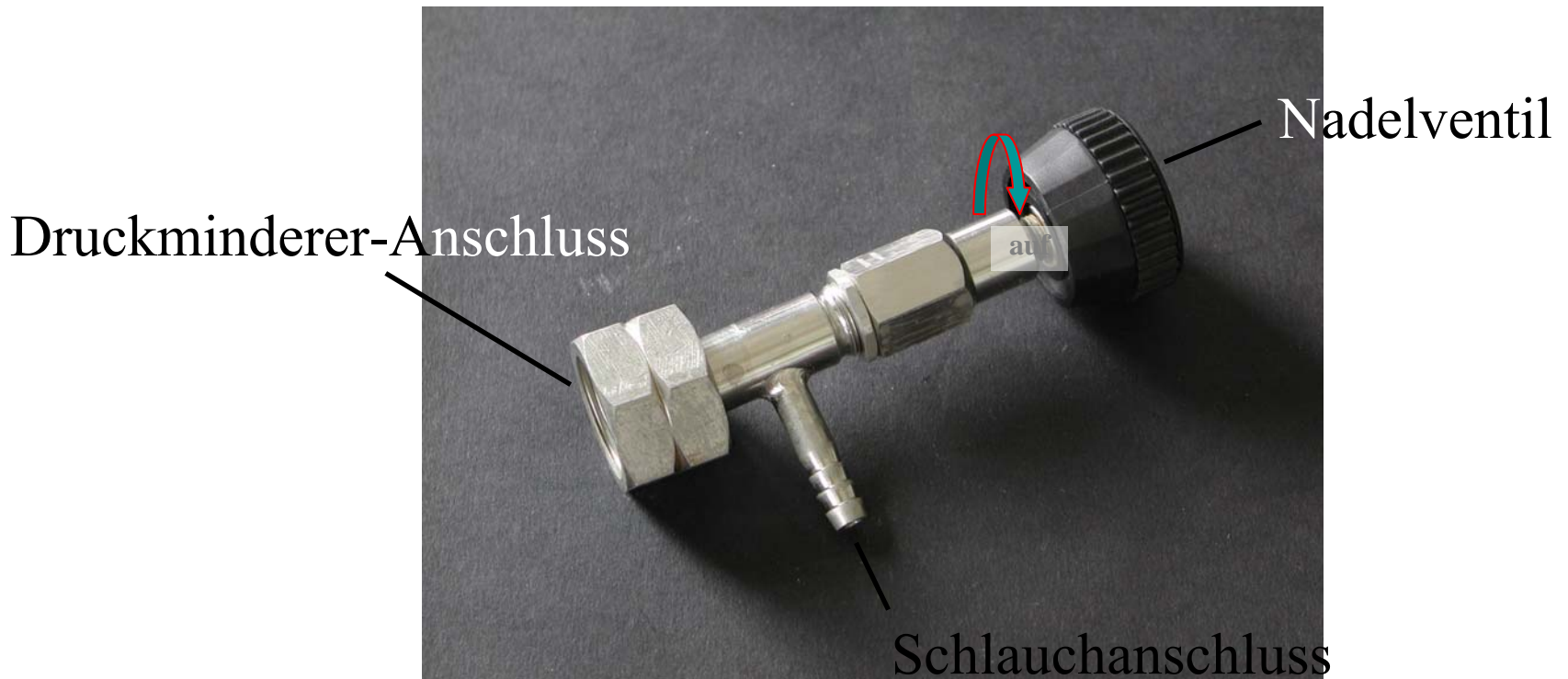


Umgang mit Gasflaschen und Ventilen

- Das H₂S-Ventil
 - Teflon-Dichtung verwenden!
 - H₂S ist giftig und brennbar, daher nur im Abzug anschließen!
 - Vor Gebrauch auf geschlossenes Nadelventil achten
 - Nach Gebrauch den Druckminderer mit Wasser, Ethanol und abschließend mit Aceton spülen und im Luftstrom trocknen.
 - Der Druckminderer ist erst gereinigt wenn kein H₂S-Geruch mehr feststellbar ist!

Umgang mit Gasflaschen und Ventilen

- Das H₂S-Ventil



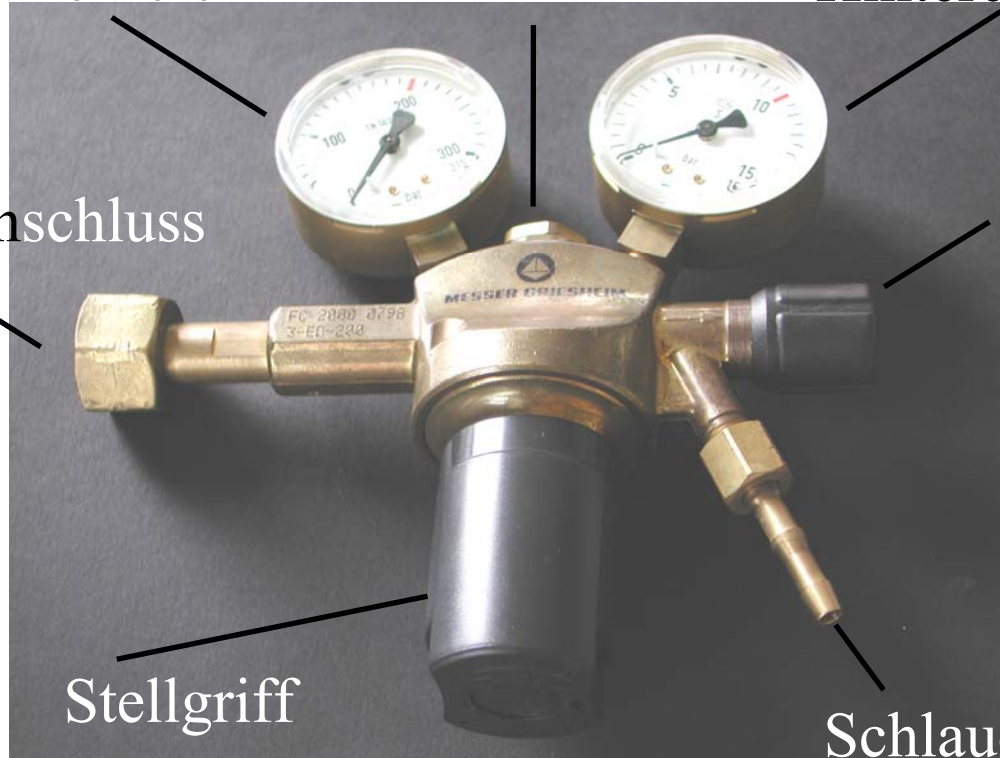
Umgang mit Gasflaschen und Ventilen

- Die H₂- und O₂-Ventile

Vordruckmanometer

Abblaseventil

Hinterdruckmanometer



Druckminderer-Anschluss

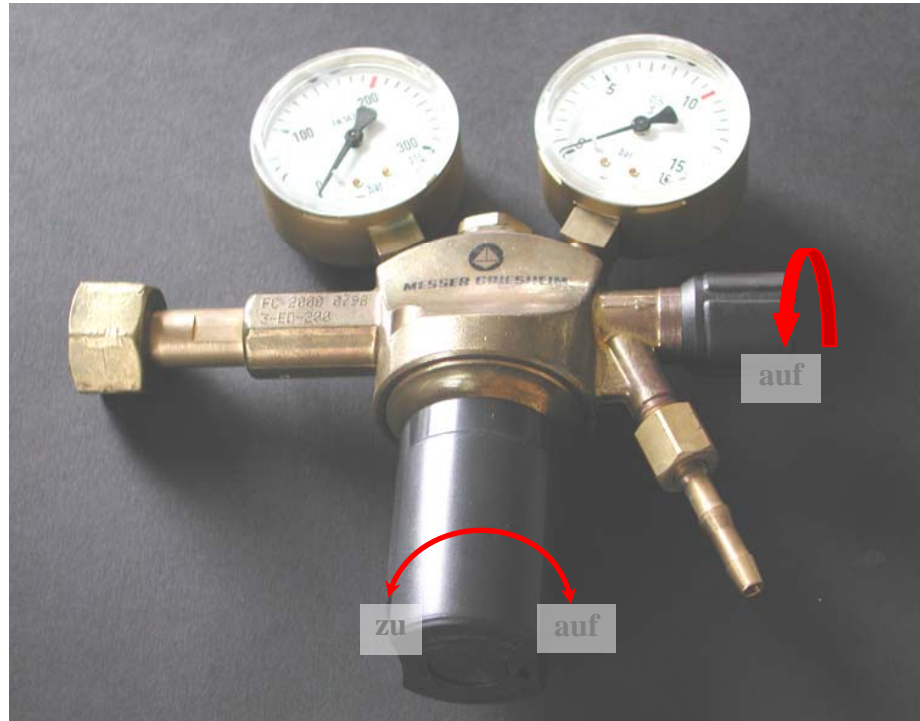
Absperrventil

Stellgriff

Schlauchanschluss

Umgang mit Gasflaschen und Ventilen

- Die H₂- und O₂-Ventile
 - Den Stellgriff niemals bis zum Anschlag öffnen oder schließen!
 - Teflon-Dichtungen verwenden!
 - H₂-Ventil
 - Linksgewinde
 - O₂-Ventil
 - Rechtsgewinde
 - Niemals Fett verwenden!



Umgang mit dem Knallgasgebläsebrenner



Umgang mit dem Knallgasgebläsebrenner

- Beim Anschluss der Druckminderer an die Gasflaschen neue Teflon-Dichtungen verwenden!
- $\text{H}_2 \rightarrow$ Rot; $\text{O}_2 \rightarrow$ Blau
- Zuerst wird H_2 angestellt und gezündet
- O_2 wird später langsam zudosiert
- O_2 wird nach Gebrauch am Brenner zuerst abgedreht, danach H_2 (niemals anders!).
- Haupthähne schließen, am Brenner nacheinander die Hähne öffnen und den Druck entlasten.
- Abschließend alle übrigen Ventile schließen.

Umgang mit Exsikkatoren



Probe

Trockenmittel

Umgang mit Exsikkatoren

- Trockenmittel (z.B. CaCl_2 oder P_2O_5) in Porzellanschale geben!
- Nur Exsikkatorenfett verwenden!
- Keine Proben zusammen trocknen, die miteinander reagieren!
- Evakuierten Exsikkator nicht mehr transportieren!
- Proben vor dem Zerstäuben sichern!

Reinigung von Kaliumperchlorat

- Diskussionspunkte:
 - Welche Möglichkeiten der Fest-Flüssig-Trennung gibt es?
z.b.: Dekantieren, Filtrieren, Abdampfen, Zentrifugieren
 - Wie arbeitet man mit einer Wasserstrahl-, Membran-, Drehschieberpumpe?
 - Wieso wird bei diesem Versuch am Anfang in der Wärme filtriert?
Der vorhandene Braunstein muss entfernt werden.
 - Was versteht man unter Löslichkeit bzw. Löslichkeitsprodukt?

Reinigung von Kaliumperchlorat

- Diskussionspunkte:

- Wie geht man bei einer Umkristallisation vor?

Salzgemisch in einer gerade ausreichenden Menge eines siedenden Lösungsmittels lösen, abkühlen und die ausgefallenen Kristalle abfiltrieren. Anschließend die Prozedur bis zur Reinheit des Produktes wiederholen. Voraussetzung: Unterschiedliche Löslichkeiten der zu trennenden Substanzen.

- Was sind Mischkristalle?

Bez. für homogene feste Lösungen, deren Kristallgitterplätze durch die Atome oder Ionen zweier verschiedener Komponenten (Elemente, Ionen, Moleküle oder Verbindungen) besetzt sind (Isomorphie).

Reinigung von Kaliumperchlorat

- Versuchsaufbau und Produkt(e):



Lithiumnitrid

- Diskussionspunkte:

- Eigenschaften von Nitriden.

Man unterscheidet zwischen kovalenten (S_4N_4 , BN), metallartigen (VN, CrN) und salzartigen (Li_3N) Nitriden.

- Wozu und welche Blasenzähler werden benutzt?

- Eigenschaften und Entsorgung von Alkalimetallen.

Alkalimetall-Reste in n-Butanol geben, anschließend versetzt man langsam mit iso-Propanol, EtOH und MeOH, engt das Lösungsmittelgemisch ein, versetzt mit wenig H_2O und neutralisiert das gebildete Hydroxid.

Lithiumnitrid

- Diskussionspunkte:

- Struktur von Li_3N

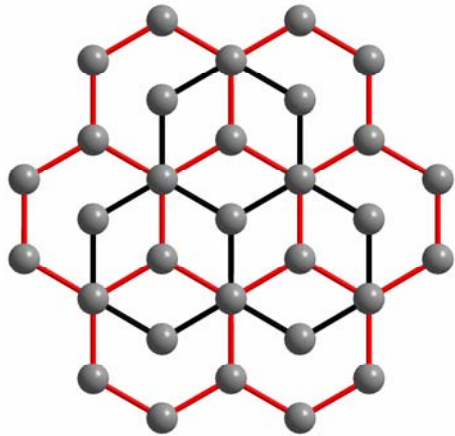
Li_3N bildet eine hexagonale Schichtstruktur aus Li-Sechsecken, die durch Stickstoff zentriert sind.

Die hexagonalen Schichten sind deckungsgleich angeordnet.

Ober- und unterhalb der N-Atome befindet sich jeweils ein weiteres Li-Atom, so dass sich eine N-zentrierte hexagonale Bipyramide aus Li-Atomen ausbildet.

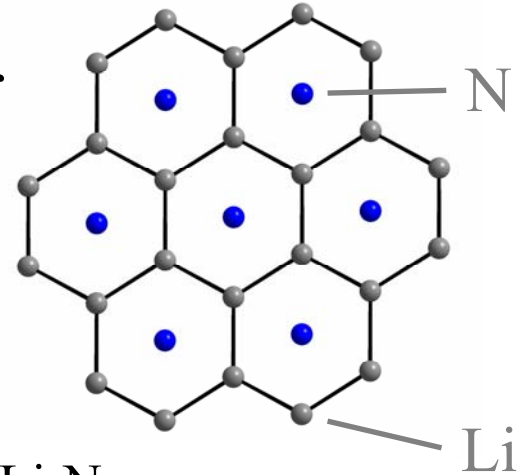
Innerhalb der hexagonalen Schichten sind die Bipyramiden kantenverknüpft, senkrecht zu den Schichten sind sie eckenverknüpft.

Lithiumnitrid

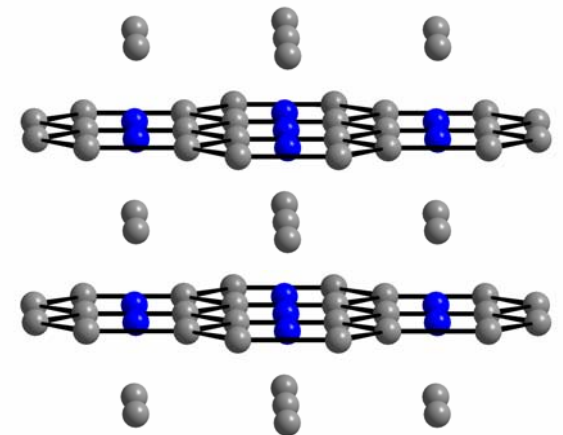
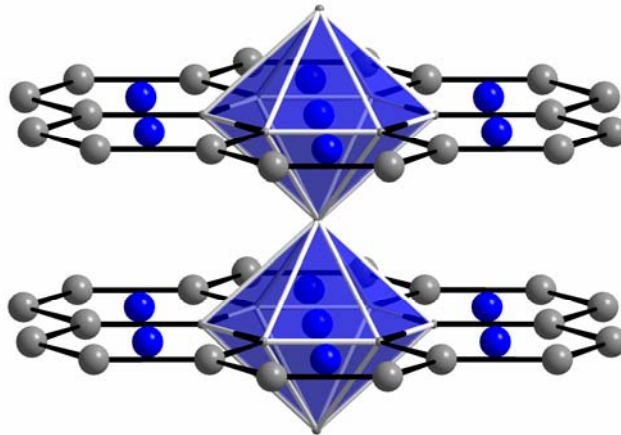
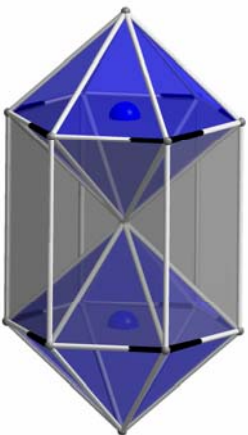


Graphit:
Hexagonale Schicht,
Stapelfolge **ABAB**

Kristallstruktur

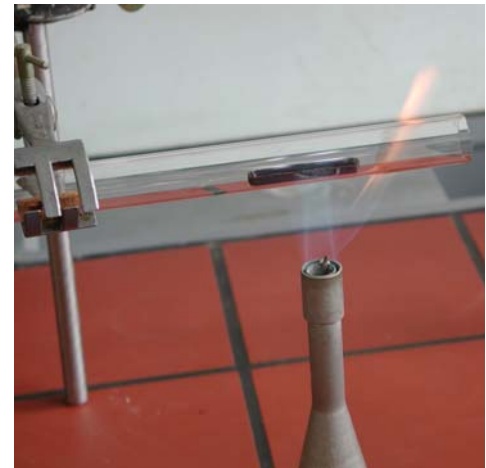


Li₃N:
Hexagonale Schicht,
Stapelfolge **AA**



Lithiumnitrid

- Versuchsaufbau:



Natriumwolframbronze

- Diskussionspunkte:

- Was sind Bronzen?

Ursprünglich Cu-Sn-Legierungen. Bei den Wolframbronzen handelt es sich um nicht-stöchiometrische Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung A_xBO_3 (A = Alkali-, Erdalkalimetall, Lantanoid; B = W, Mo; x = 0 bis 1).

- Was sind nicht-stöchiometrische Verbindungen?

(→ Berthollide) Sammelbezeichnung für Verbindungen im kondensierten, besonders im festen Aggregatzustand, deren Zusammensetzung nicht der Stöchiometrie gehorcht und die nicht als Moleküle im eigentlichen Sinn zu betrachten sind.

Natriumwolframbronze

- Diskussionspunkte:

- Zusammensetzung von Na_xWO_3 ($0 < x < 1$)

Man erhält i. A. Zusammensetzungen mit $x = 0,3$ (blauviolett) bis $x = 0,9$ (goldgelb).

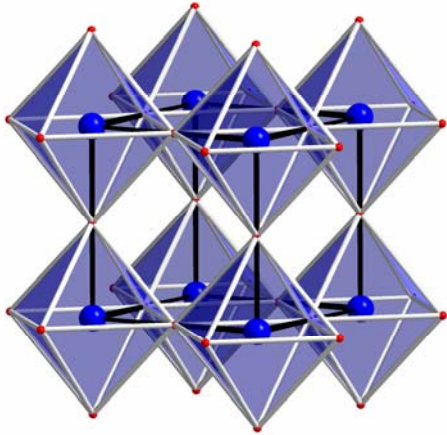
Zinn wird in diesem Versuch als Reduktionsmittel hinzugegeben.

- Struktur von Na_xWO_3 ($0 < x < 1$)

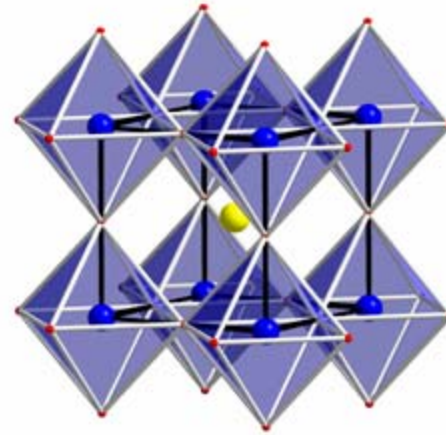
Die Struktur von Na_xWO_3 ($0 < x < 1$) läßt sich anhand der ReO_3 - und CaTiO_3 - Strukturen beschreiben ($\text{CaTiO}_3 \equiv \text{Perowskit}$).

- Warum gibt man Sn-Granalien zu?

Natriumwolframbronze



ReO₃-Struktur

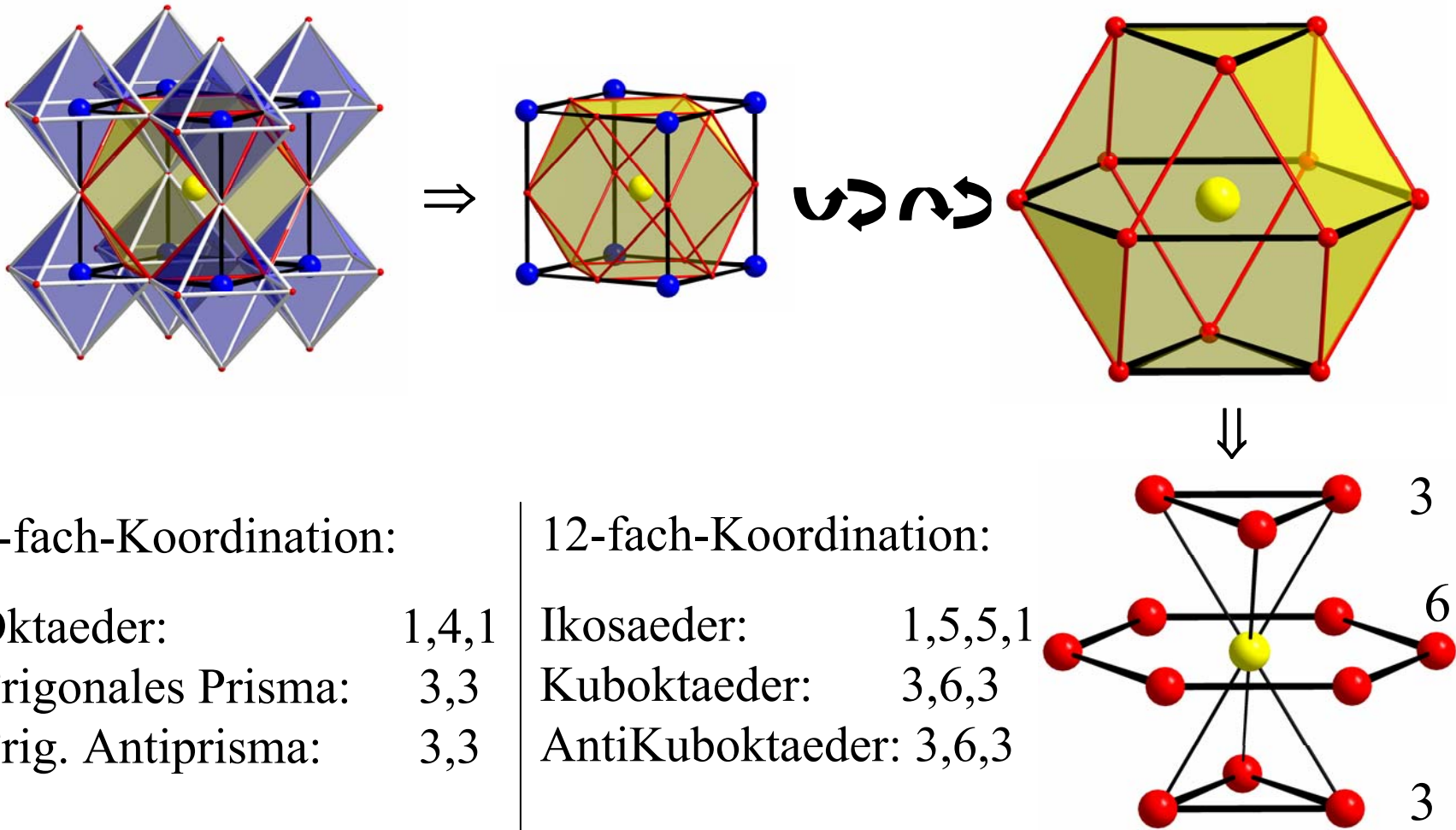


CaTiO₃-Struktur

Besetzung der Lage $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ mit Ca

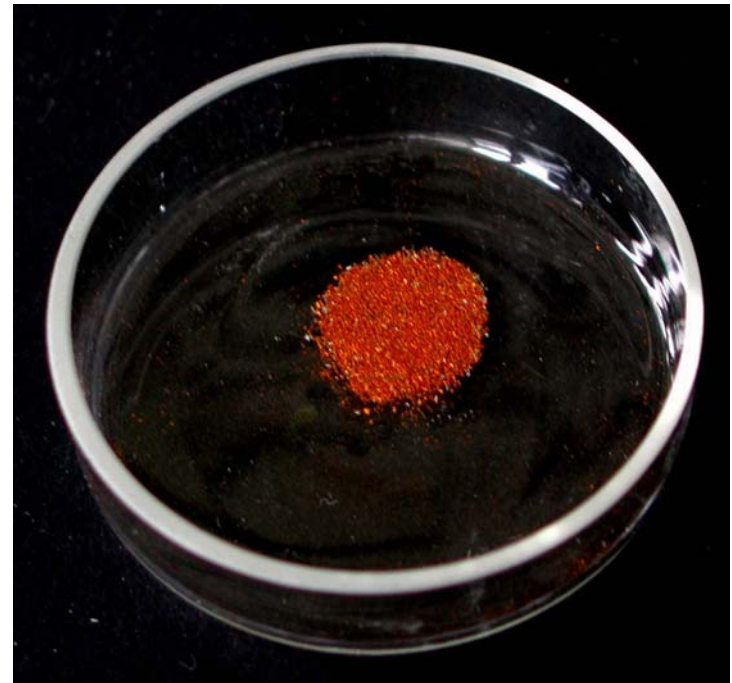
Mit steigendem Alkalimetallanteil geht Na_xWO₃ langsam von der ReO₃- in die CaTiO₃-Struktur über!

Wolfram ist **oktaedrisch** und Natrium **kuboktaedrisch**
 von Sauerstoff koordiniert!



Natriumwolframbronze

- Versuchsaufbau / Produkt:



Kaliummanganat(VI)

- Diskussionspunkte:

- Was sind Redoxreaktionen?

- Welche Oxidationsstufen kann Mangan annehmen?

Mn²⁺:	häufig	rosa	(MnCl₂)
Mn ³⁺ :	selten	rot	(MnF ₃)
Mn⁴⁺:	häufig	braun	(MnO₂)
Mn ⁵⁺ :	selten	blau	(MnO ₄ ³⁻)
Mn ⁶⁺ :	selten	grün	(MnO ₄ ²⁻)
Mn⁷⁺:	häufig	violett	(MnO₄¹⁻)

Sehr seltene Oxidationsstufen: +1, -1, -2 -3

- Welche Teilreaktionen laufen bei diesem Versuch ab?

Kaliummanganat(VI)

- Diskussionspunkte:

- Disproportionierung / Dismutation:

Redoxreaktion, bei der aus einer Verbindung mit einem Element in mittlerer Oxidationszahl zwei Produkte (mit höherer und niedrigerer Oxidationszahl) entstehen; das Edukt wirkt zugleich als Oxidations- und Reduktionsmittel.



- Komproportionierung / Synproportionierung:

Redoxreaktion, bei der zwei Edukte mit einem Element in unterschiedlicher Oxidationszahl (Oxidations- und Reduktionsmittel) unter Bildung eines Produktes (mit mittlerer Oxidationszahl) reagieren.

Kaliummanganat(VI)

- Versuchsaufbau / Produkt:



Triglycinato-chrom(III)-monohydrat

- Diskussionspunkte:

- Oxidationsstufen und Farben von Chrom-Verbindungen:

		pH = 0		pH = 14	
Cr ²⁺ :	häufig	blau	([Cr(H ₂ O) ₆] ²⁺)	braun	(Cr(OH) ₂)
Cr ³⁺ :	häufig	violett	([Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺)	tiefgrün	([Cr(OH) ₆] ³⁻)
Cr ⁴⁺ :	selten	grün	(Cr(IV))	blauschwarz	(Cr(IV))
Cr ⁵⁺ :	selten	rot	(Cr(V))	blauschwarz	(Cr(V))
Cr ⁶⁺ :	häufig	orange	(Cr ₂ O ₇ ²⁻)	gelb	(CrO ₄ ²⁻)

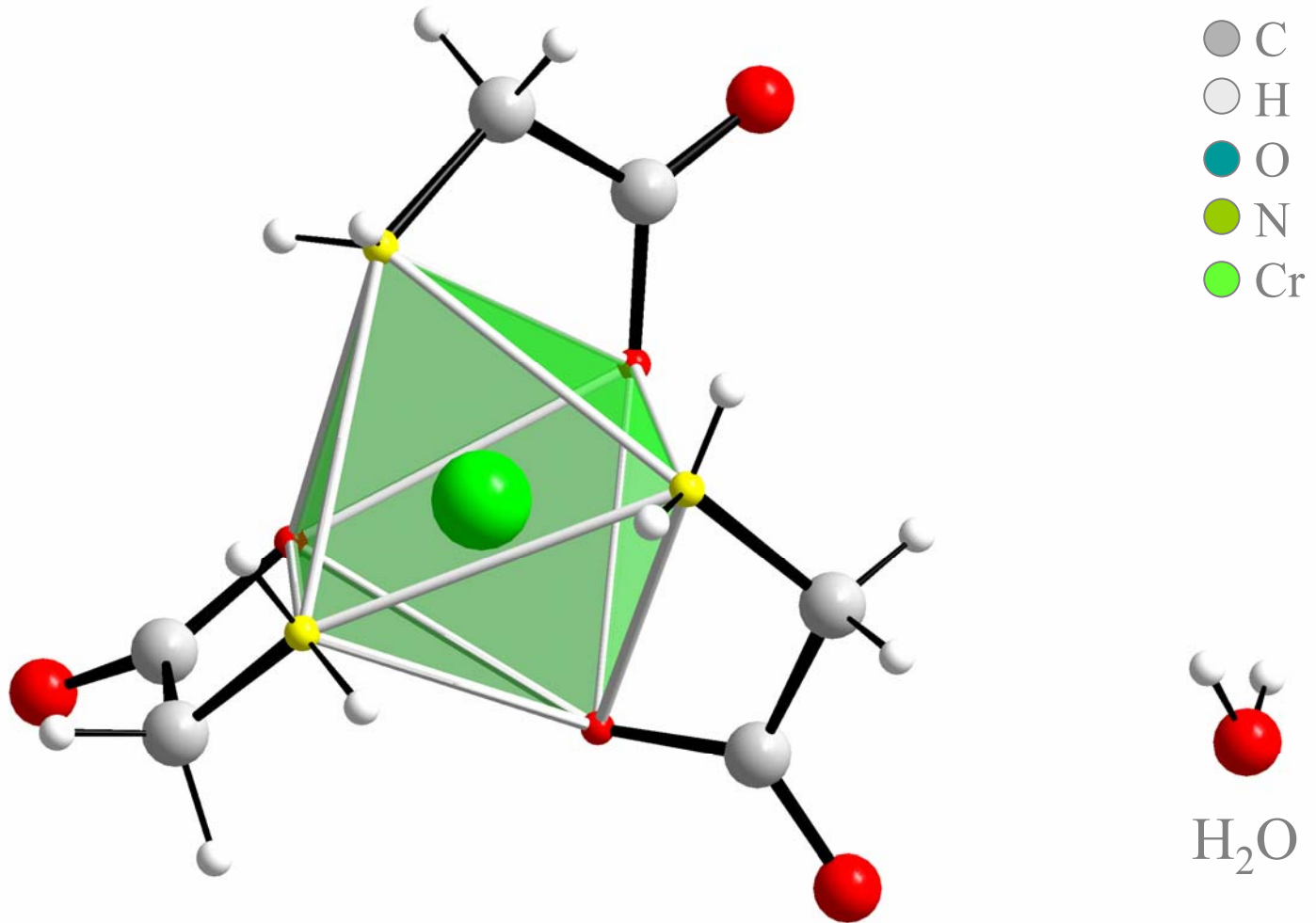
Sehr seltene Oxidationsstufen: +1, 0, -1, -2

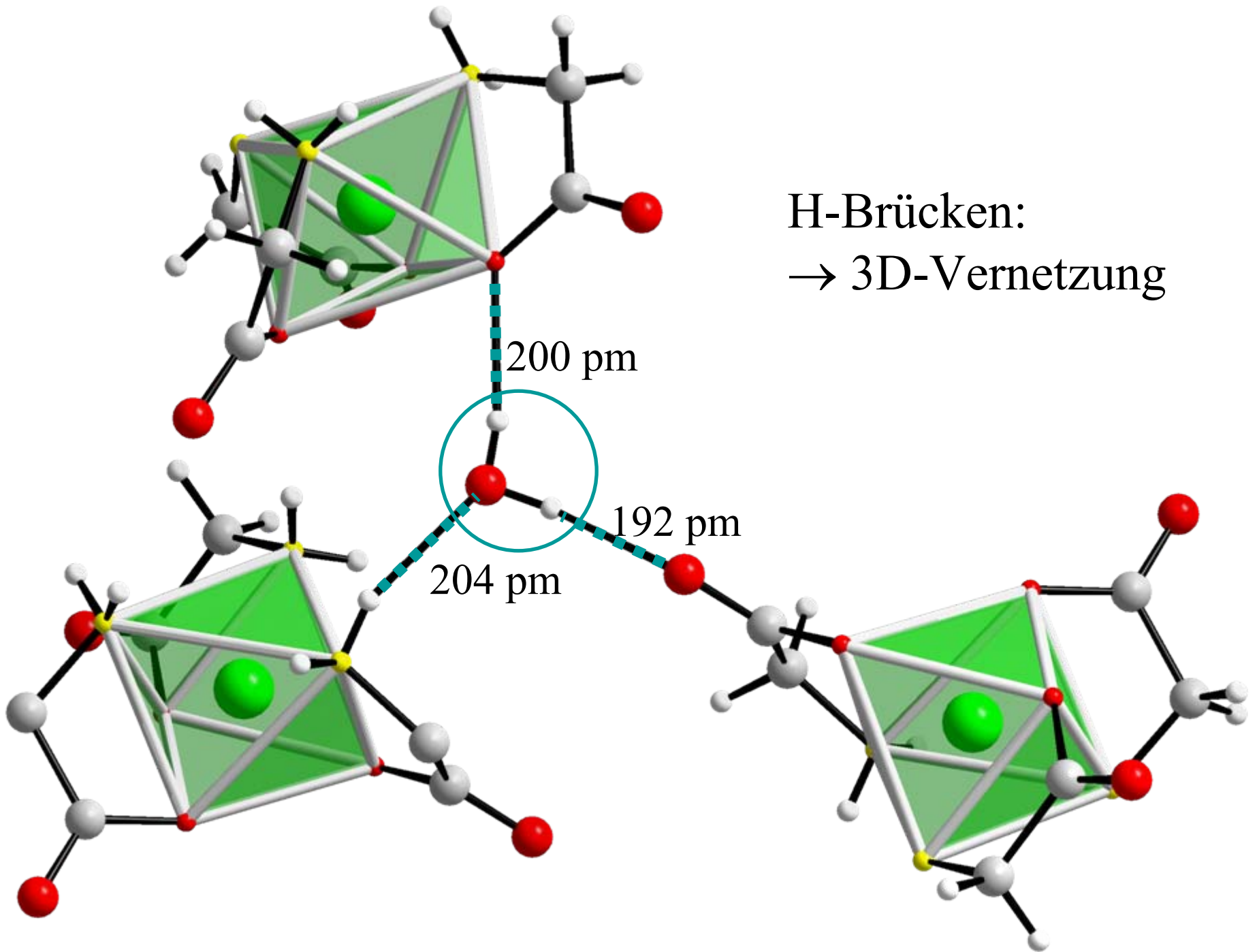
Qualitativer Chromnachweis als CrO(O₂)₂:

Triglycinato-chrom(III)-monohydrat

- Diskussionspunkte:
 - Eigenschaften von Glycin:
 - Farblose, süß schmeckende monokline Prismen.
 - $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ (gly-H) ist nicht chiral!
 - Was ist Chiralität?
 - Löslich in Wasser; nicht löslich in Alkohol und Ether.
 - Glycin kommt in den meisten **Proteinen** vor.
 - Reaktionsgleichung für die Bildung von $[\text{Cr}(\text{gly})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$?
 - Bei zunehmender NaOH-Konzentration tritt Dimerisierung zu $[\text{Cr}(\text{gly})_3\text{OH}]_2$ ein. Wie lautet die Reaktionsgleichung?

Chrom wird verzerrt oktaedrisch durch N und O koordiniert





H-Brücken:
→ 3D-Vernetzung

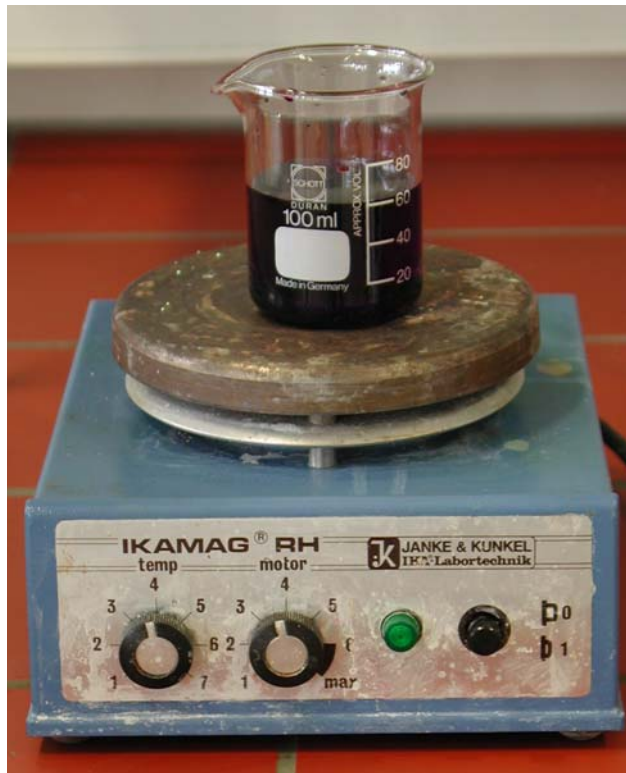
200 pm

192 pm

204 pm

Triglycinato-chrom(III)-monohydrat

- Versuchsaufbau / Produkt:



Triethylendiamin-kobalt(III)-bromid

- Diskussionspunkte:

- Oxidationsstufen von Kobalt-Verbindungen:

	pH = 0		pH = 14	
Co ²⁺ :	häufig, rosa	(Co(H ₂ O) ₆ ²⁺)	blaßrot	(Co(OH) ₂ ↓)
Co ³⁺ :	häufig, blau	(Co(H ₂ O) ₆ ³⁺)	braun	(Co(OH) ₃ ↓)
Co ⁴⁺ :	selten,	(Co ^(IV) O ₂)	schwarz, Festkörper	

Ungewöhnliche Oxidationsstufen: +1, 0, -1

Qualitativer Kobaltnachweis als Co(SCN)₂ oder Rinmans Grün

Triethylendiamin-kobalt(III)-bromid

- Diskussionspunkte:

- Racemat:

Bezeichnung für homogene Phasen, die ein Gemisch aus gleichen Anteilen der beiden Antipoden (Enantiomeren) einer optisch aktiven Verbindung enthalten.

Lösungen von Racematen drehen die Ebene des polarisierten Lichtes nicht, sind also optisch inaktiv – die Drehungsbeiträge der enantiomeren Formen kompensieren sich.

Triethylendiamin-kobalt(III)-bromid

- Diskussionspunkte:

- Racemat:

Im kristallinen Zustand kann man noch unterscheiden zwischen:

1. Racemischen Verbindungen oder Racematen im eigentlichen Sinne, bei denen im Idealfall je ein Molekül jedes der Enantiomeren zu (1:1)-Molekülverbindungen zusammentreten, deren physikalische Eigenschaften von denen der jeweiligen Enantiomeren abweichen.
2. Racemische Gemische oder Konglomerate, in denen Kristalle der beiden optisch aktiven Formen makroskopisch erkennbar nebeneinander vorliegen (2-Phasen-System mit Eutektikum).
3. In sogenannten Pseudo-Racematen können die optischen Enantiomeren Mischkristalle miteinander bilden.

Triethylendiamin-kobalt(III)-bromid

- Diskussionspunkte:

- Racemattrennung:

Zerlegung von Racematen in die optisch aktiven Komponenten durch

Handausleseverfahren,

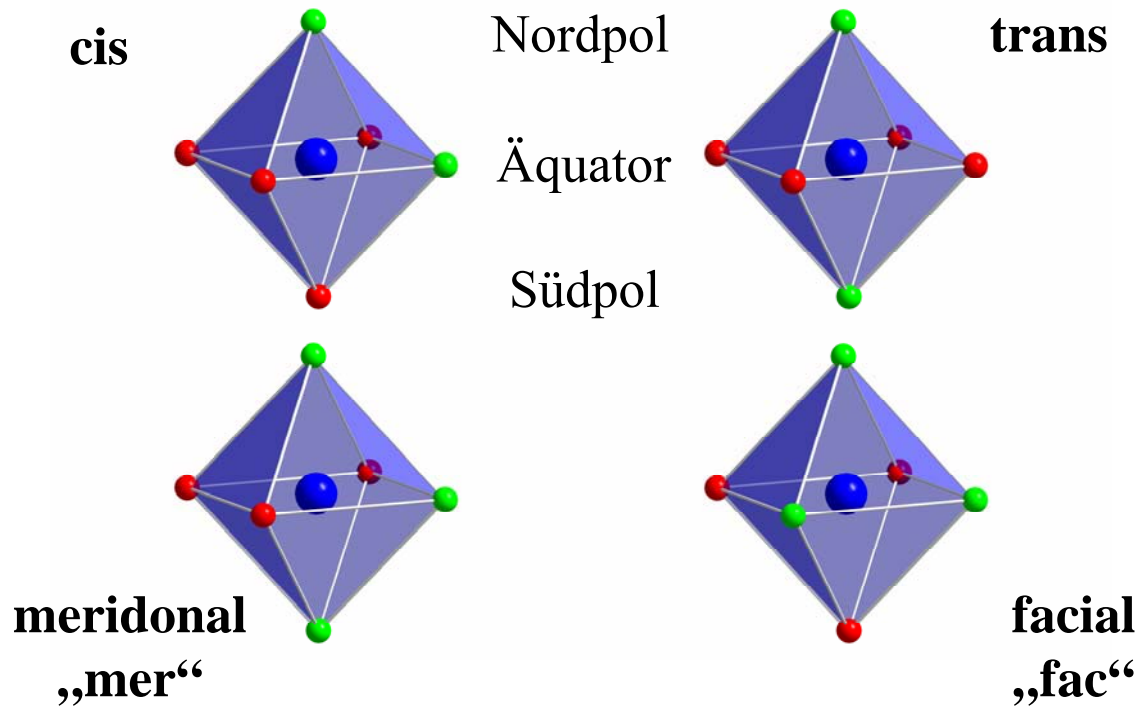
optisch aktive Trägermaterialien

Chromatographie,

optisch aktive Adsorbentien.

Triethylendiamin-kobalt(III)-bromid

- Diskussionspunkte:
 - Geometrische Isomerien in oktaedrischen Komplexen



Triethylendiamin-kobalt(III)-bromid

- Versuchsaufbau und Produkt(e):



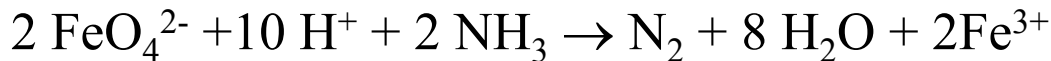
Bariumferrat(VI)

- Diskussionspunkte:

- Was ist Isomorphie?

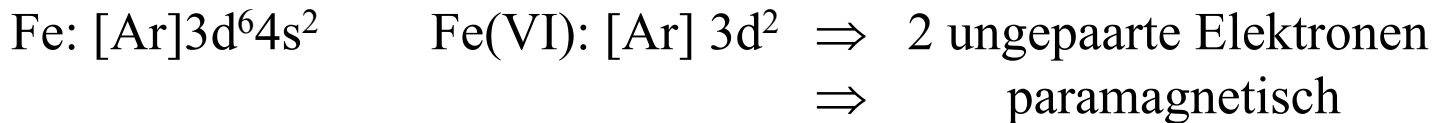
- Eigenschaften von Ferraten(VI):

In ihrer Oxidationskraft übertreffen die Ferrate(VI) die Permanganate. Sie sind in der Lage Ammoniak zu Stickstoff zu oxidieren



Sie sind in alkalischen Lösungen einigermaßen beständig, zerfallen aber in neutralen bis sauren Lösungen unter Oxidation von Wasser zu Fe(III).

- Magnetische Eigenschaft von Ferraten(VI):



Bariumferrat(VI)

- Versuchsaufbau und Produkt:



UV-Schutzbrille verwenden!



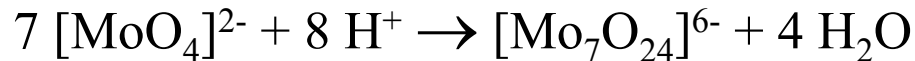
Heteropolysäure

- Diskussionspunkte:

- Isopolysäuren bzw. Homopolysäuren:

Isopolysäuren sind anorganische Polysäuren die als partielle Anhydride verstanden werden können (z.B. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$).

Wolframate, Molybdate aber auch andere Oxometallate der Nebengruppen können Isopolysäuren durch Wasserabspaltung bilden.



Heteropolysäure

- Diskussionspunkte:
 - Heteropolysäuren:

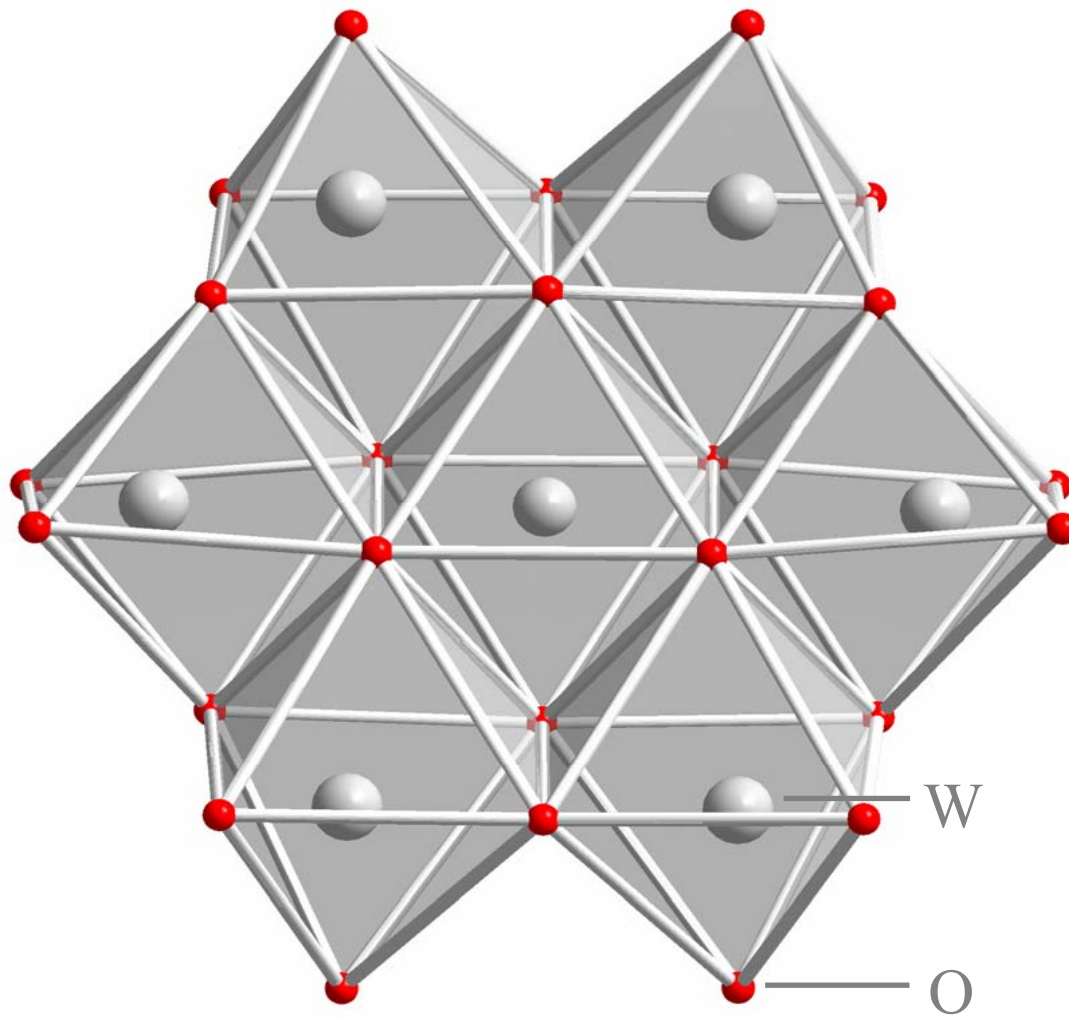
Heteropolysäuren entstehen aus schwachen, mehrbasigen Sauerstoff-Säuren eines Metalls (meist Cr, Mo, V, W) und eines Nichtmetalls (meist As, I, P, Se, Si, Te) als partiell gemischte Anhydride. Sie unterscheiden sich von den Isopolysäuren durch die Anwesenheit eines weiteren (inneren) Zentralatoms, das tetraedrisch (P, Si, As, Ge, Ti, Zr) oder oktaedrisch (Ce, Th) durch Sauerstoff koordiniert ist.

Anderson-Evans-Anionen: $[(EO_6)_6M_6O_{18}]^{n-12}$

Keggin-Säuren: $[(EO_4)_4M_{12}O_{36}]^{n-8}$

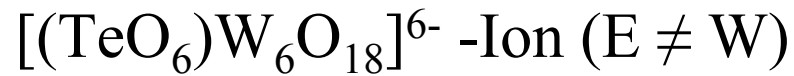
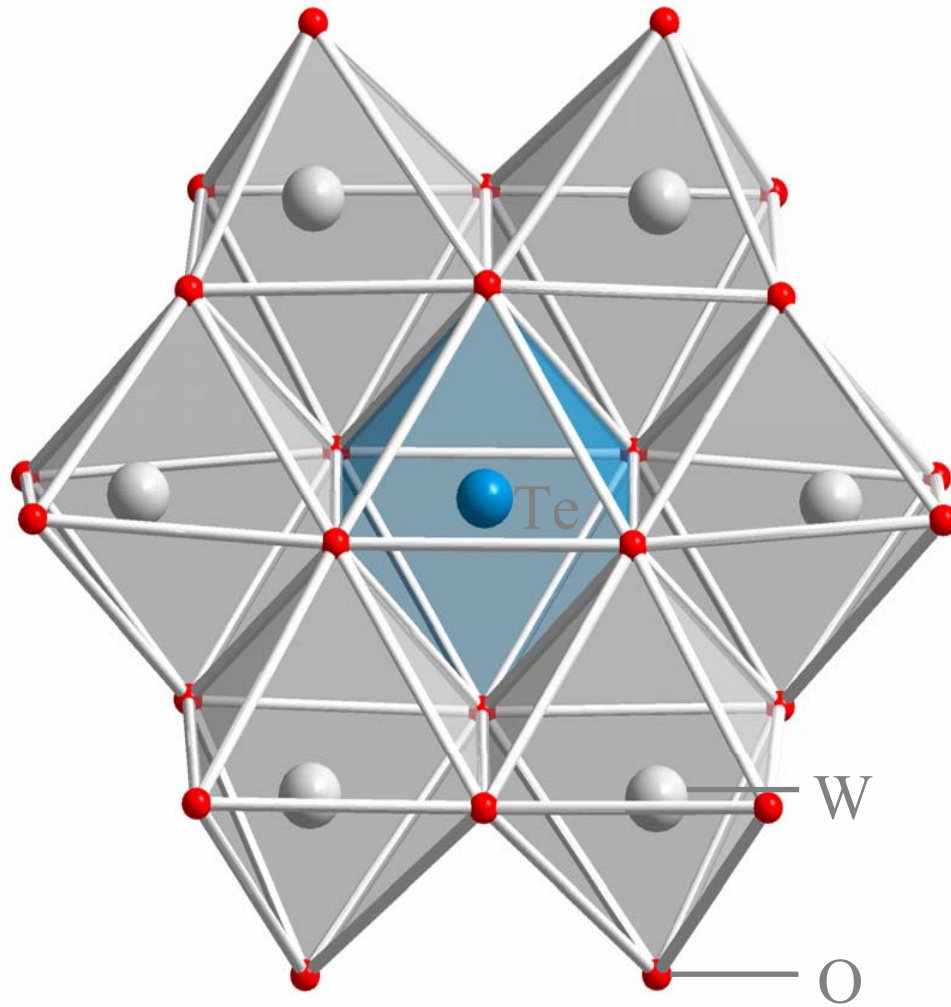
(n = Oxidationszahl von E; E = zusätzliches Element)

Anderson-Evans-Anionen: $[(EO_6)M_6O_{18}]^{n-12}$



$[W_7O_{24}]^{6-}$ -Ion (E = W)

Anderson-Evans-Anionen: $[(EO_6)M_6O_{18}]^{n-12}$



Heteropolysäure

- Diskussionspunkte:

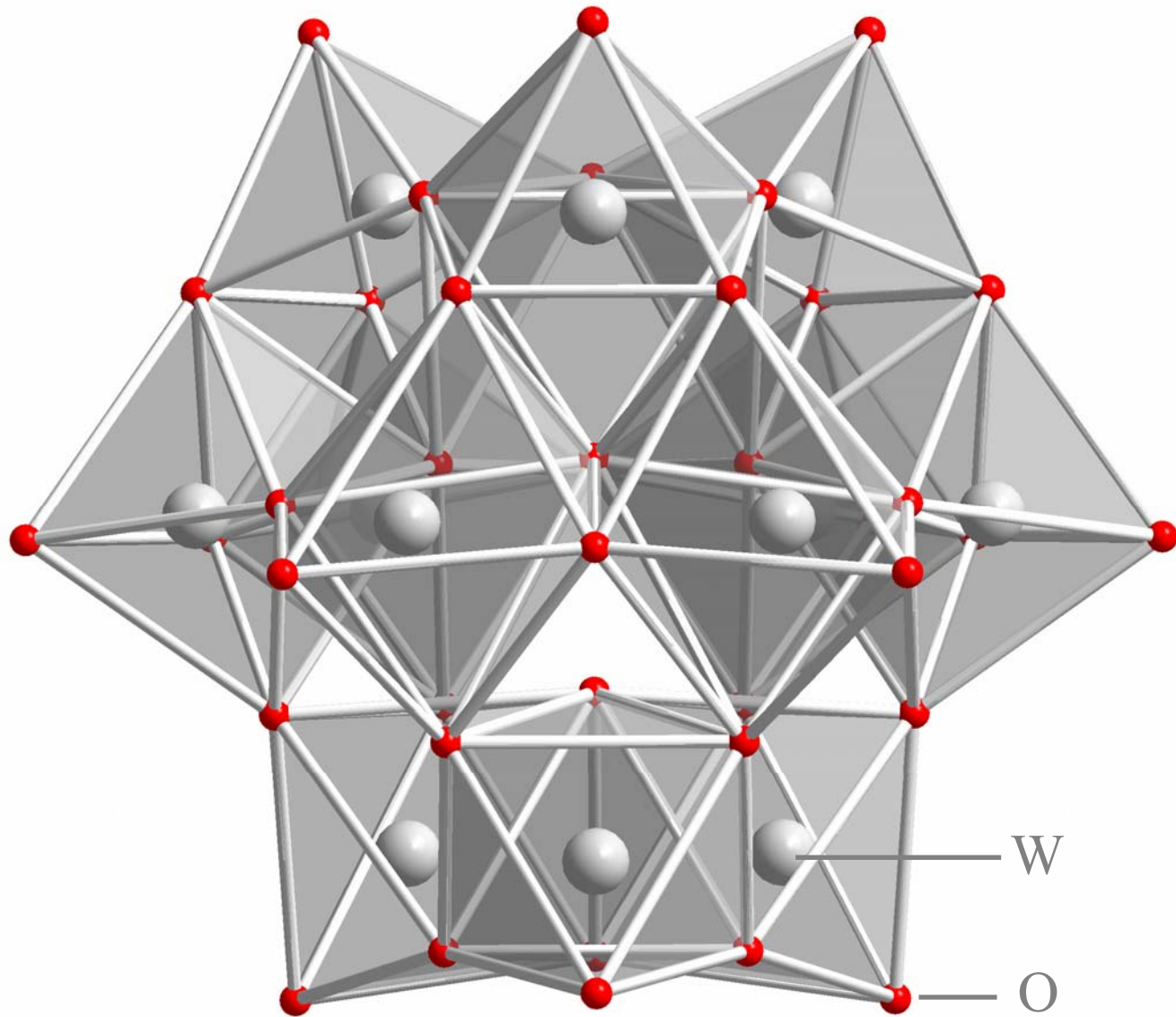


Eine Struktur aus 4 Gruppen von je 3 Oktaedern

In jeder der 4 Gruppen gehört ein O-Atom allen 3 Oktaedern an.

Diese vier O-Atome bilden ein zentrales Tetraeder um E.

Die Oktaeder sind über gemeinsame Kanten und Ecken verknüpft.

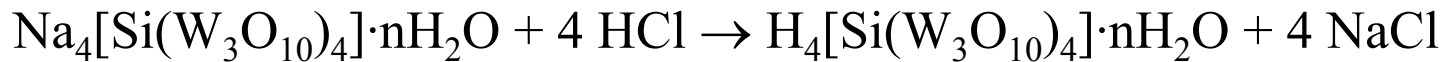
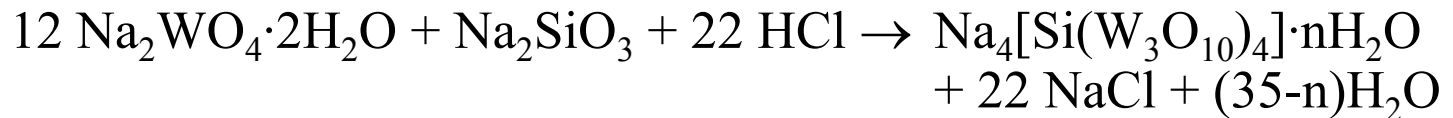


„Kugelschale“ aus 12 verknüpften WO_6 -Oktaedern

Heteropolysäure

- Diskussionspunkte:

- Reaktionsgleichung:



- Allgemeine Hinweise:

Keine Metallgegenstände verwenden, da die Metallionen unter Bildung farbiger Verbindungen in die Struktur eingebaut werden!

Das Produkt nicht oberhalb von 70°C trocknen!

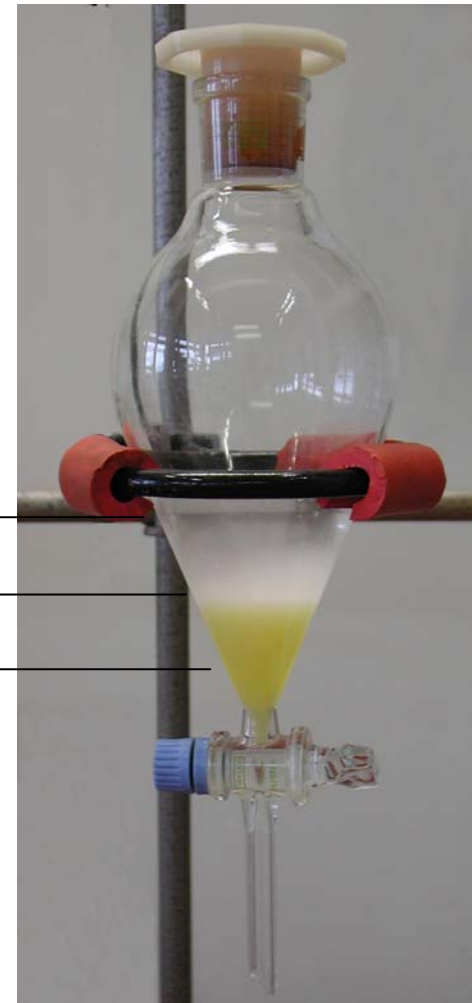
Die Temperatur innerhalb des Trockenschanks vorher messen!

Heteropolysäure

- Versuchsaufbau und Produkt:



Etherische Phase —
Wässrige Phase —
Ether-Addukt —
(Produkt)



Natriumnickelparaperiodat-monohydrat

- Diskussionspunkte:

- Oxidationsstufen von Nickel?

- Stabilität von Ni^{4+} -Ionen:

- Ni^{4+} -Ionen sind in Wasser nicht beständig!

- Die Bildung wird durch die Schwerlöslichkeit von $\text{NaNiIO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ begünstigt.

Natriumnickelparaperiodat-monohydrat

- Diskussionspunkte:

- Umgang/Entsorgung mit/von Brom:

Brom wirkt oxidierend und besitzt bei Raumtemperatur einen hohen Dampfdruck. Die rotbraunen Dämpfe sind giftig und von beißendem Geruch. Aufgrund der hohen Dichte sammeln sich die Dämpfe in Bodennähe.

Kontaminierte Geräte sind mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zu spülen. Die neutralisierte Lösung kann anschließend der Entsorgung (wie?) zugeführt werden.

Bei Unwohlsein oder Haut- bzw. Augenkontakt sind umgehend die erforderlichen Notfallmaßnahmen zu treffen.

Natriumnickelparaperiodat-monohydrat

- Diskussionspunkte:

- Meso- und Meta-Periodate:

Anionen der Ortho-Periodsäure:	(IO_6^{5-})
Meso-Periodsäure:	(IO_5^{3-})
Dimeso-Periodsäure:	$(\text{I}_2\text{O}_9^{4-})$
Meta-Periodsäure:	(IO_4^-)

Ausgehend von der Ortho(para)-Periodsäure können die Meso- und Meta-Periodate als partielle Anhydride beschrieben werden. Der Name ist abhängig vom formalen Wassergehalt (s. Phosphorsäuren).

Natriumnickelparaperiodat-monohydrat

- Diskussionspunkte:

- Wann laufen die folgenden Reaktionen ab?

- Disproportionierung von Br_2 :



- Disproportionierung von BrO^- :

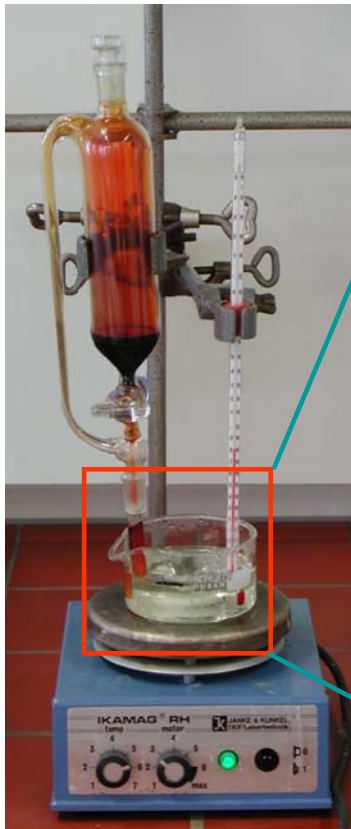


- Bildung von Orthoperiodat:



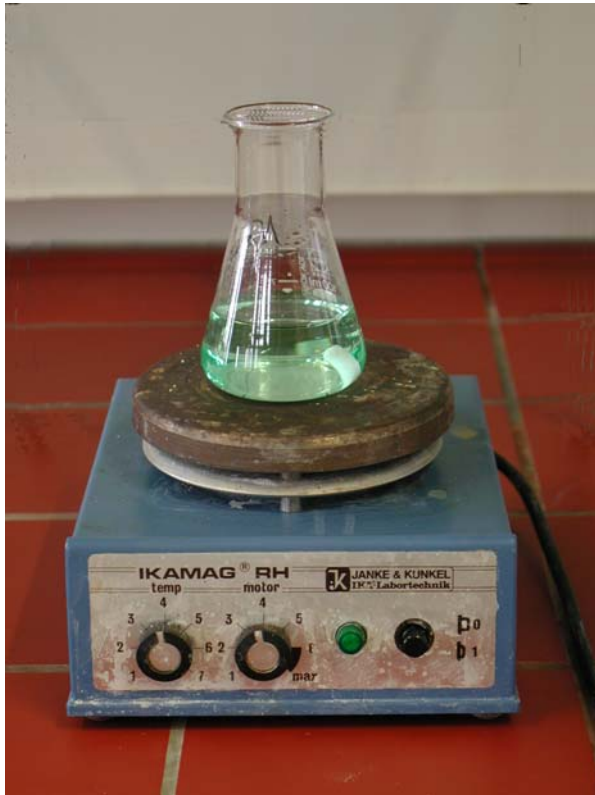
Natriumnickelparaperiodat-monohydrat

- Versuchsaufbau und Produkt (1. Stufe):



Natriumnickelparaperiodat-monohydrat

- Versuchsaufbau und Produkt (2. Stufe):



Chrom(III)-Komplexsalze

- Diskussionspunkte:

- Begriffe aus der Komplexchemie:

Ligandenfeldaufspaltung

Aufgrund der unterschiedlichen Orbital-Geometrien der Übergangsmetalle variieren auch die Wechselwirkungen zwischen den d-Orbitalen des Zentralteilchens und den Elektronen des Liganden.

Es gibt Orbitale die zwischen den Achsen liegen:

d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}

Es gibt Orbitale die auf den Achsen liegen:

$d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}

Chrom(III)-Komplexsalze

- Diskussionspunkte:

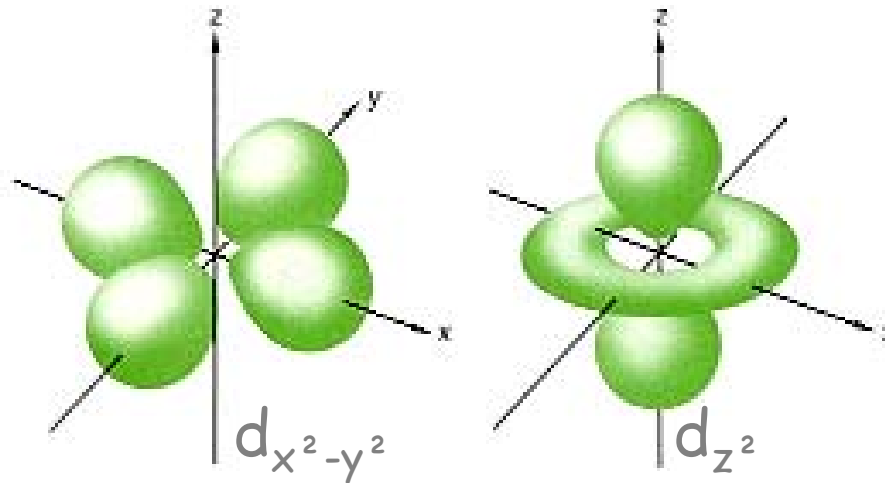
- Begriffe aus der Komplexchemie:

Ligandenfeldaufspaltung

Bei einer oktaedrischen Koordination des Zentralteilchens, unter Berücksichtigung einer möglichst großen Entfernung zwischen den einzelnen Liganden sowie einer möglichst gleichmäßigen Verteilung, erfolgt die Koordination der Liganden entlang der Achsen. Beschränkt sich auf die elektrostatische Abstoßung, so muss diese bei MO's entlang der Achsen überwunden werden. Bei MO's zwischen den Achsen ist die Abstoßung deutlich geringer.

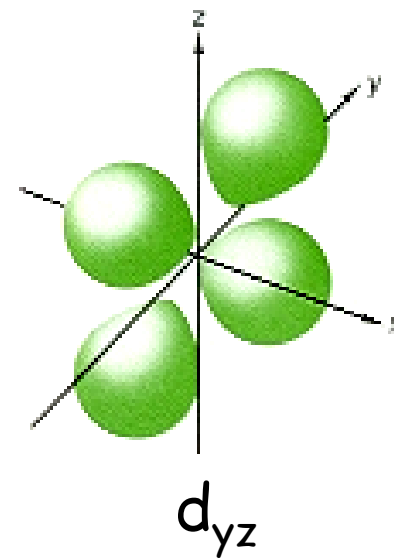
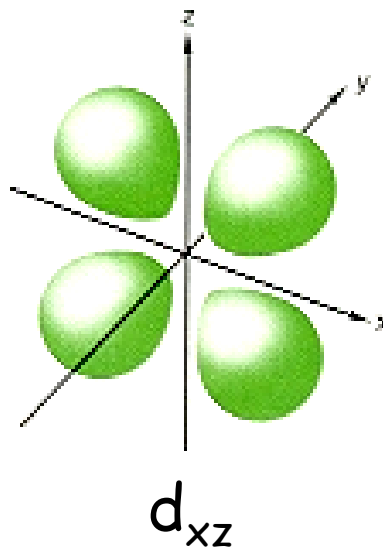
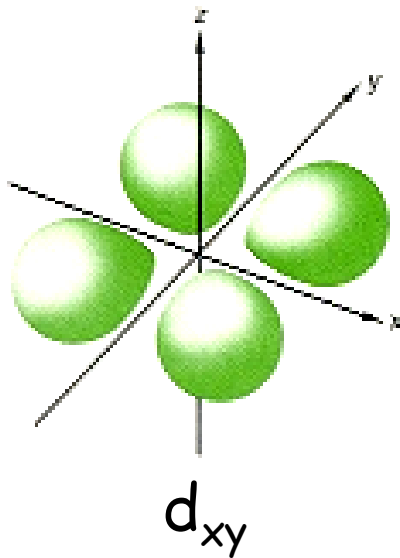
Chrom(III)-Komplexsalze

- Diskussionspunkte:
 - Begriffe aus der Komplexchemie:
Ligandenfeldaufspaltung



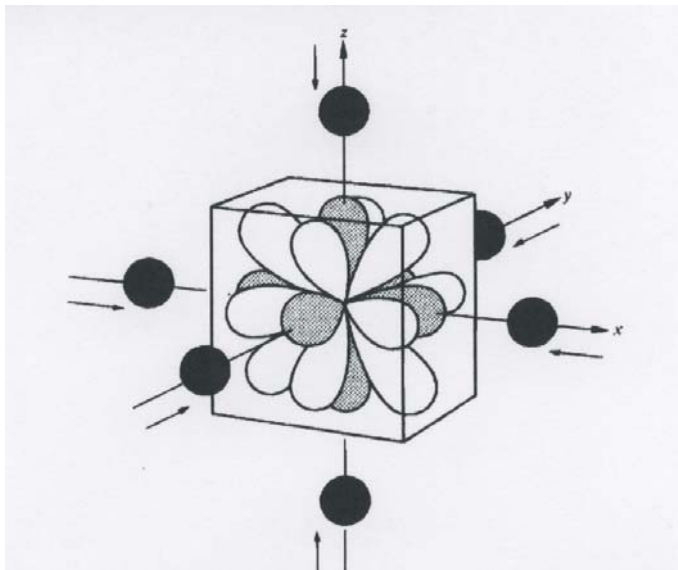
Chrom(III)-Komplexsalze

- Diskussionspunkte:
 - Begriffe aus der Komplexchemie:
Ligandenfeldaufspaltung



Chrom(III)-Komplexsalze

- Diskussionspunkte:
 - Begriffe aus der Komplexchemie:
Ligandenfeldaufspaltung

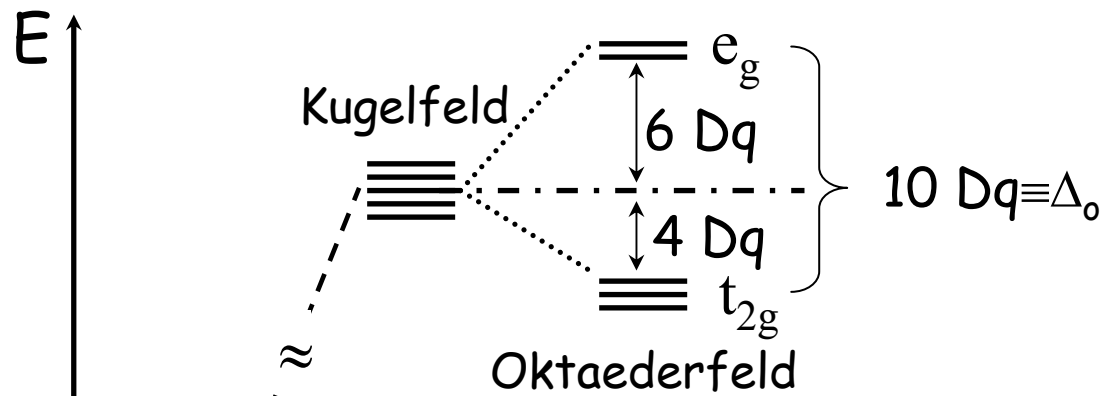


In einem oktaedrischen Feld erfolgt der Angriff der Liganden in Richtung der e_g -Orbitale (grau), die t_{2g} -Orbitale (weiß) sind energetisch begünstigt und befinden sich zwischen den Achsen.

Chrom(III)-Komplexsalze

- Diskussionspunkte:
 - Begriffe aus der Komplexchemie:

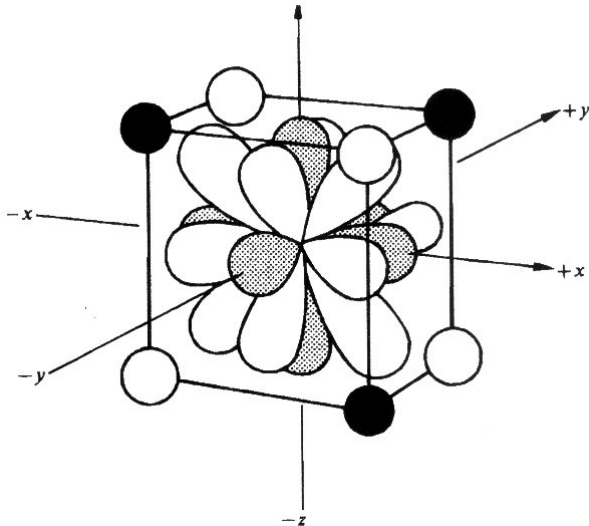
Ligandenfeldaufspaltung



Die gewichteten Energie-Mittelwerte von Kugel- und Oktaederfeld sind gleich!

Chrom(III)-Komplexsalze

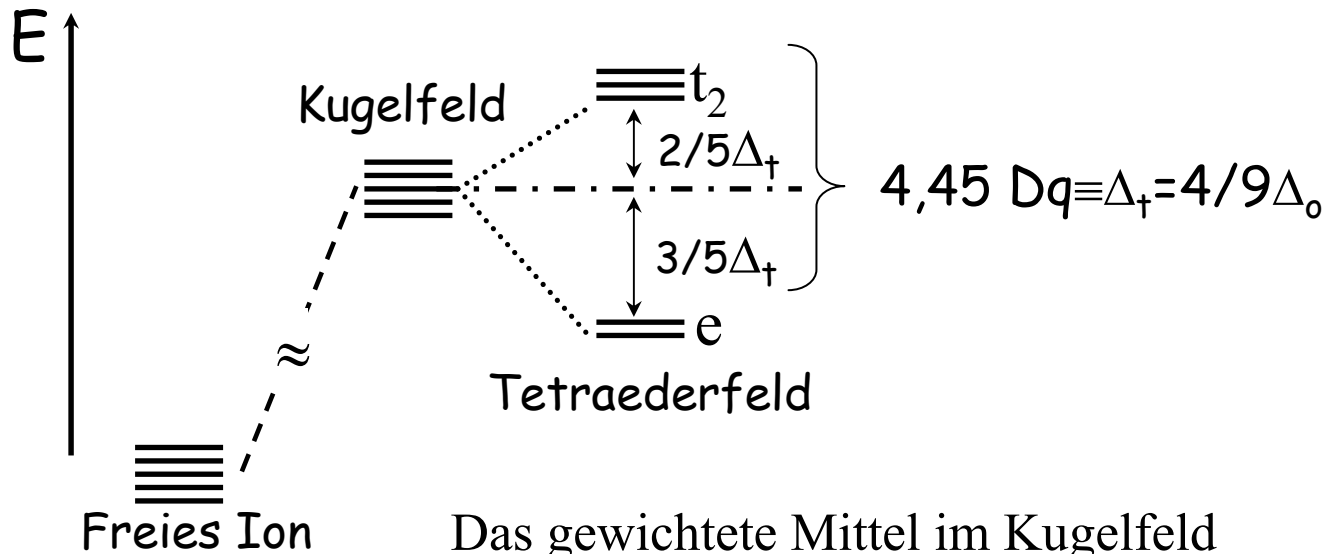
- Diskussionspunkte:
 - Begriffe aus der Komplexchemie:
Ligandenfeldaufspaltung



In einem tetraedrischen Feld erfolgt der Angriff der Liganden in Richtung der Raumdiagonalen. t_2 -Orbitale (grau), die e -Orbitale (weiß) sind energetisch begünstigt und befinden sich zwischen den Achsen.

Chrom(III)-Komplexsalze

- Diskussionspunkte:
 - Begriffe aus der Komplexchemie:
Ligandenfeldaufspaltung



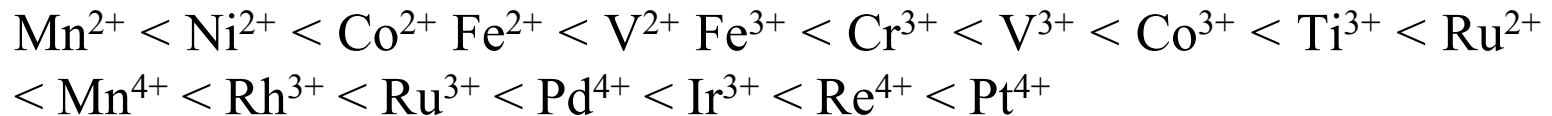
Das gewichtete Mittel im Kugelfeld und im Tetraederfeld ist identisch!

Chrom(III)-Komplexsalze

- Diskussionspunkte:
 - Begriffe aus der Komplexchemie:

Spektrochemische Reihe

Spektrochemische Reihe der Metallionen:



Die Ligandenfeldaufspaltung nimmt von links nach rechts zu!

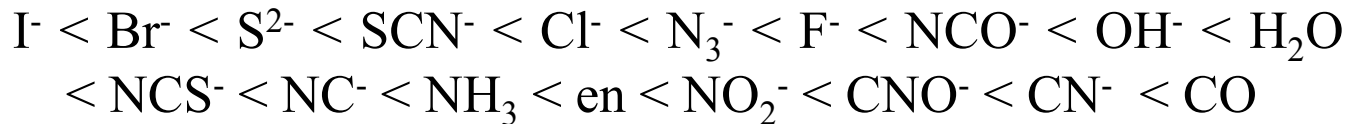
Chrom(III)-Komplexsalze

- Diskussionspunkte:

- Begriffe aus der Komplexchemie:

Spektrochemische Reihe

Spektrochemische Reihe der Liganden:



Die Ligandenfeldaufspaltung nimmt von links nach rechts zu!

Chrom(III)-Komplexsalze

- Diskussionspunkte:

- Begriffe aus der Komplexchemie:

Spektrochemische Reihe

Beim Übergang von einem schwächeren zu einem stärkeren Liganden verschiebt sich die Absorption zu kürzeren Wellenlängen:

„Hypsochrome Verschiebung“

Beim Übergang von einem stärkeren zu einem schwächeren Liganden verschiebt sich die Absorption zu längeren Wellenlängen:

„Bathochrome Verschiebung“

Chrom(III)-Komplexsalze

- Diskussionspunkte:

- Begriffe aus der Komplexchemie:

Highspin / Lowspin

Highspin: Spinpaarungsenergie größer als die
Aufspaltungsenergie \Rightarrow ungepaarte Elektronen
paramagnetisch

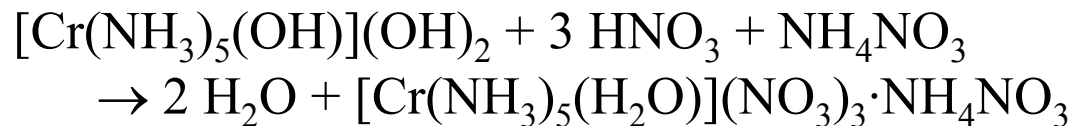
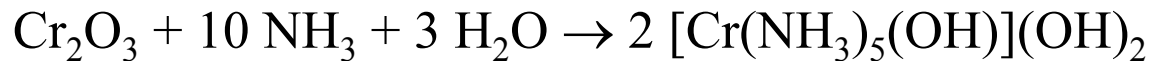
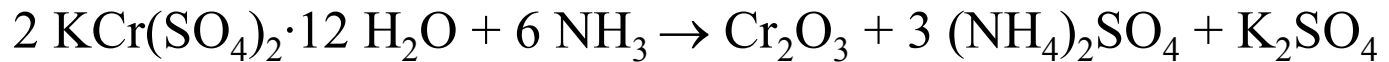
Lowspin: Spinpaarungsenergie kleiner als die
Aufspaltungsenergie \Rightarrow gepaarte Elektronen
diamagnetisch

Chrom(III)-Komplexsalze

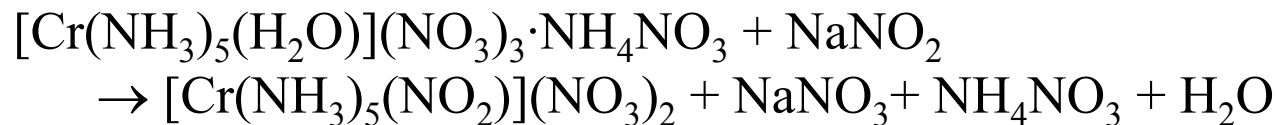
- Diskussionspunkte:

- Reaktionsgleichungen

- 1. Stufe:



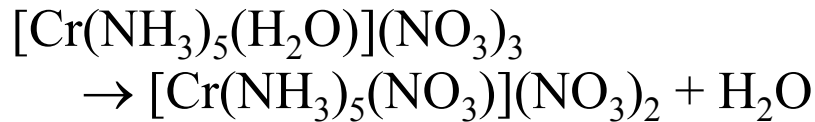
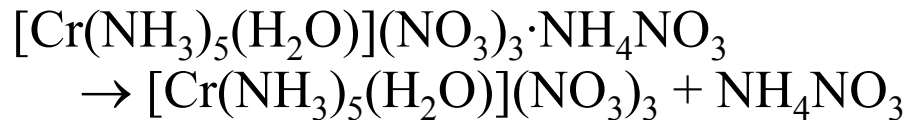
- 2. Stufe:



Chrom(III)-Komplexsalze

- Diskussionspunkte:
 - Reaktionsgleichungen

3. Stufe:



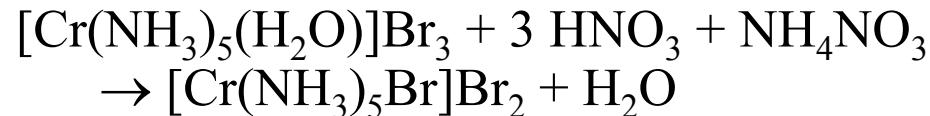
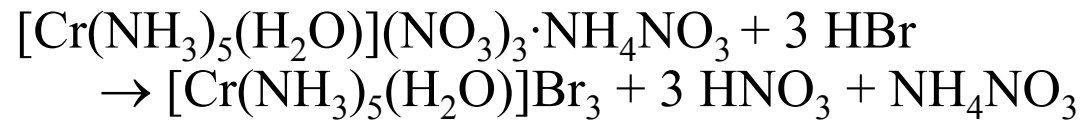
Achtung: Die 3. Stufe ist lichtempfindlich!!

Chrom(III)-Komplexsalze

- Diskussionspunkte:

- Reaktionsgleichungen

- 4. Stufe:

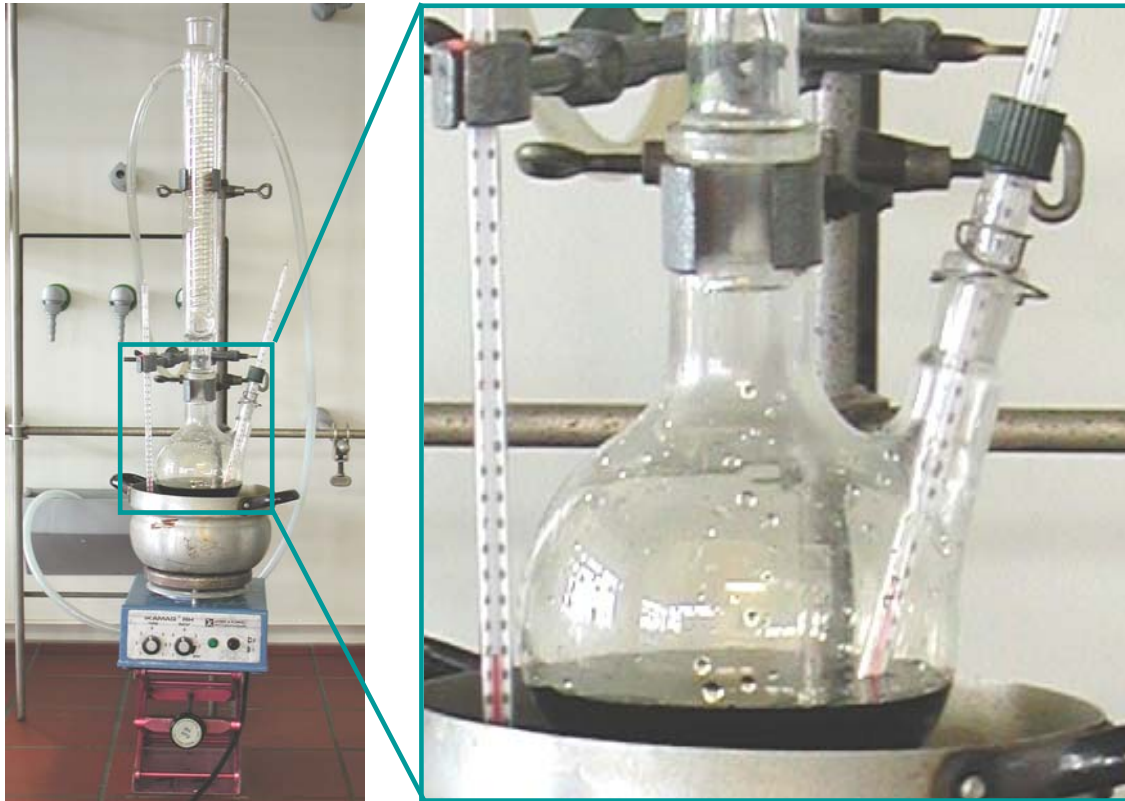


Das Produkt der ersten Stufe dient als Edukt für die nächsten 3 Stufen!

$\frac{1}{4}$ des Ansatzes wird aufgehoben, die restlichen $\frac{3}{4}$ werden gleichmäßig auf die folgenden Stufen verteilt.

Chrom(III)-Komplexsalze

- Versuchsaufbau (1. Stufe):



Reaktions-
mischung für
1 Std. zwischen
55°C und 60°C
rühren.

Chrom(III)-Komplexsalze

- Versuchsaufbau (1. Stufe) und Produkte:



30 Minuten Luft durch die Lösung leiten
(Gaswaschflaschen nicht vergessen!)



Stufe

lichtempfindlich

Zinntetraiodid

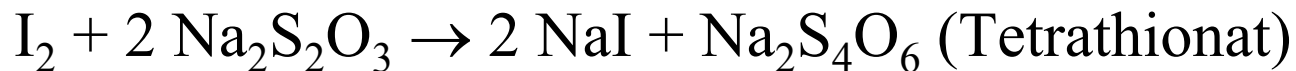
- Diskussionspunkte:

- Allgemeine Hinweise:

CCl_4 ist umweltgefährdend (Nervenschäden, krebserregend).
Das mit I_2 verunreinigte CCl_4 wird am Ende des Praktikums redestilliert.

- Wertigkeiten von Zinn?

- Entsorgung von Iod:



Zinntetraiodid

- Trocknung von CCl_4 :



Man läßt CCl_4 einen Tag über CaCl_2 stehen. Die Lösung sollte mittels Magnetrührer in Bewegung gehalten werden. Anschließend wird CCl_4 abdestilliert, und die ersten 10% des Destillates werden verworfen.

Zinntetraiodid

- Destillation von CCl_4 :



CCl_4 wird nicht entsorgt sondern redestilliert!

Zinntetraiodid

- Versuchsaufbau und Produkt:

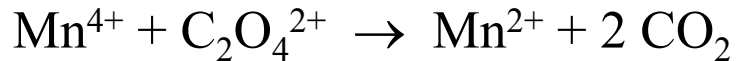


Aus Sicherheitsgründen während der Reaktion ein **Eisbad** und eine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung bereitstellen!

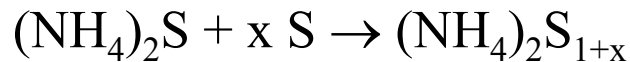


α -Mangansulfid

- Diskussionspunkte:
 - Warum wird heiß gefällt?
 - Reaktion von Kaliumoxalat:



- Reaktion von Ammoniumsulfid:



α -Mangansulfid

- Diskussionspunkte:

- Giftigkeit von H_2S :

H_2S fast ebenso giftig wie Blausäure, MAK-Wert 15 mg/m³.

Die Geruchsschwelle liegt bei 0,1 ppm » 0,15 mg/m³.

Es kann Abstumpfung eintreten.

Luft, die nur 0,035% H_2S enthält, wirkt bei längerer Einatmung lebensgefährlich, Luft mit mehreren Prozent H_2S ist innerhalb weniger Sekunden tödlich.

Vergiftungen mit kleineren Mengen H_2S führen zu Schwindel, taumelndem Gang, Atemnot und nervösen Erregungszuständen.

Bei Vergiftungen sollte sofort ärztliche Hilfe zu Rate gezogen werden.

notwendige Sofortmaßnahmen: Überführung in frische Luft, künstliche Beatmung, Analeptika.

α -Mangansulfid

- Diskussionspunkte:
 - Strukturen von MnS (ZnS, NaCl):

α -MnS

thermodynamisch
grün

NaCl

β -MnS

$$L_{\text{MnS}} = 7,0 \cdot 10^{-16}$$

kinetisch stabil
fleischfarben

Zinkblende

γ -MnS

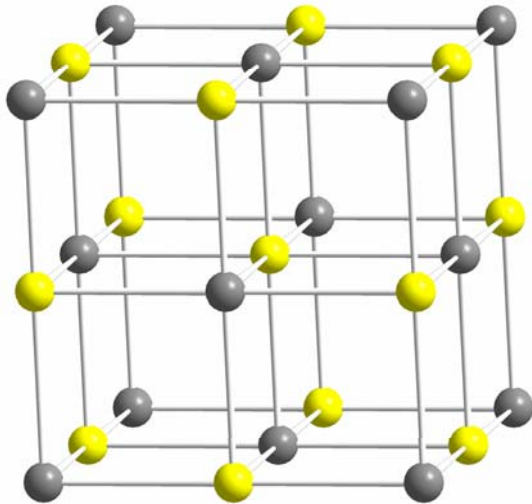
HT-Form
orangerot

Wurtzit

α -Mangansulfid

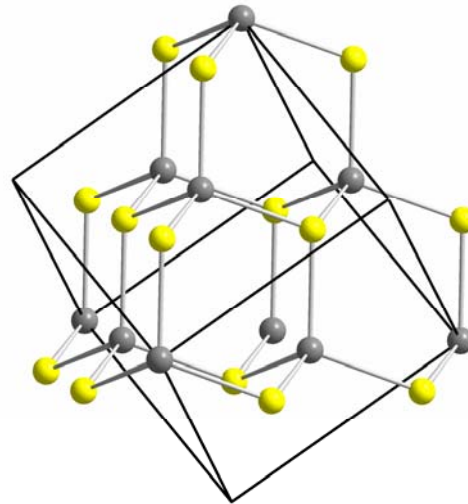
- Diskussionspunkte:
 - Farben und Kristallstrukturen von MnS:

α -MnS



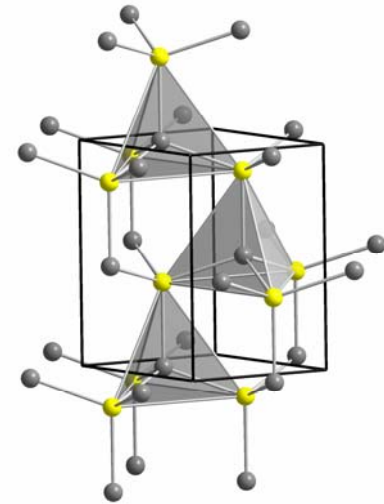
grün
(NaCl)

β -MnS



fleischfarben
(Zinkblende)

γ -MnS



orangerot
(Wurtzit)

α -Mangansulfid

- Versuchsaufbau und Produkt:



α -Zinn(II)-oxid

- Diskussionspunkte:

- Polymorphie:

Der Begriff der Polymorphie geht auf E. Mitscherlich (1821) zurück und beschreibt die Eigenschaft chemischer Verbindungen im festen Zustand in mehreren Modifikationen aufzutreten. Bei Elementen wird diese Eigenschaft als Allotropie oder Allomorphie bezeichnet.

Beispiele:

Kohlenstoff (Graphit – Diamant-Fullerene)

Titandioxid (Rutil – Anatas – Brookit)

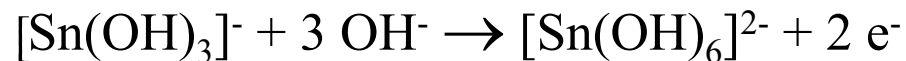
Siliciumdioxid (Quarz – Tridymit – Cristobalit – Stishovit)

α -Zinn(II)-oxid

- Diskussionspunkte:

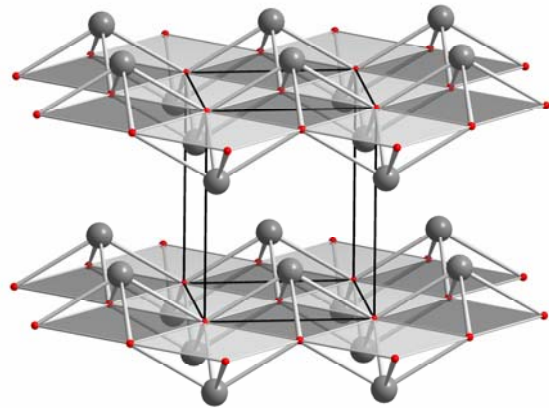
- Amphoterer Charakter von SnO:

SnO reagiert sowohl mit Säuren als auch mit Laugen. Beim Auflösen in starken Basen bilden sich Stannate(II) „Stannite“, die in Stannate(IV) übergehen.

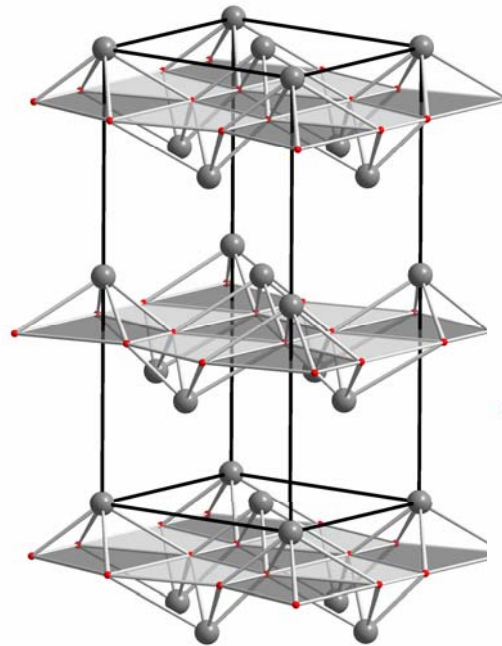


α -Zinn(II)-oxid

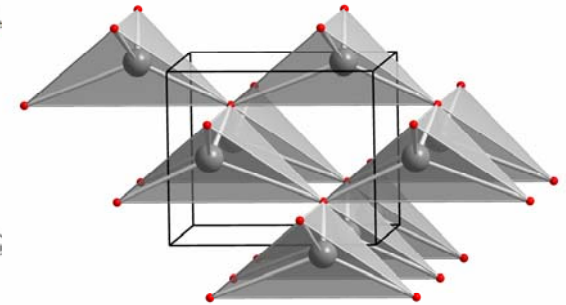
- Diskussionspunkte:
 - Strukturen von SnO:



blauschwarze



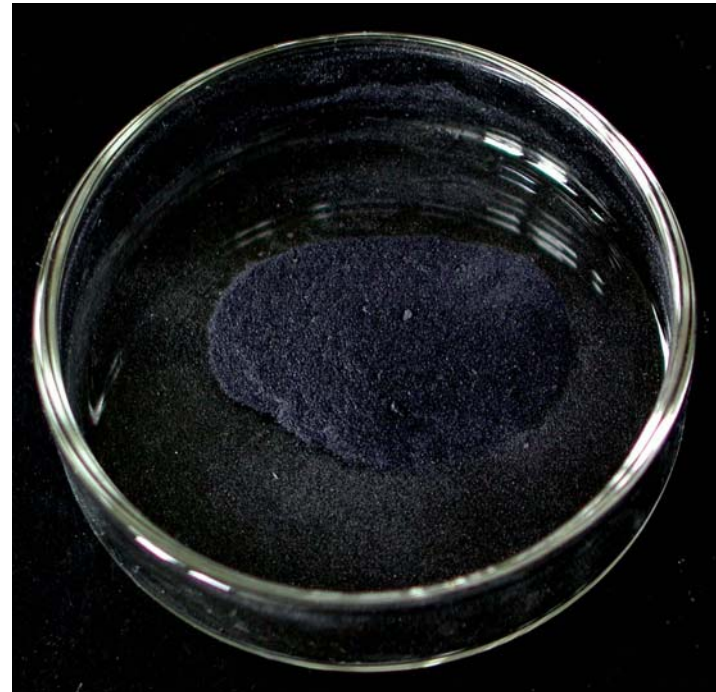
rote



HT-Modifikation

α -Zinn(II)-oxid

- Versuchsaufbau und Produkt:



Die Reaktion findet unter Luftausschluss statt!

Bleitetraacetat

- Diskussionspunkte:

- Thermochromie:

Bezeichnung für eine temperaturabhängige Farbänderung.
Hervorgerufen wird die Farbänderung durch eine reversible
Strukturänderung.

Zum Beispiel:

HgI_2 127°C rot \rightarrow gelb

$\text{Ag}[\text{HgI}_4]$ $40\text{-}70^\circ\text{C}$ gelb \rightarrow rot

Bleitetraacetat

- Diskussionspunkte:

- Allgemeine Hinweise zu Bleiverbindungen:

Metallisches Blei und deren Verbindungen sind giftig (MAK für Pb 0,1 mg/m³).

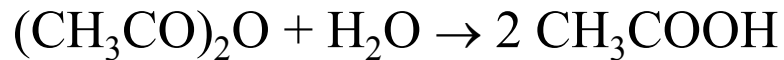
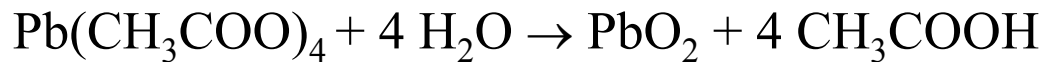
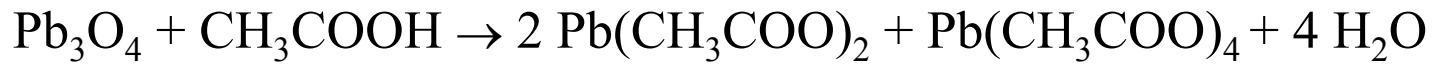
Akute Bleivergiftungen äußern sich in Erbrechen, Koliken und Kollaps, die zum Tode führen können.

- Mennige (Eigenschaften und Verwendung)?

Bleitetraacetat

- Diskussionspunkte:

- Diskutieren Sie die folgenden Konkurrenzreaktionen:



- Wozu Essigsäureanhydrid?

Bleitetraacetat

- Versuchsaufbau und Produkt:



Versuch mit trockenen Geräten und unter N₂-Atmosphäre durchführen!

Thermitverfahren (Mn aus Mn_3O_4)

- Diskussionspunkte:

- Thermitverfahren:

Von H. Goldschmidt (1894) erfundenes Verfahren zur Darstellung schwer-isolierbarer Metall (Cr, Mn, Ti, V, Nb, Ta).

Man mischt schwer reduzierbare Metalloxide (z.B. Eisen-, Chrom-, Manganoxid) mit Aluminiumgrieß und entzündet die Gemische in feuerfesten Tiegeln mit speziellen Zündmitteln.

Innerhalb weniger Sekunden sind Temperaturen von $> 2400^\circ\text{C}$ möglich!

Das so hergestellte Eisen z.B. diente u.a. zum Verschweißen von Bahnschienen. Im 2. Weltkrieg wurde Thermit in einer Hülse aus Elektron(?) für Stabbrandbomben verwendet.

Thermitverfahren

- Diskussionspunkte:

- Manganoxide:



MnO:

Darstellung: Glühen höherer Manganoxide im H₂-Strom

Vorkommen: graugrün Manganosit

Struktur: NaCl

Thermitverfahren

- Diskussionspunkte:

- Manganoxide:

Mn₂O₃:

Darstellung: Erhitzen von MnO₄ auf über 550°C (braunes Pulver)

Struktur: Mn: ccp, O: $\frac{3}{4}$ der Tetraederlücken

Thermitverfahren

- Diskussionspunkte:

- Manganoxide:

Mn₃O₄:

Darstellung: Erhitzen von MnO₂ auf über 950°C (Pulver)

Vorkommen: rotbrauner Hausmannit

Struktur: normale Spinell-Struktur



Mn²⁺: Tetraederlücken

Mn³⁺: Oktaederlücken

O²⁻: ?

Thermitverfahren

- Diskussionspunkte:

- Manganoxide:

- MnO₂:**

- Darstellung: Erhitzen von Mn(NO₃)₂ auf 500°C

- Vorkommen: grauschwarzer Pyrolusit

- Struktur: Rutil-Struktur

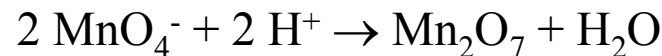
Thermitverfahren

- Diskussionspunkte:

- Manganoxide:

- Mn₂O₇:**

- Darstellung: Einwirkung von H₂SO₄ auf gepulvertes MnO₄⁻

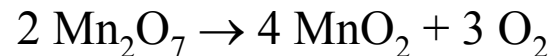


- Sonstiges: flüchtiges Öl (Smp.: 5,9°C), eigenartiger Geruch

- Durchsicht: dunkelrot

- Draufsicht: grünmetallisch glänzend

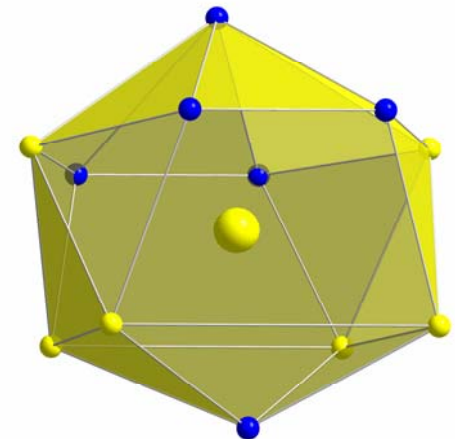
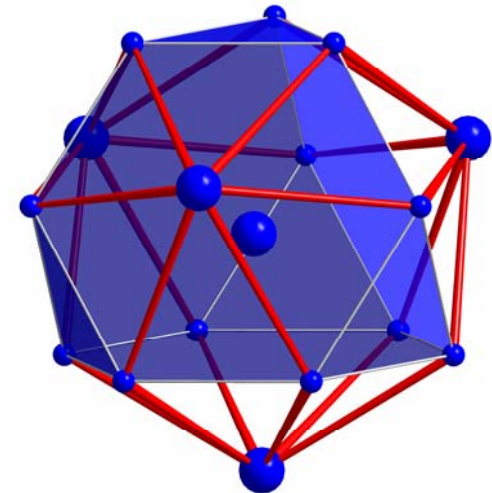
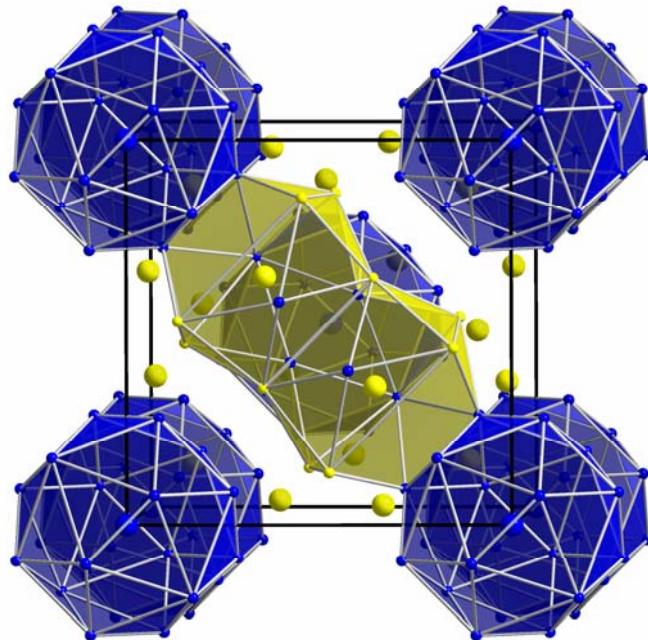
- Zersetzt sich beim Erwärmen explosionsartig



- Die entstehenden violetten Dämpfe verpuffen und setzen Mn₂O₃-Flocken frei.

Thermitverfahren (Mn aus Mn_3O_4)

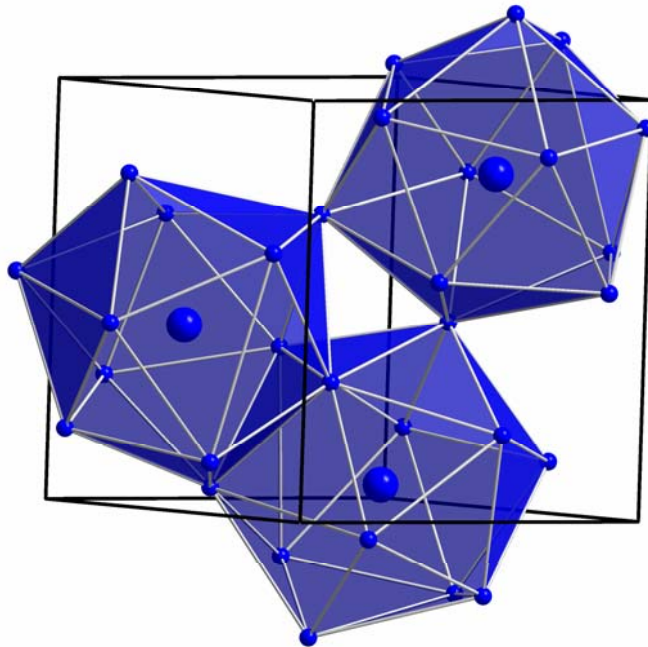
- Diskussionspunkte:
 - Kristallstruktur von α -Mangan:



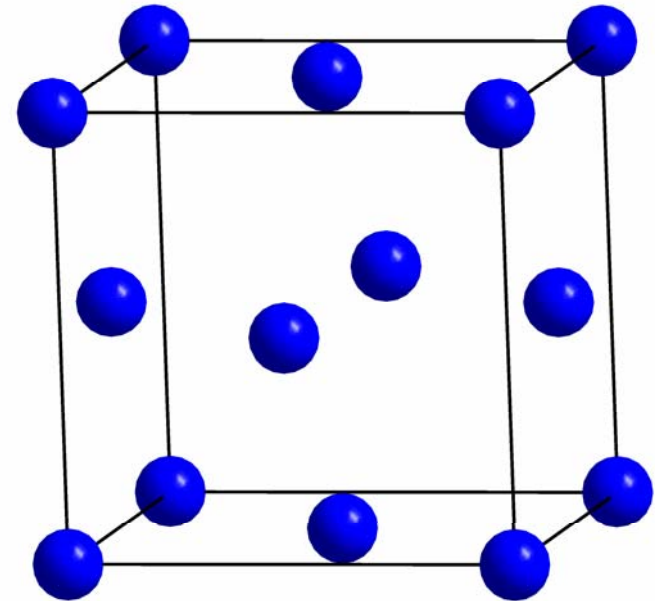
Thermitverfahren (Mn aus Mn_3O_4)

- Diskussionspunkte:
 - Kristallstrukturen von

β -Mangan



γ -Mangan (HT-Phase)

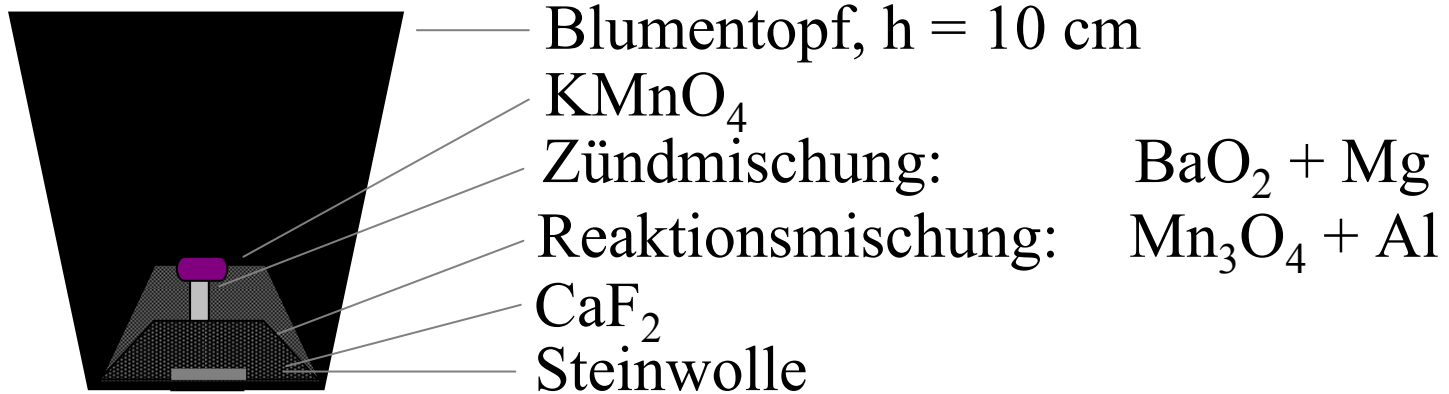


Thermitverfahren (Mn aus Mn_3O_4)

- Versuchsdurchführung:
 - Die Edukte werden getrennt voneinander getrocknet und im Exsikkator aufbewahrt!
 - Die Mischungen werden erst kurz vor der Durchführung hergestellt!
 - Der Versuch findet im Freien statt!
 - Der Versuch wird nur bei trockener Witterung in Gegenwart eines Assistenten durchgeführt!
 - Oxidierbare Stoffe und Feuer fernhalten!

Thermitverfahren (Mn aus Mn_3O_4)

- Versuchsdurchführung:



Thermitverfahren (Mn aus Mn_3O_4)

- Versuchsaufbau und Produkt:



Transportreaktion

- Diskussionspunkte:
 - Transportreaktionen:

„Chemische Transportreaktionen“

R. Gruehn, R. Glaum, *Angew. Chem.* **112** (2000) 706 – 731.

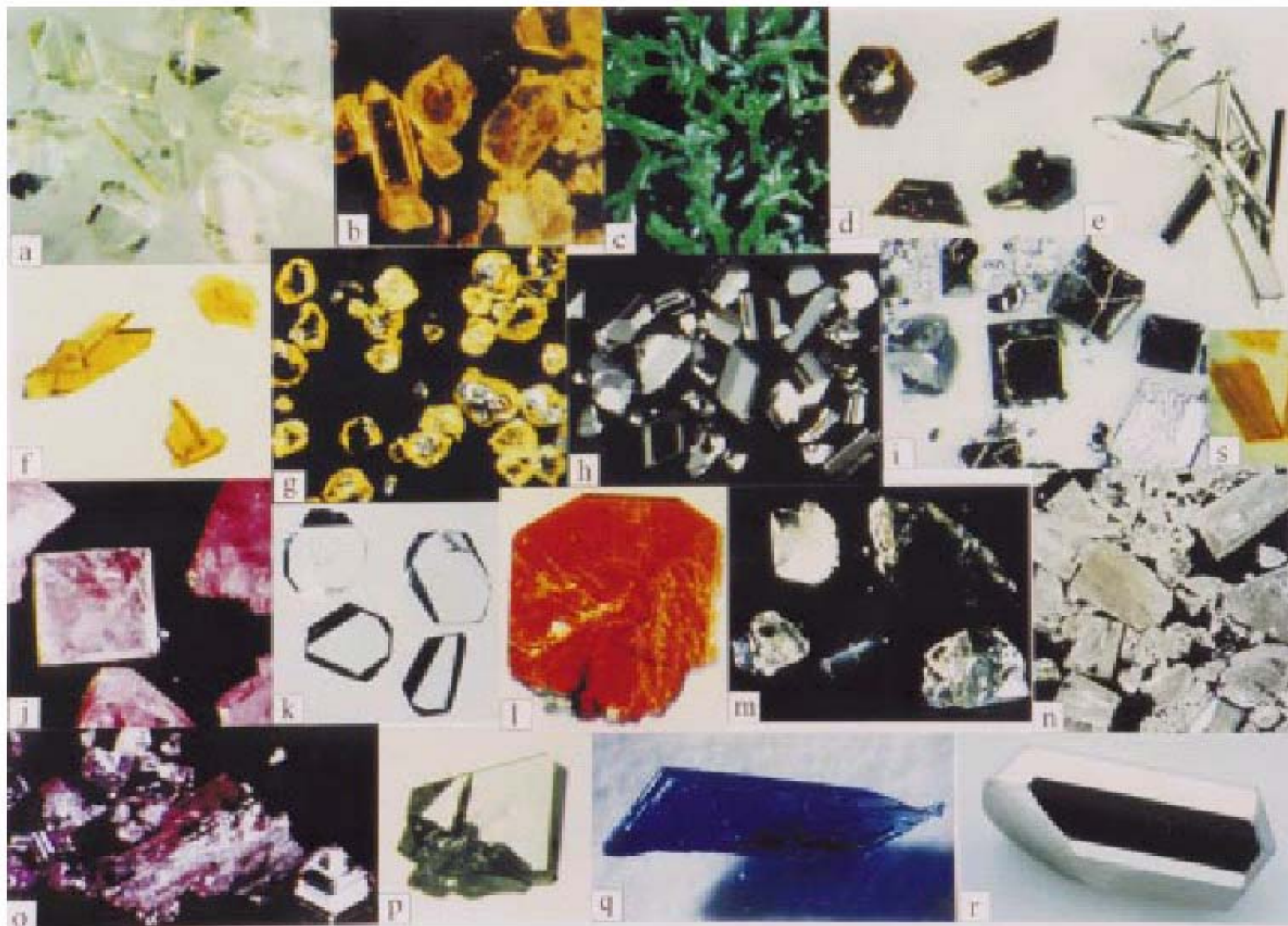


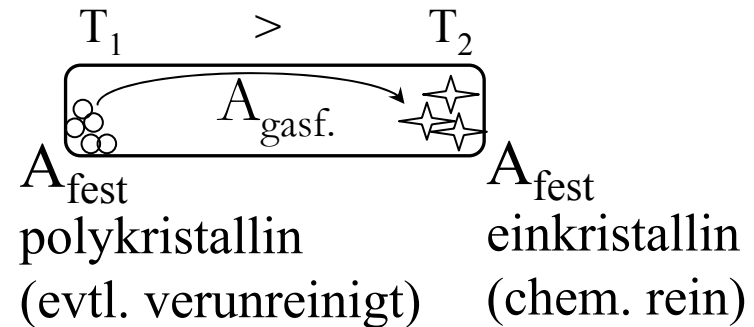
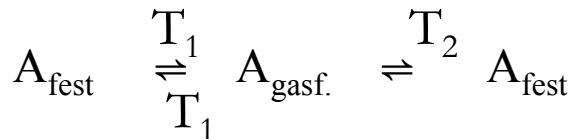
Abbildung 5. Durch chemischen Transport erhaltene Kristalle: a) $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (Kristallgröße ca. 2 mm), b) NiSO_4 (0.5 mm), c) $\text{Pr}_2\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Cl}_2$ (0.3 mm), d) RhPO_4 (0.5 mm), e) $\beta\text{-WP}_2$ (5 mm), f) $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (0.4 mm), g) $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (0.3 mm), h) CoP_2 (2 mm), i) CoP_3 (2 mm), j) NdNbO_4 (1 mm), k) CuSO_4 (0.5 mm), l) $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (2 mm), m) FeSO_4 (1 mm), n) Ta_2O_5 (0.4 mm), o) $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ (1 mm), p) $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$ (4 mm), q) $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (10 mm), r) CrP (8 mm), s) $\text{Ce}_2\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Cl}_2$ (0.5 mm).

Transportreaktion

- Diskussionspunkte:

- Transportreaktionen:

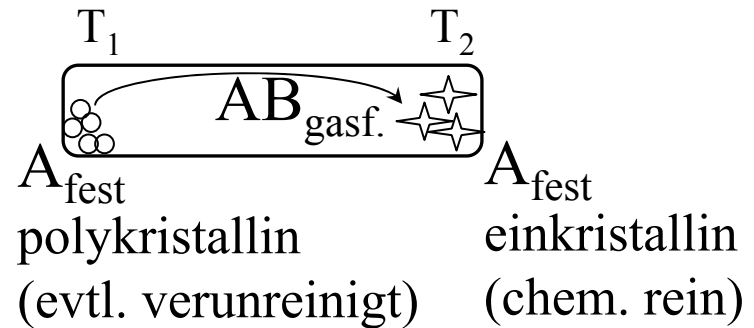
„Sublimation“



„eigentlicher chemischer Transport“



↑
wenig Transportmittel



Transportreaktion

- Diskussionspunkte:

- Endotherm, Exotherm:

Eine chemische Reaktion ist endotherm, wenn sie unter Wärmeaufnahme aus der Umgebung abläuft. Die Reaktionsenthalpie einer endothermen Reaktion ist positiv. $\Delta H > 0$

Endotherm: z.B. Verdampfen, Schmelzen

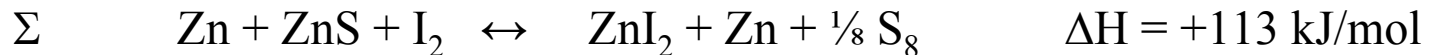
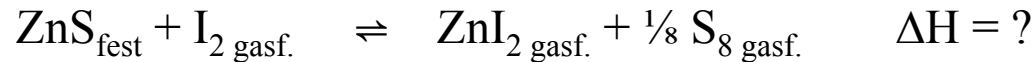
Im Gegensatz zu endothermen Reaktionen laufen exothermen Reaktionen unter Freisetzung von Wärme ab; die zugehörige Reaktionsenthalpie ist daher negativ. $\Delta H < 0$

Exotherm: z.B. Kondensieren, Erstarren, die Knallgasreaktion, Löschen von Kalk

Transportreaktion

- Diskussionspunkte:

- Transportrichtung:



Endotherme Reaktion: heiß → kalt (s.o.)

Exotherme Reaktion: kalt → heiß

Transportreaktion

- Diskussionspunkte:

- Voraussetzungen für eine Transportreaktion:

1. Zugang zu Verbindungen, die im experimentell verfügbaren Temperaturbereich gasförmig sind.
2. Die Reaktion sollte in einem vernünftigen Zeitrahmen stattfinden.
3. Grundsätzliche thermodynamische Daten sollten abschätzbar sein.

Umrechnung von Standardbedingungen.

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad \text{Van't Hoff Gleichung}$$

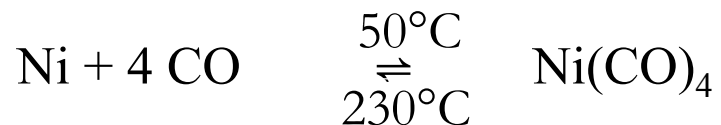
4. Gradientenofen

Transportreaktion

- Diskussionspunkte:

- Mond-Verfahren:

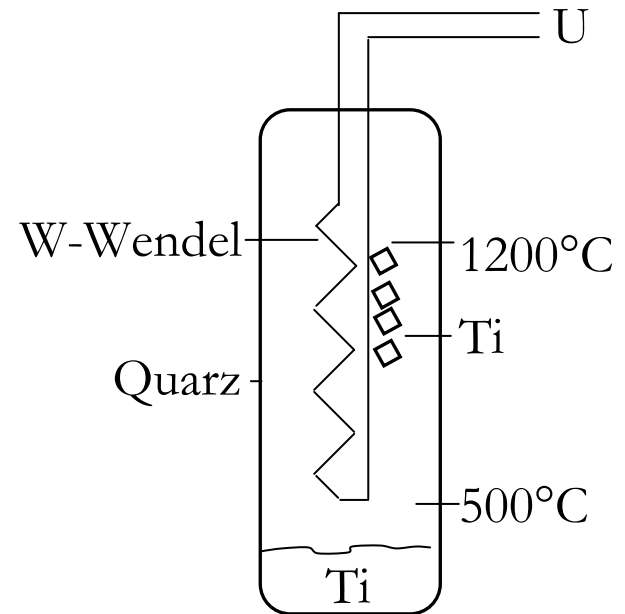
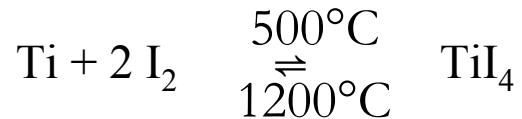
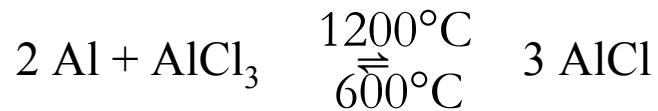
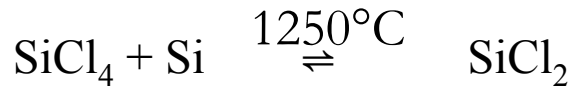
Verfahren zur Darstellung von reinem Nickel (Mond-Nickel, nach L. Mond). Nickel-Schwamm wird bei ca. 50°C in gasförmiges Nickeltetracarbonyl umgewandelt, das man anschließend bei ca. 230°C zu 99,8%igem Nickel zersetzt.



Transportreaktion

- Diskussionspunkte:

- Weitere Verfahren:

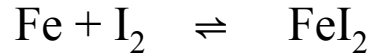


(van Arkel und de Boer)

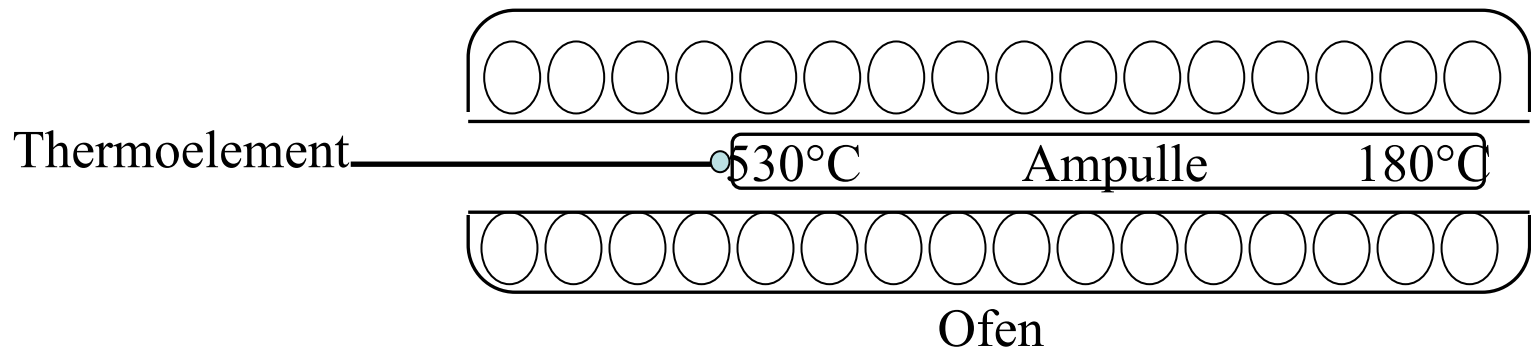
Transportreaktion

- Diskussionspunkte:

- Reaktionsgleichungen für den geplanten Versuch:

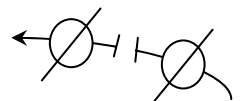


Endotherme Reaktion



Transportreaktion

- Versuchsaufbau:

Kühlfalle ← 



Abschmelzstelle

Ampulle für die
Transportreaktion

Kühlfallen mit fl. N_2

Iod
Steinwolle
Eisenpulver

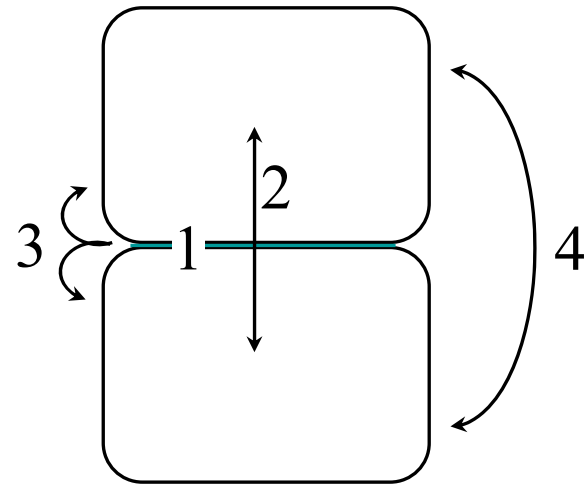


Kaliumthioferrat(III)

- Diskussionspunkte:

- Diffusion im Festkörper

- 1 Korngrenzendiffusion
 - 2 Volumendiffusion
 - 3 Oberflächendiffusion
 - 4 Gasphasendiffusion.



Abhängig von der Temperatur: (Aktivierungsenergie)

Regel von Tamann:

$$T_R \approx \frac{2}{3} T_{\text{Smp}} \quad T[\text{K}]$$

Bedeutung der Gefügestruktur: Porosität, Korngrößen,
Kontaktflächen zwischen den Körnern

Kaliumthioferrat(III)

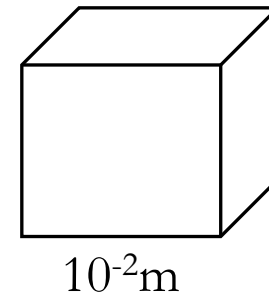
- Diskussionspunkte:

- Diffusion im Festkörper

Bedeutung der Oberfläche der Körner:

Kantenlänge: 10^{-2}m

\Rightarrow Oberfläche: $6 \cdot 10^{-4}\text{m}^2$



Nach dem Mörsern:

Kantenlänge: 10^{-5}m

\Rightarrow Oberfläche: $6 \cdot 10^{-10}\text{m}^2$

Teilchenzahl erhöht sich von 1 auf 1000^3 !

$\Rightarrow O_{\text{ges.}} = 6 \cdot 10^{-1}\text{m}^2$

\Rightarrow Faktor $\sim 10^3$

Kaliumthioferrat(III)

- Diskussionspunkte:

- Diffusion im Festkörper

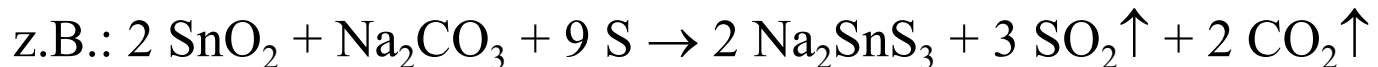
Zusätzlich von Bedeutung:

Defekte (Schottky, Frenkel)

Diffusion im Festkörper (Größenordnung ca. $10^{-13} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$)

- Freiburger Aufschluss

Aufschluss für schwerlösliche Oxide von Elementen, die Thiosalze bilden.



Kaliumthioferrat(III)

- Versuchsaufbau und Produkt:



Rinmans Grün

- Diskussionspunkte:

- Rinmansgrün: $(\text{ZnO})_x \cdot (\text{CoO})_y$

Verbindung mit Wurtzit- (nicht Spinell!) -Struktur, die durch Glühen von Zinkoxid mit Cobalt(II)-oxid erhalten wird. Mit steigendem Co-Gehalt verschiebt sich der Farbton nach dunkleren Tönen.

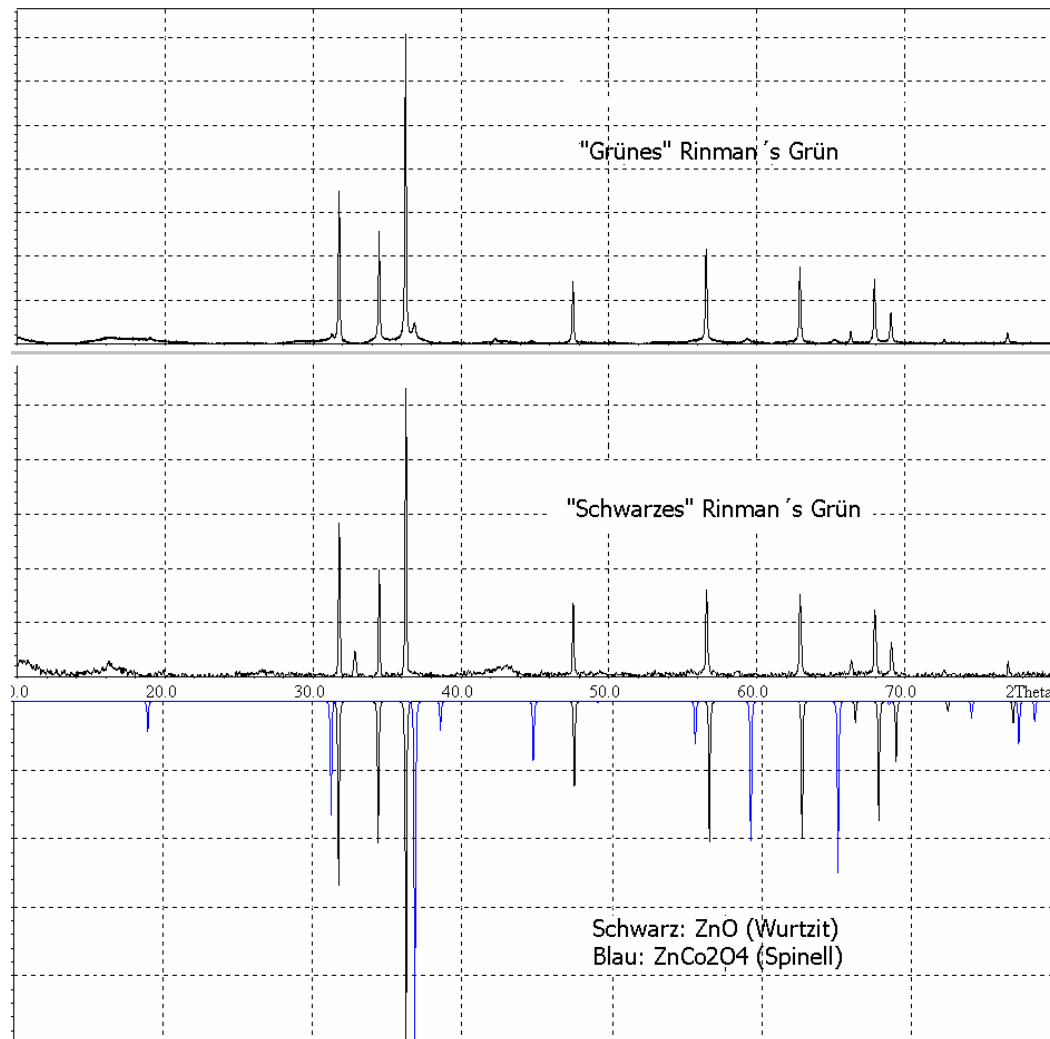
- Pigmente

Praktisch unlösliche anorganisches oder organische Farbmittel.

z.B.: Titanweiß, Bleiweiß, Zinkweiß, Lithopone, Ruß, Eisenoxidschwarz, Manganschwarz, Cobaltschwarz, Antimonschwarz, Bleichromat, Mennige, Cadmiumrot, Cobaltblau, Manganviolett, Cadmiumgelb, Eisenoxidrot, Chromoxidgrün, Strontiumgelb uva.

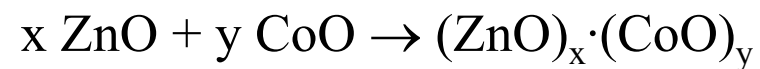
Rinmans Grün

Röntgen-Pulverdiagramme von Rinmans Grün und ZnCo_2O_4



Rinmans Grün

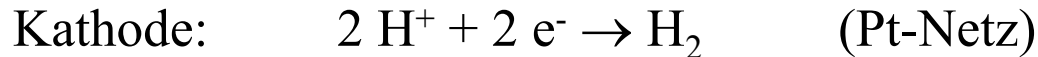
- Versuchsaufbau und Produkt:



Kaliumperoxodisulfat

- Diskussionspunkte:

- Elektrodenformen und -reaktionen:

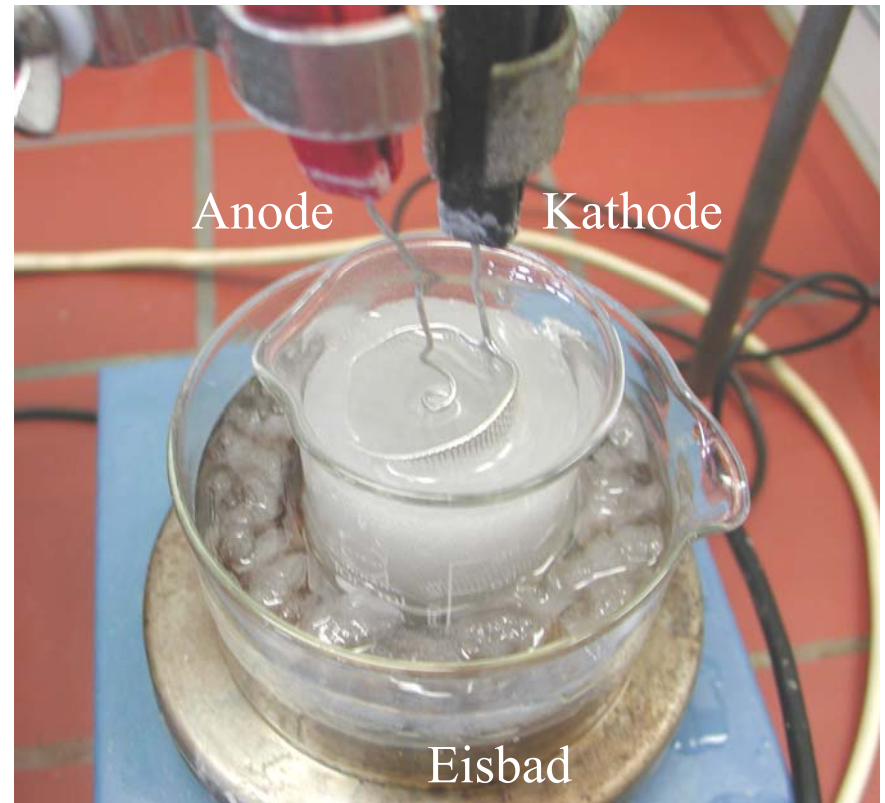
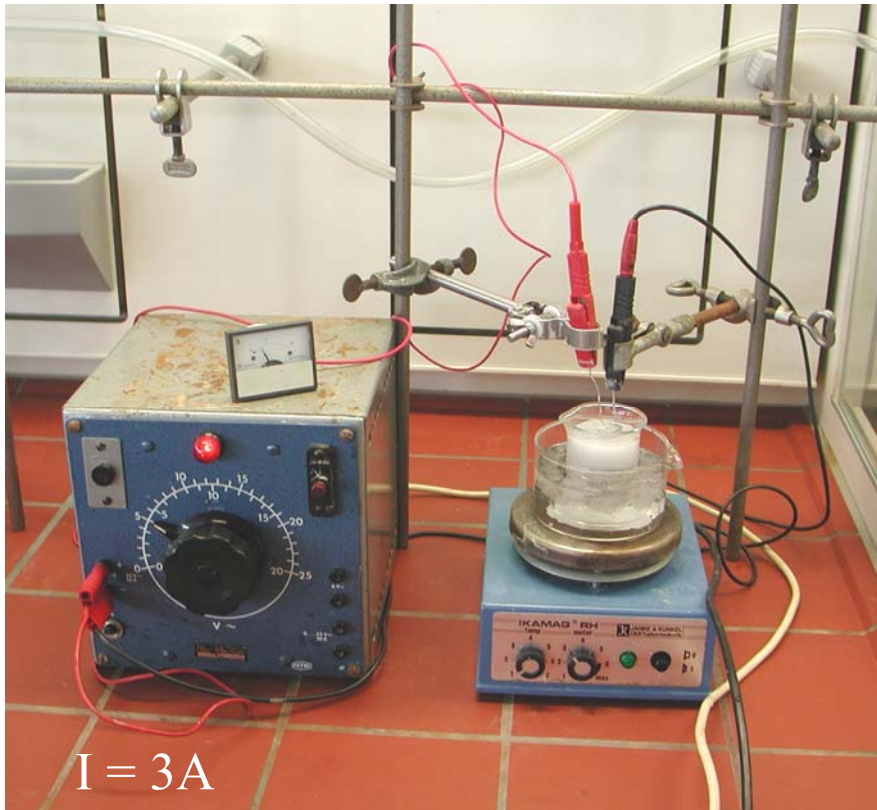


Bei zu geringer Stromdichte an der Anode:



Kaliumperoxodisulfat

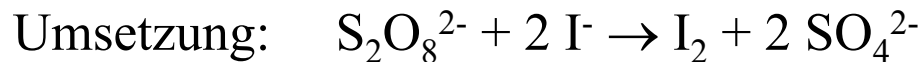
- Versuchsaufbau:



Kaliumperoxodisulfat

- Diskussionspunkte:

- Reinheitsbestimmung:

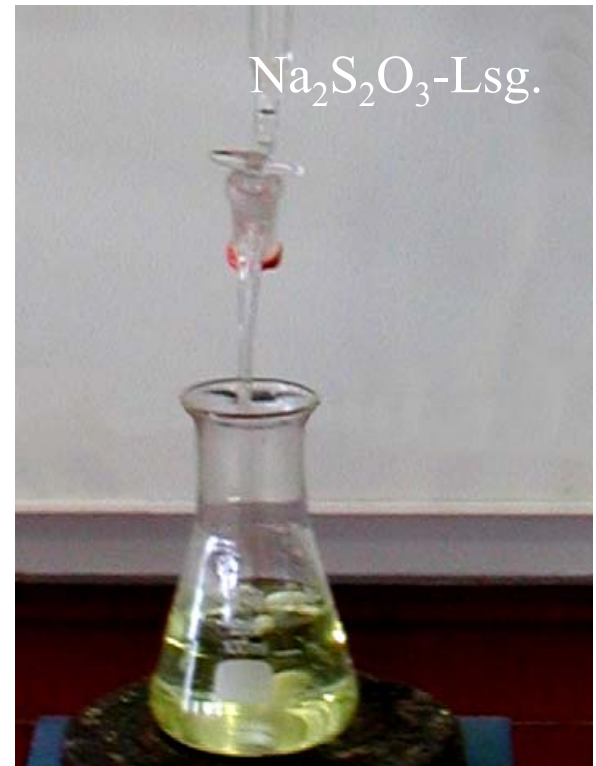


Ursubstanz: Chemisch reinste, unbegrenzt haltbare, nicht hygroskopische, in Wasser oder Alkohol leicht lösliche Chemikalien Titebestimmung.
Es sind nur Stoffe brauchbar, die stöchiometrisch einheitlich mit dem Titrans reagieren.
Die Äquivalentmasse der Ursubstanz sollte groß sein, um den Wägefehler klein zu halten.
Bei der Iodometrie verwendet man KIO_3 als Ur­titer.

Kaliumperoxodisulfat

- Produkt:

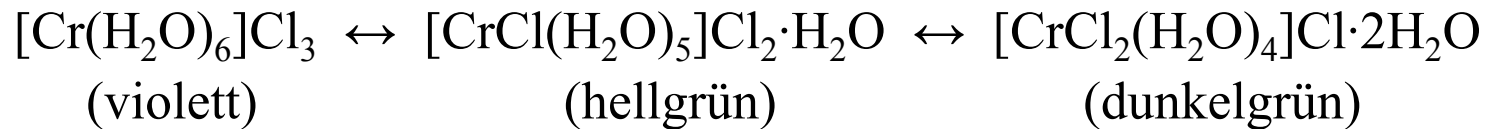
Rücktitration bis zur Entfärbung.
Verwendung einer Stärkelösung zur
besseren Endpunktbestimmung.



Chrom(III)-chlorid (wasserfrei)

- Diskussionspunkte:
 - Hydratisomerie:

Bei einigen Salzen können die Hydratwasser-Moleküle in wechselnder Verteilung innerhalb und außerhalb des Komplex-Ions gebunden sein, so daß bei gleichbleibender Gesamtzusammensetzung mehrere Formen des Salzes von unterschiedlichen Eigenschaften auftreten können.



Chrom(III)chlorid (wasserfrei)

- Diskussionspunkte:

- Giftigkeit von Phosgen:

Farbloses, sehr giftiges, nicht brennbares Gas mit einem in hoher Verdünnung süßlichen, fauligen Obstgeruch, der allerdings erst bei toxischer Konzentration wahrgenommen wird.

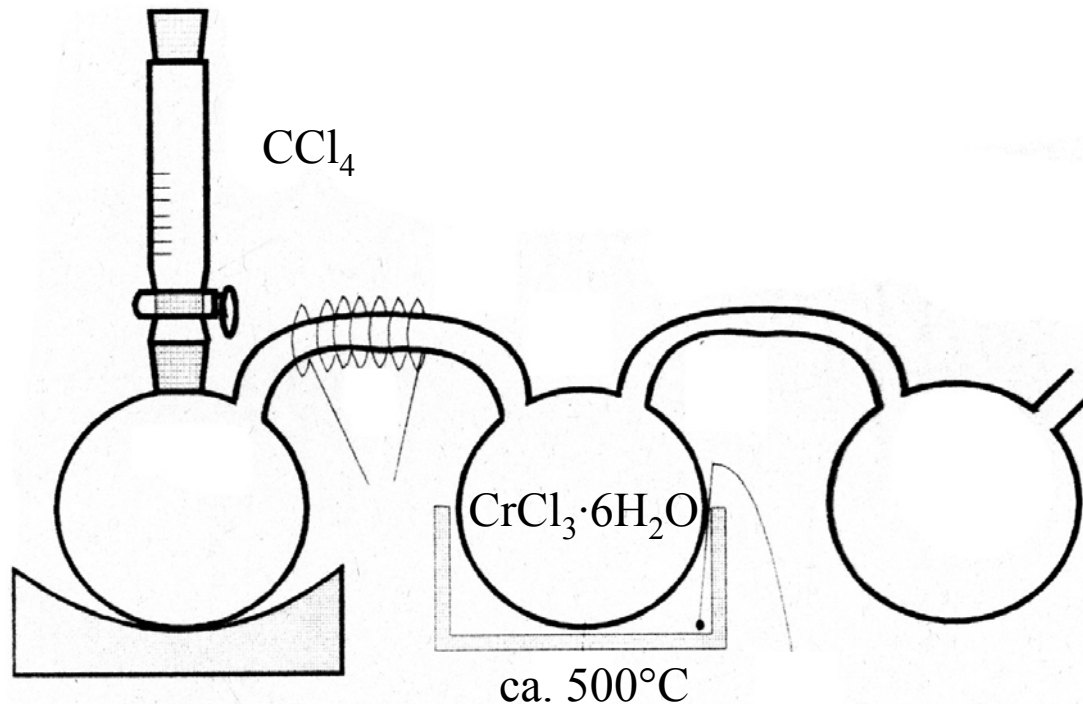
Mit Wasser tritt Reaktion unter Zersetzung ein.

Phosgen ist ein sehr gefährliches Atemgift, MAK-Wert $0,4 \text{ mg/m}^3$ bzw. $0,1 \text{ ppm}$, dessen Inhalation zu Atemnot, Husten, Tränenreiz und Cyanose führt.

Schwerere Symptome treten oft erst nach einigen Stunden auf: Lungenödem und Herzstillstand.

Chrom(III)chlorid (wasserfrei)

- Versuchsaufbau und Produkt:



!! Vorsicht !!
Phosgen OCl₂

**!! Vorsicht !!
Phosgen OCCl_2**



Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen

- Beschreibung von Kristallstrukturen durch:
 - Elementarzellen:

Vollständige Beschreibung der Kristallstruktur durch Größe, Form und Symmetrie der Elementarzelle (translationsinvarianter Teil der Kristallstruktur) sowie die Lagen (Koordinaten) der Atome in dieser Zelle.
 - Koordinationspolyeder:

Beschreibung der Kristallstruktur und der Kristallchemie mittels Art und Anordnung bzw. Durchdringung der Koordinationspolyeder ausgewählter Atome oder Ionen.
 - Dichte Packungen:

Beschreibung der Kristallstruktur und der Kristallchemie durch die Packung der sie bildenden Atome, Ionen oder Moleküle.

Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen

- Dicht/dichtest gepackte Strukturen:

- Konzept:

Bevorzugte Ausbildung von Strukturen mit maximaler Dichte führte zum *Konzept der dichten/dichtesten Packung* für die Beschreibung metallischer, ionischer, kovalenter und molekularer Kristallstrukturen. Es basiert auf der dreidimensionalen Anordnung von Kugeln gleicher Größe mit der größten Dichte.

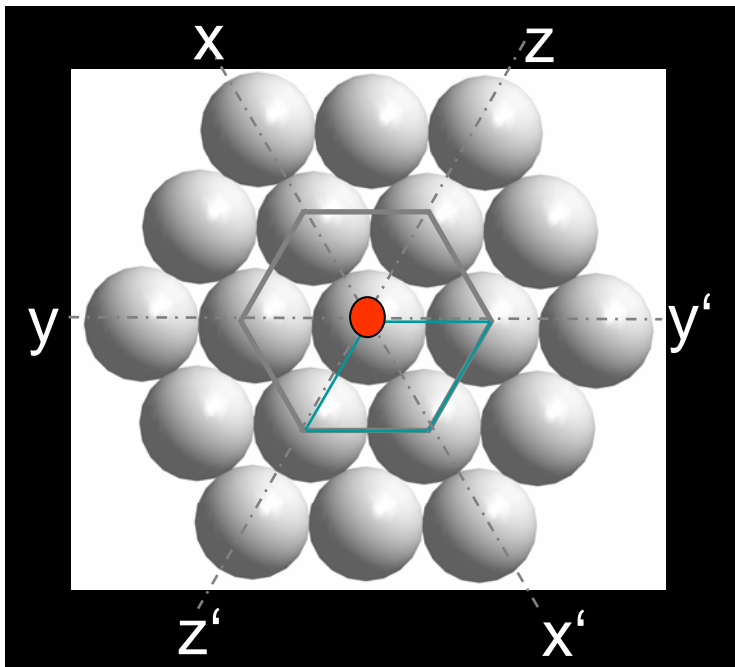
- Dichteste (Kugel-) Packungen:

Die dichteste zweidimensionale Kugelpackung ist eine Schicht, in der jede Kugel von sechs sich berührenden Kugeln umgeben ist. Dabei entstehen *dicht gepackte* (hexagonale) *Schichten*.

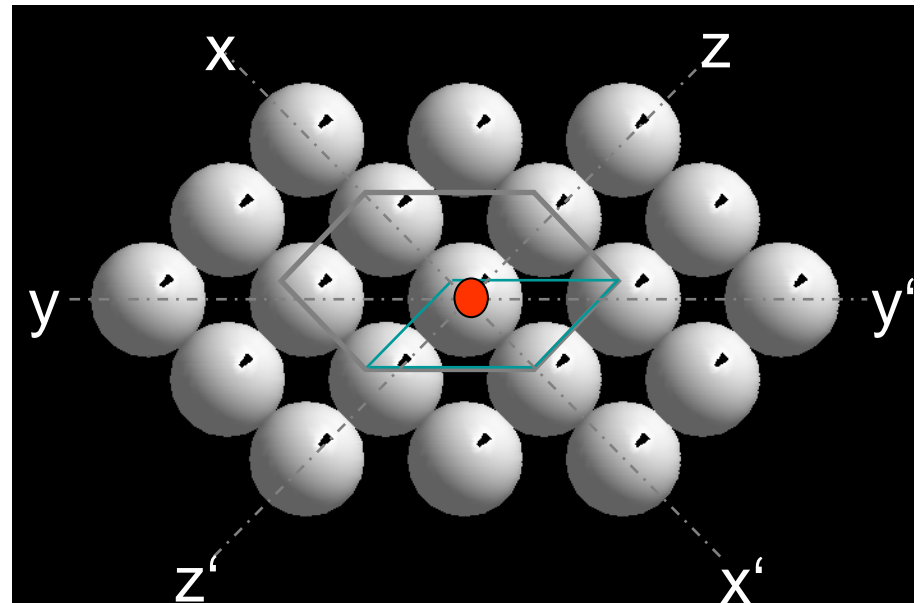
Die dichteste dreidimensionale Kugelpackung ist die Stapelung dicht gepackter (hexagonaler) Schichten unter Ausbildung von *dichtest gepackten Strukturen*.

Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen

Dichteste (Kugel-) Packungen sind Stapelvarianten dicht gepackter (hexagonaler) (Kugel-) Schichten!



Dichte Packung in xx' , yy' , zz'
Dicht gepackte Schicht



Dichte Packung in xx' , zz' , nicht in yy'
Nicht dicht gepackte Schicht

Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen

- Dicht/dichtest gepackte Strukturen:

- Dichteste (Kugel-) Packungen:

Die platzsparendste Anordnung zweier dicht gepackter Schichten A und B ist die, in der jede Kugel der einen Schicht in der durch drei Kugeln der anderen Schicht gebildeten Vertiefung liegt.

Daraus resultieren die

- *hexagonal dichteste (Kugel-) Packung* (hdp bzw. *hcp*) mit der Schichtfolge ...ABABAB... (\Rightarrow *hexagonale* Elementarzelle),
- *kubisch dichteste (Kugel-) Packung* (kdp bzw. *ccp*) mit der Schichtfolge ...ABCABCABC... (\Rightarrow *kubische* Elementarzelle).

Ein charakteristisches Merkmal dieser dichtesten (bzw. eutaktischen) (Kugel-) Packungen ist, dass jede Kugel von zwölf benachbarten Kugeln (in Form eines Kuboktaeders bzw. Antikuboktaeders) umgeben ist.

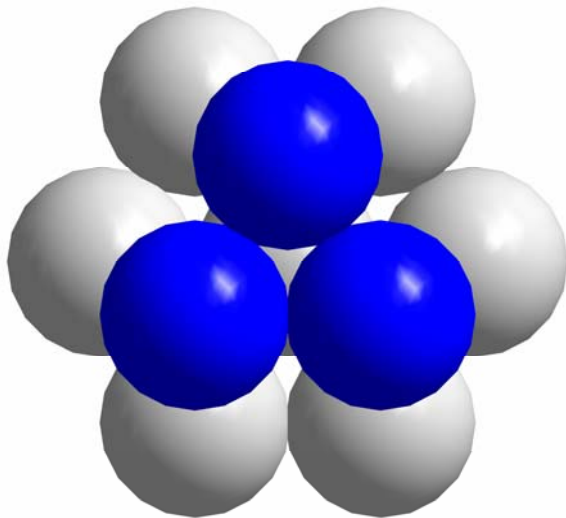
Die Raumerfüllung ist in beiden Fällen 74 %.

- Mischformen aus *hcp*- und *ccp*-Anordnungen sind ebenfalls möglich (z.B. bei α -La mit der Schichtfolge ABACA).

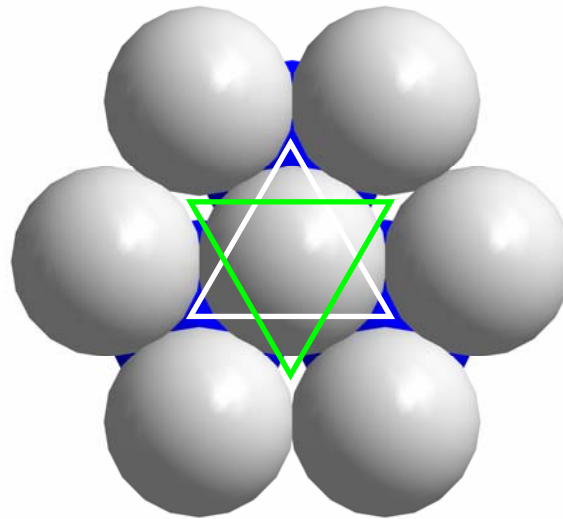
Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen

Stapelvarianten dicht gepackter (hexagonaler) Kugelschichten

Schichtfolge **ABABAB**

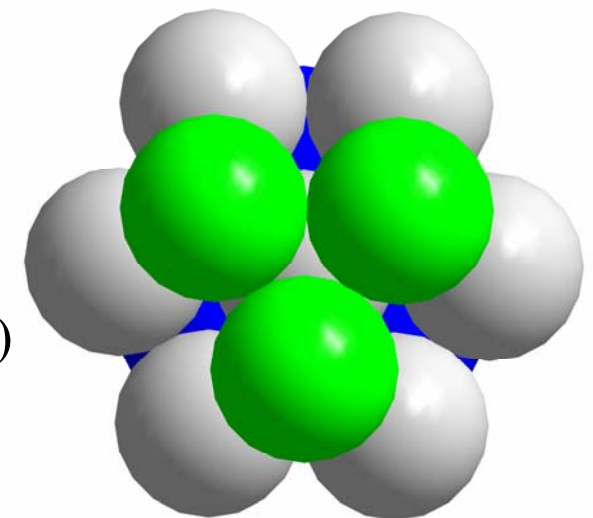
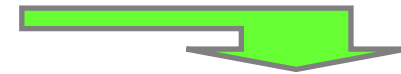


hexagonal dichteste Packung



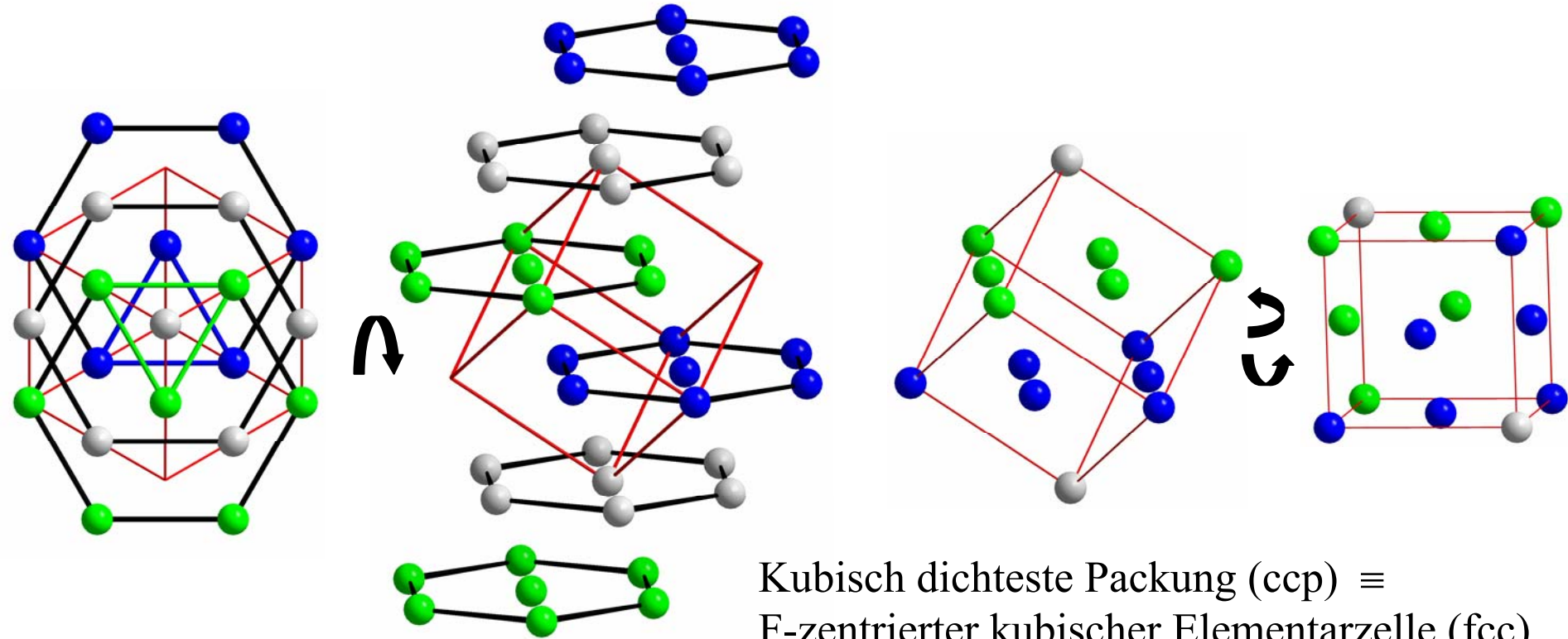
Schicht A (blau) und B (grau)

Schichtfolge **ABCABC**



kubisch dichteste Packung

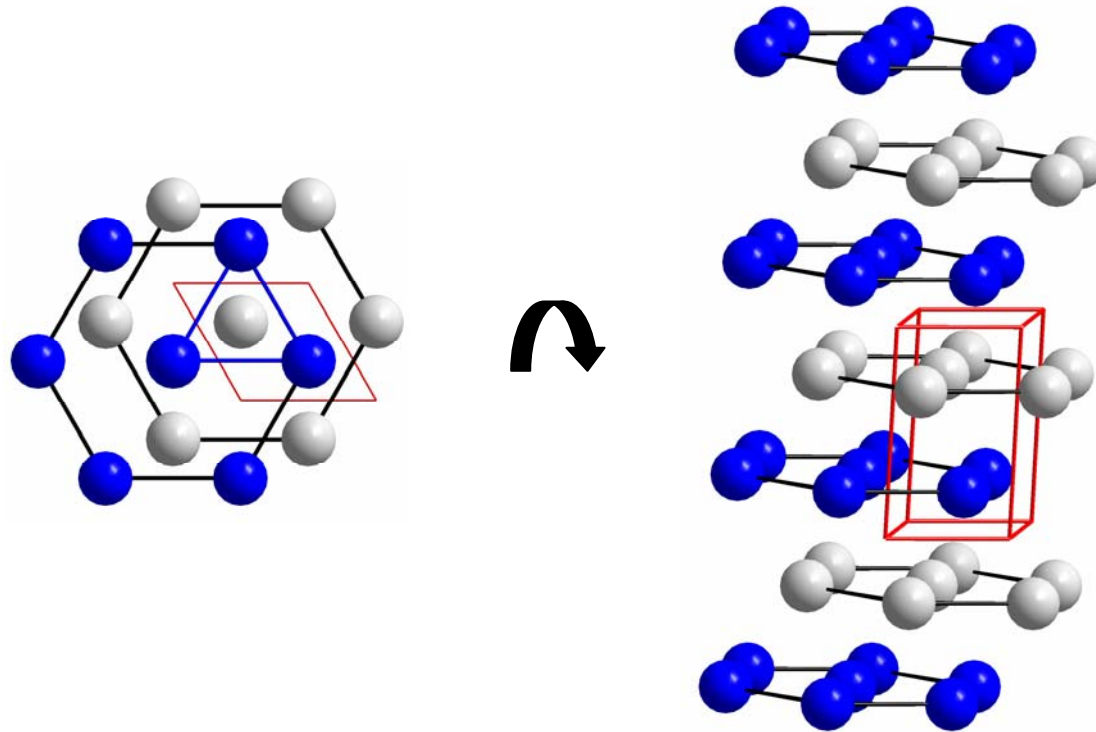
Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen



Kubisch dichteste Packung (ccp) \equiv
F-zentrierter kubischer Elementarzelle (fcc)
(sofern alle Atome, Ionen etc. gleich sind!)

Kubisch dichteste (Kugel-) Packung (ccp) mit Schichtfolge **ABCABC**

Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen



Hexagonal dichteste (Kugel-) Packung (hcp) mit Schichtfolge **ABABAB**

Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen

- Dicht/dichtest gepackte Strukturen:

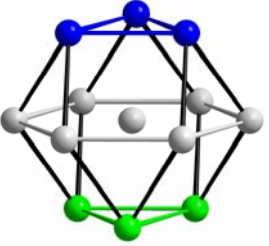
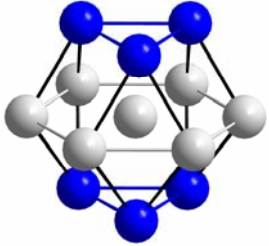
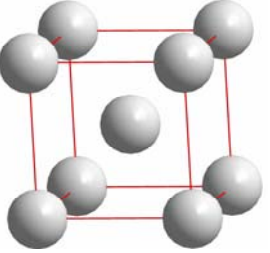
- Sonstige (Kugel-) Packungen:

Weniger dichte Packungen resultieren aus der Stapelung nicht dicht gepackter, z.B. quadratischer, Schichten, wie z.B. die

- *raumzentrierte (Kugel-) Packung* (krz bzw. *bcc*) mit 68 % Raumerfüllung und der Schichtfolge ...ABABAB... (⇒ *kubische* Elementarzelle).
 - *einfach kubische (Kugel-) Packung* mit 52 % Raumerfüllung und der Schichtfolge AAAAAA (⇒ *kubische* Elementarzelle).

Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen

Typ Raumerfüllung Strukturtyp Koordinationszahl/-polyeder

ccp	74,05%	Cu-Typ	12	Kuboktaeder	
hcp	74,05%	Mg-Typ	12	Antikubooktaeder	
bcc	68,02%	W-Typ	8	Würfel	

Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen

- Elementstrukturen

Li	Be											B	C
Na	Mg											Al	Si
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb

Viele Elemente bilden Kristallstrukturen mit dichtester (hcp), (ccp) bzw. dichter (bcc) Packung der Elementatome

Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen

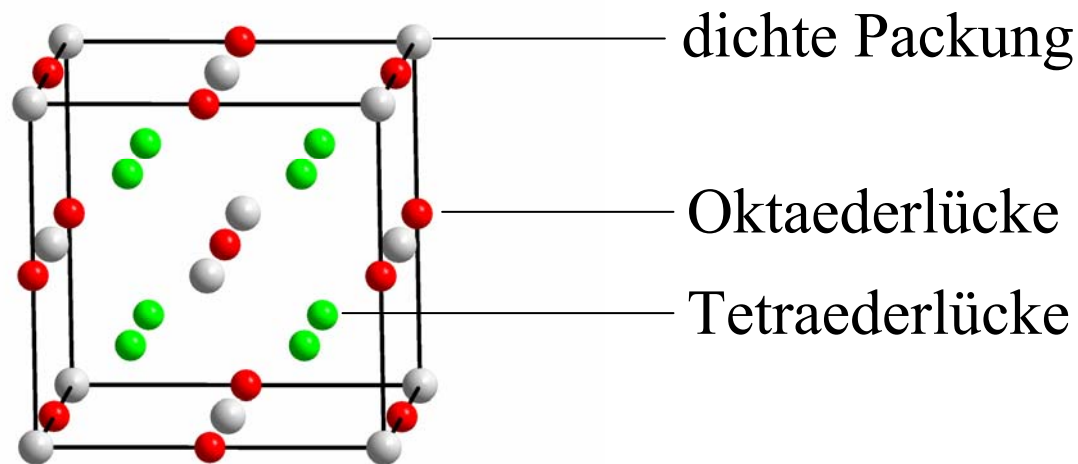
Kugelpackungen enthalten Lücken

Lücken		ccp	hcp
Tetraederlücken	T	8	4
Oktaederlücken	O	4	2

Die Lücken sind strukturbedingt und können durch kleinere Kugeln (bzw. Atome, Ionen, Moleküle etc.) besetzt werden.

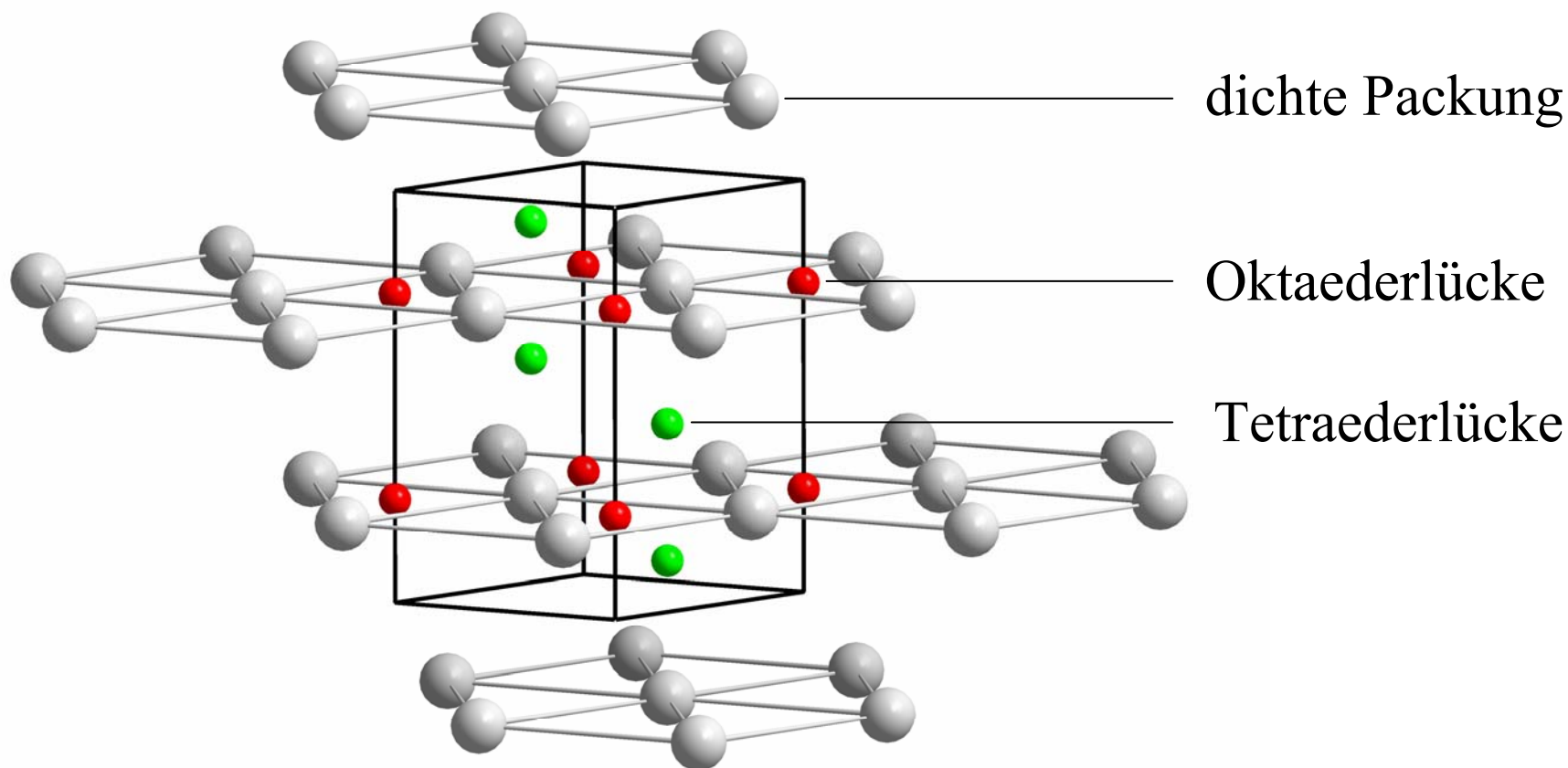
Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen

Lücken in ccp-Anordnungen



Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen

Lücken in hcp-Anordnungen



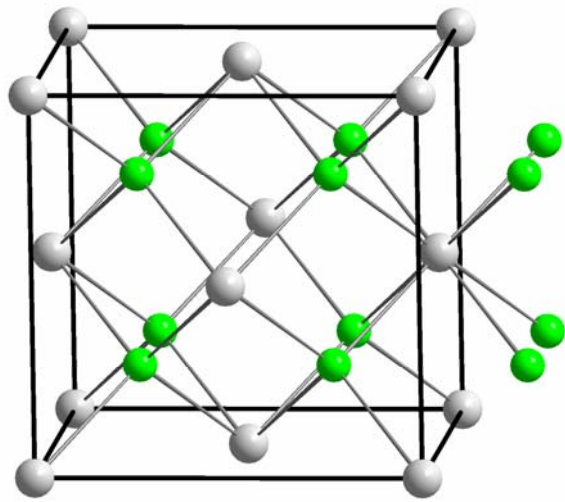
Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen

Aufgefüllte dichteste Kugelpackungen

hcp	T	O	ccp	T	O
<u>Na₃As</u>	voll	voll	<u>Li₃Bi</u>	voll	voll
<u>ReB₂</u>	voll	-/-	<u>CaF₂</u>	voll	-/-
<u>NiAs</u>	-/-	voll	NaCl	-/-	voll
<u>ZnS (W)</u>	halb	-/-	<u>ZnS (ZB)</u>	halb	-/-
<u>CdI₂</u>	-/-	halb	<u>CdCl₂</u>	-/-	halb

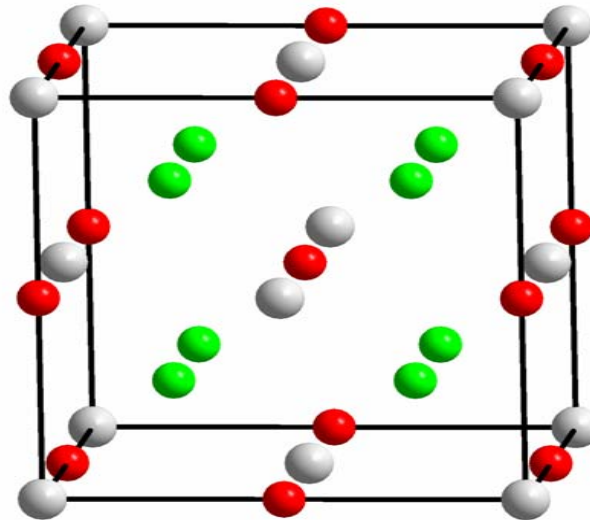
Meist sind die Anionen wegen ihrer Größe dicht gepackt!

Sonst *anti*-Typ, z.B. CaF₂ mit dichtest gepackten Ca²⁺-Ionen.

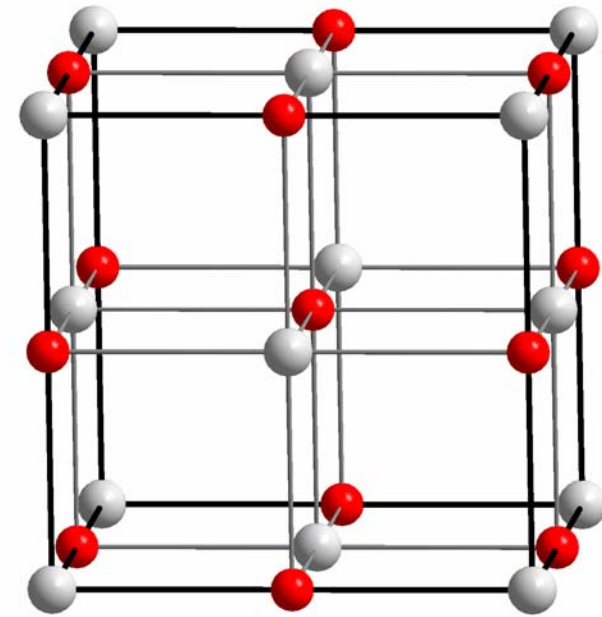


CaF₂

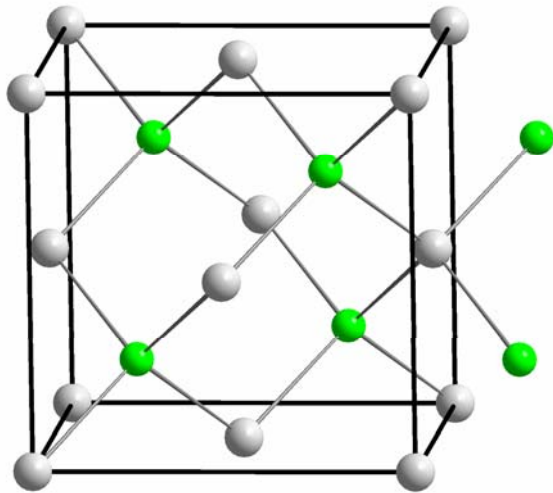
Auffüllungsvarianten
von **ccp**-Anordnungen



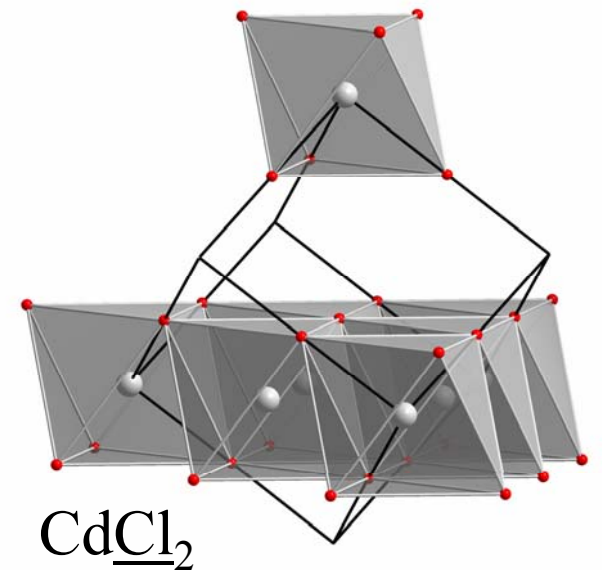
Li₃Bi



NaCl

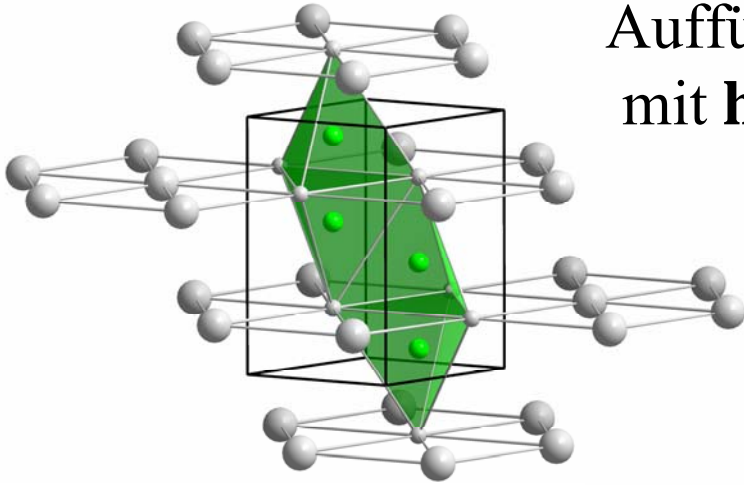


ZnS (ZB)

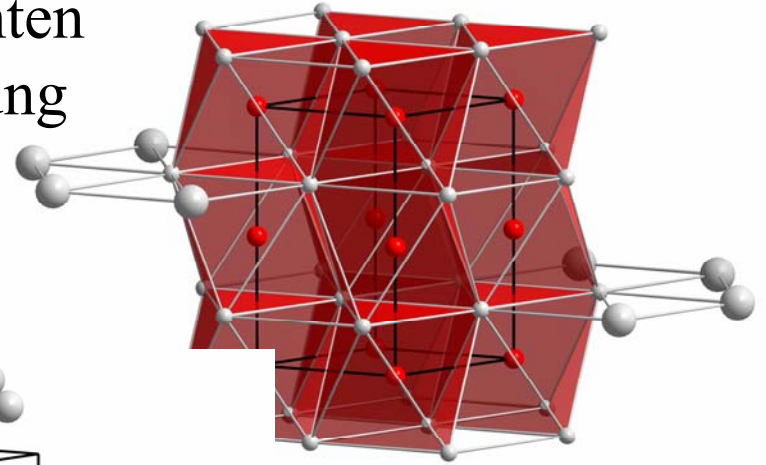


CdCl₂

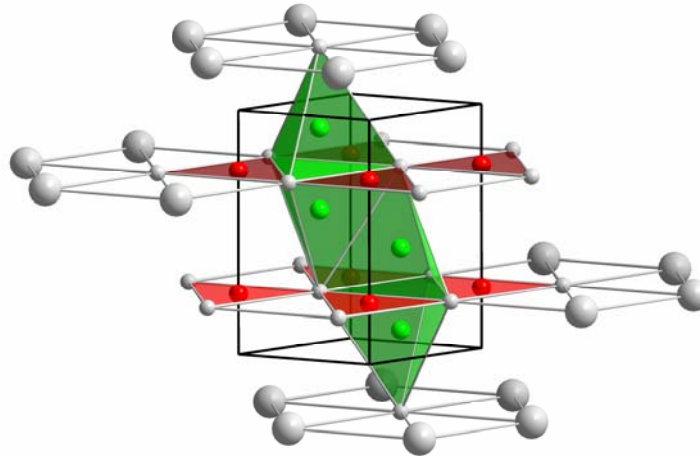
Auffüllungsvarianten
mit **hcp**-Anordnung



ReB_2

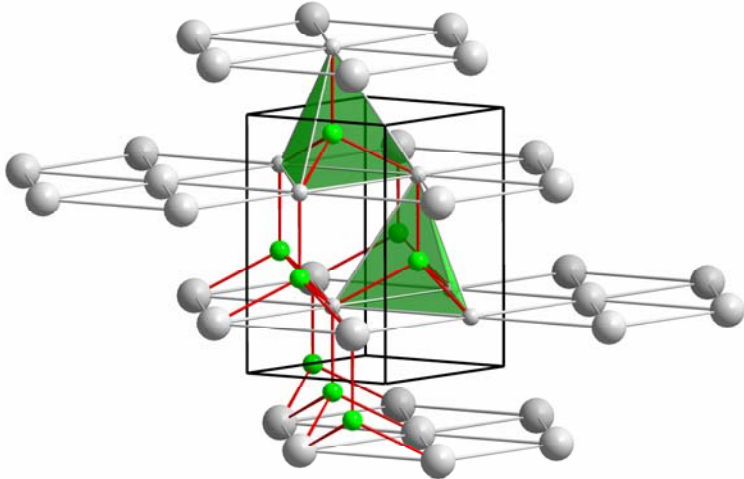


NiAs

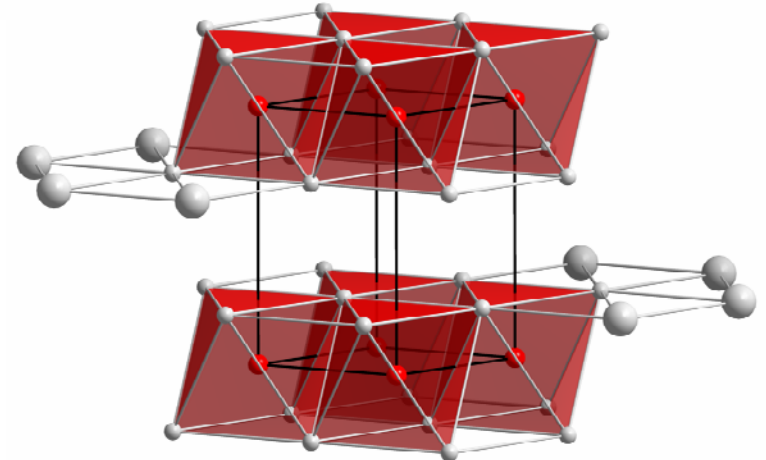


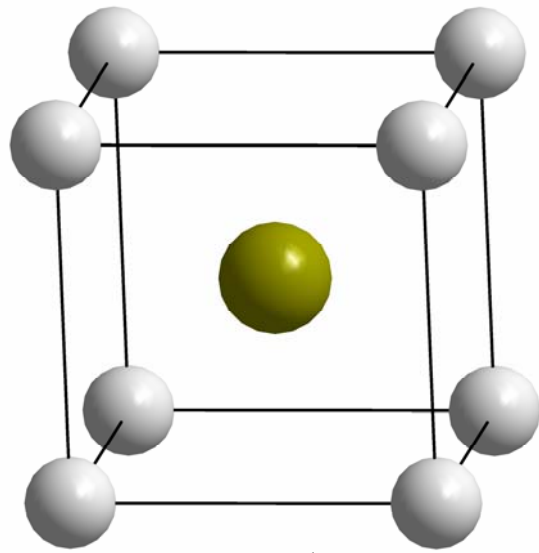
Na_3As

ZnS (W)

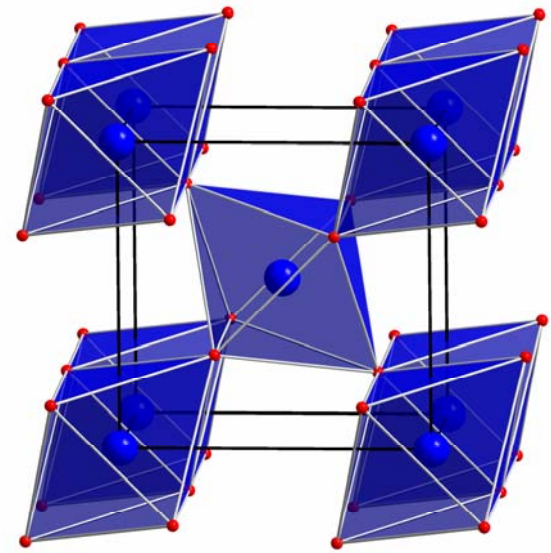


CdI_2





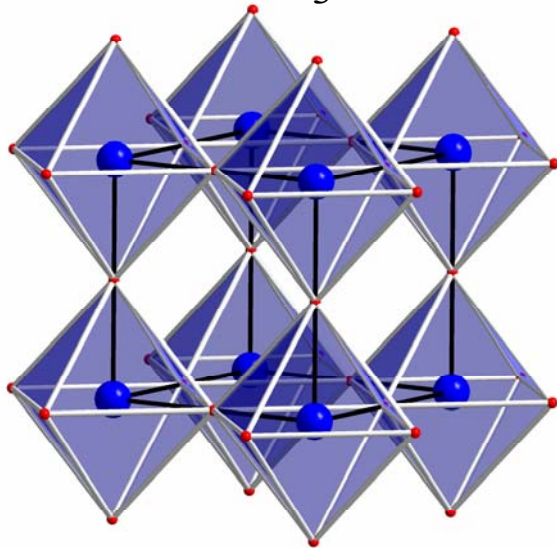
CsCl



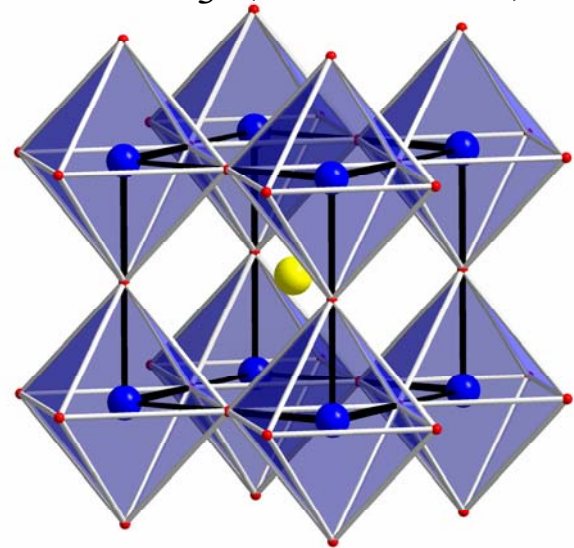
TiO₂ (Rutil)

Weitere wichtige Strukturtypen

ReO₃



CaTiO₃ (Perowskit)



Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen

Kristallstruktur des Spinells MgAl_2O_4 bzw. AB_2O_4

- O^{2-} : Bildet eine kubisch dichteste Packung ($\Rightarrow \text{O}$)
- Mg^{2+} : Besetzt $\frac{1}{8}$ der Tetraederlücken ($\Rightarrow \text{A}$)
- Al^{3+} : Besetzt $\frac{1}{2}$ der Oktaederlücken ($\Rightarrow \text{B}$)

Neben den „normalen“ Spinellen gibt es auch „inverse“ Spinelle



A und B können dabei verschiedene Wertigkeiten aufweisen:

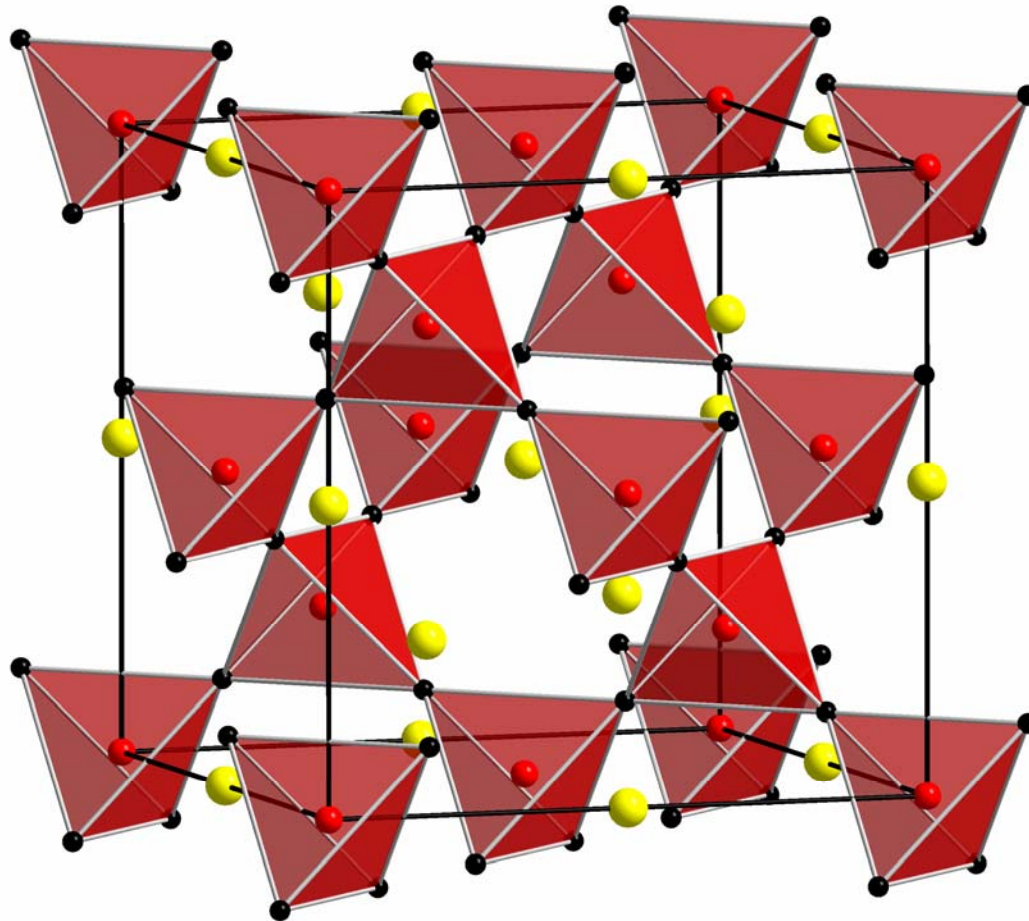


Außerdem: Thiospinelle (AB_2S_4), Chlorospinelle (AB_2Cl_4) etc.

Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen

Normale Spinelle:

MgAl_2O_4
 ZnAl_2O_4
 FeAl_2O_4
 FeCr_2O_4
 CoAl_2O_4
 CoCo_2O_4
 NiAl_2O_4
 MnAl_2O_4
 MnMn_2O_4
 Na_2MoO_4
 Ag_2MoO_4



Inverse Spinelle:

FeFe_2O_4
 CoFe_2O_4
 NiFe_2O_4
 MgFe_2O_4
 MgGa_2O_4
 MgIn_2O_4
 TiMg_2O_4
 TiFe_2O_4
 TiZn_2O_4
 SnZn_2O_4
 SnCo_2O_4