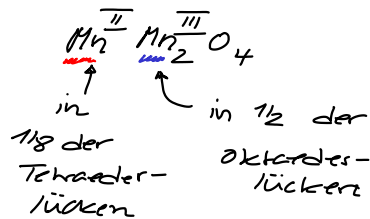


Vorlesung Anorganische Strukturchemie (AC-V)

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

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

1. Pauling-Regel Radienverhältnisse $RR = \frac{r_K}{r_A}$

$$\begin{array}{lcl} \text{Mn}^{2+} & r = 67 \text{ pm} & RR = 0.479 \\ \text{Mn}^{3+} & r = 58 \text{ pm} & RR = 0.414 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Mn}^{2+} \\ \text{Mn}^{3+} \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \text{zwischen} \\ \text{Tetraeder und} \\ \text{Oktaeder} \end{array}$$

$r(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$

2. Pauling-Regel elektrostatische Valenzsummen

$$\text{Mn}^{2+}: s_1 = \frac{2}{4} = \frac{1}{2}$$

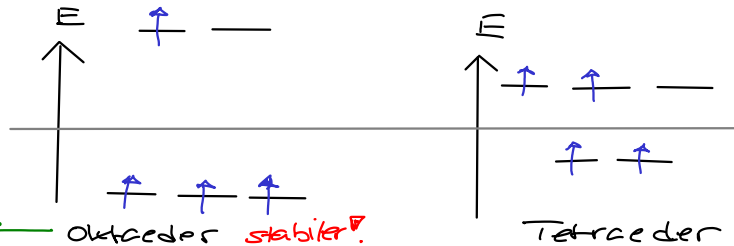
$$\text{Mn}^{3+}: s_2 = \frac{3}{6} = \frac{1}{2}$$

jedes Oxidation ist an 1 Tetraeder + 3 Oktaeder

$$\text{beteiligt: } -q = +2 = 1 \cdot \frac{1}{2} + 3 \cdot \frac{1}{2} = 2 \quad \text{q.e.d.}$$

↳ 4 Anion

(b) Welche Bedeutung hat die Ligandenfeldstabilisierung für die Kationenverteilung und die Symmetrie der Gesamtstruktur.

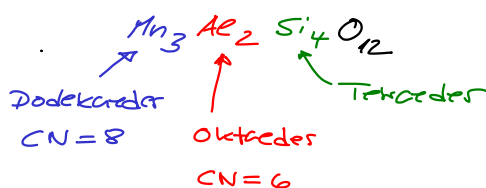
 Mn^{2+} $d^5\text{-HS} \rightarrow$ keine Stabilisierung, egal welche Umgebung Mn^{3+} $d^4\text{-HS}$ Mn^{3+} in Oktaeder-lücken

(c) Welche magnetischen Eigenschaften erwarten Sie für Hausmannit.

ferrimagnetisch, da Oktaeder und Tetraederuntersitten wegen "Superaustausch" antiferromagn. gekoppelt sind



❷ Die Granat-Struktur enthält drei verschiedene Kationenplätze.

(a) Begründen Sie für das Mineral SPESSARTIN, $\text{Al}_2\text{Mn}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}$, die Kationenverteilung, wieder auf Basis der 1. und 2. PAULING-Regel.

$$RR = \frac{r_K}{r_A}$$

1. Pauling-Regel

$$\text{Mn}^{3+}: 67 \text{ pm} \rightarrow RR = 0.479$$

$$\text{Al}^{3+}: 54 \text{ pm} \rightarrow RR = 0.386$$

$$\text{Si}^{4+}: 36 \text{ pm} \rightarrow RR = 0.257$$

CN=8
CN=6
CN=4

CN folgt dem Radienverhältnis

2. Pauling-Regel

$$\text{Mn}^{3+}: s_1 = \frac{3}{8} = \frac{3}{8}$$

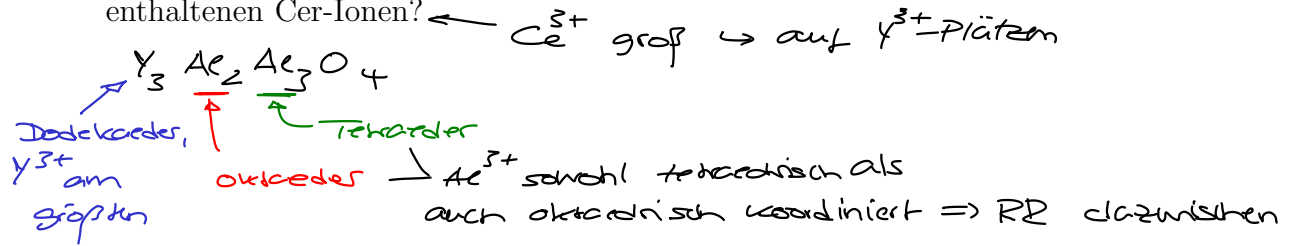
$$\text{Al}^{3+}: s_2 = \frac{3}{6} = \frac{1}{2}$$

$$\text{Si}^{4+}: s_3 = \frac{4}{4} = 1$$

$$-q = \sum s = 1 + \frac{3}{2} + 2 \cdot \frac{1}{4} = 2 \quad \text{q.e.d.}$$

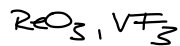
und grenzt O^{2-} verknüpft an 2 Tetraeder + Oktaeder Dodekaeder

- (b) Begründen Sie auch für das isotype Lasermaterial 'YAG', $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, die Kationenverteilung. Welche Position besetzen die für die Laseranwendung als Dotierstoff enthaltenen Cer-Ionen?

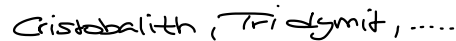


- ③ Die **Verknüpfung von Kationen-Koordinations-Polyedern** ist eine einfache Möglichkeit um viele Strukturen von Salzen zu beschreiben. Welche Strukturtypen entstehen, wenn man ...

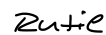
- (a) ... Oktaeder über alle Ecken verknüpft (2 verschiedene).



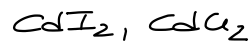
- (b) ... Tetraeder über alle Ecken verknüpft (2).



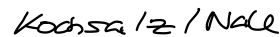
- (c) ... Oktaeder über 2 Kanten und 2 Ecken verknüpft.



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



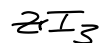
- (e) ... Oktaeder über alle Kanten verknüpft.



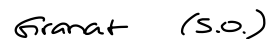
- (f) ... Tetraeder über 2 Kanten verknüpft.



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



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



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



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



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

