

ACAC II PVK Skript

Markus Böcker
boeckerm@student.ethz.ch

Juni 2019
Version 1.5

Inhaltsverzeichnis

1	Definitionen und Kennzahlen	1
2	Trends im Periodensystem	3
3	VSEPR	5
4	Molekülorbitale	8
5	Symmetrie	13
6	Packungen, Elementarzellen und Kristallstrukturen	14
7	Polymere und Elektronenmangelverbindungen	20
8	ACAC I in ACAC II	21
9	Lösungsansätze für unbekannte Reaktionen	22
A	Literaturverzeichnis	24
B	Anorganische Aromate und andere wichtige Strukturen	24
C	Alle wichtigen Reaktionen	25

Information Dieses PVK Skript wurde erarbeitet auf Basis der Vorlesungsunterlagen zur Vorlesung Allgemeine Chemie II (AC), gelesen von Hansjörg Grützmaker und Wolfram Uhlig [1]. Ergänzend wurden Unterlagen erarbeitet von Andreas Gimpel und Konstantin Zouboulis sowie aus meiner eigenen Übungsstunde verwendet. Offensichtlich sind dieses Skript sowie alle Unterlagen aus dem PVK in keiner Weise offizielle Unterlagen und haben keinen Anspruch auf Vollständigkeit oder vollständige Korrektheit.

1 Definitionen und Kennzahlen

1.1 Energien

Für die Berechnungen von Energiewerten, beispielsweise in Born-Haber-Kreisprozessen (vgl. 6.4.1), sind in ACAC II verschiedene Energien wichtig. Energiedifferenzen werden im allgemeinen als Enthalpiedifferenzen ΔH angegeben und lassen sich in der Chemie allgemein berechnen als:

$$\Delta H = H(\text{Produkte}) - H(\text{Edukte}) = \sum_i v_i \Delta_f H_i \quad (1)$$

Eine dieser Energien ist die **erste Ionisierungsenergie** I_v bzw. $E_{\text{IE}(1)}$ die als Reaktionsenergie der Reaktion



definiert ist. Hierbei sollte beachtet werden, dass von gasförmigen, ungebundenen Atomen ausgegangen wird. Diese müssen häufig erst erzeugt werden. Analog dazu gibt es auch die **Elektronenaffinität** E_A , definiert über



die auch als erste Ionisierungsenergie des Anions A^- angesehen werden kann.

Alle Ionisierungsenergien nach der Ersten folgen keinem bestimmten Trend und sollten durch chemische Intuition erklärbar sein. So wird die zweite Ionisierungsenergie von Mg niedriger sein, als die von Na, da Na^+ damit aus einer Edelgaskonfiguration gerissen wird, während Mg^+ mit einer weiteren Ionisierung die Edelgaskonfiguration erreicht.

1.2 Quantenzahlen und Spin

Elektronen werden durch verschiedene Quantenzahlen charakterisiert. Nach dem **Pauliprinzip** können keine zwei Elektronen in allen Quantenzahlen identisch sein. Die für ACAC II wichtigen Quantenzahlen sind:

- Hauptquantenzahl n , eine natürliche Zahl
- Bahndrehimpuls- oder Nebenquantenzahl l , eine ganze Zahl die, $0 \leq l \leq n - 1$ erfüllt.
- Magnetische Quantenzahl m , eine ganze Zahl, die $|m| \leq l$ erfüllt.
- Spinquantenzahl s , die die Werte $s \in \{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\}$ annehmen kann.

Im Wasserstoffatom sind die elektronischen Energien nur abhängig von n . In Mehrelektronensystemen ist sie ausserdem von l abhängig.

Aufgaben zu 1.2

Wie viele Elektronen können jeweils gemeinsam die folgenden Quantenzahlen haben?

- a) $n = 3$
- b) $n = 1, l = 1$
- c) $n = 3, l = 2, m = -2, s = \frac{1}{2}$
- d) $n \leq 2$

Der **Gesamtspin** S eines Systems ist die Summe aller Elektronenspins s . Da in allen vollbesetzten Schalen alle Elektronen gepaart sind, muss hierbei nur die Valenzschale betrachtet werden. Aus S berechnet sich der Spinzustand $2S + 1$. Diese werden dann mit den Begriffen singulett, dublett, triplett usw. bezeichnet.

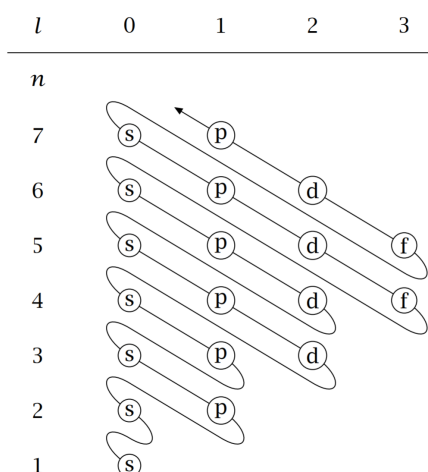


Abbildung 1: Besetzungsschema für Orbitale in Mehrelektronensystemen [2]

1.3 Elektronenkonfigurationen

Die Orbitale in Mehrelektronensystemen sind nach dem Schema besetzt, welches in Abbildung 1 dargestellt ist. Ausnahmen hierzu gibt es viele, im Besonderen sollte man sich aber merken, dass Übergangsmetalle, die die d^{10} - oder die d^5 -Konfiguration erreichen können, diese häufig auch entgegen dem Besetzungsschema erreichen. Hierzu zählen unter anderem Chrom, Molybdän, Ruthenium, Rhodium, Lanthan und Cer. Ausserdem werden bei Übergangsmetallionen grundsätzlich alle Valenzelektronen als d Elektronen betrachtet. Für die Notation der Elektronenkonfiguration können die Orbitale sowohl nach Quantenzahl, als auch nach Energie geordnet werden.

Aufgaben zu 1.3

Was ist die Elektronenkonfiguration der folgenden Atome und Ionen?

- Cu und Cu^{2+}
- S^{2-}
- Sn und Pb

Um Zeit zu sparen, sollte man in der Prüfung immer Elektronenkonfigurationen auf Basis von Edelgaskonfigurationen angeben.

1.4 Kennzahlen in Verbindungen

Vor allem in den Tabellen zu VSEPR-Strukturen kommen häufig verschiedene Kennzahlen vor, die berechnet werden müssen. Die **Oxidationszahl** ist die Anzahl der Valenzelektronen, nachdem alle Bindungen gemäss Elektronegativität gespalten wurden. Die **Valenz** ist die Differenz aus Anzahl Valenzelektronen im freien, ungeladenen Atom und der Anzahl Elektronen in freien Elektronenpaare in der Verbindung. Die **Formalladung** wird berechnet über die Anzahl Elektronen im freien, ungeladenen Atom und der Anzahl Valenzelektronen nach homolytischer Bindungsspaltung. Die **Koordinationszahl** ist die Anzahl Bindungspartner die ein Atom in einer Verbindung hat.

1.5 Mesomerie/Resonanz

Mesomerie und Resonanz werden genutzt um Grenzstrukturen zu beschreiben, da das Lewis-Strukturmodell die Strukturen oft nicht hinreichend darstellen kann.

Hierbei muss:

- **Ladungserhaltung** berücksichtigt werden,
- alle Atome müssen immer noch an **die gleichen Atome gebunden** sein
- und die **räumliche Struktur bleibt unverändert**.
- Verbindungen ohne Elektronenoktett sind in Ihrem Effekt meist vernachlässigbar.
- Isolektronische Verbindungen haben die gleichen Grenzstrukturen.

1.6 Isolektronische Verbindungen

Das IUPAC Goldbook definiert **isolektronisch** wie folgt [3]:

Zwei oder mehr molekulare Einheiten werden als isoelektronisch bezeichnet, wenn sie die selbe Anzahl Valenzelektronen und die selbe Struktur haben. Das heisst, die Anzahl und Konnektivität der Atome ist gleich, aber die Verbindungen unterscheiden sich in den beteiligten Elementen. Somit sind CO , N_2 und NO^+ isoelektronisch. $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ und $\text{H}_2\text{C}=\text{N}=\text{N}$ sind isoelektronisch. $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{CH}_3$ haben zwar die selbe Anzahl Elektronen, aber unterschiedliche Strukturen, und sind somit nicht isoelektronisch.

2 Trends im Periodensystem

In ACAC II Prüfungen wird häufig abgefragt, das ihr zwei Elemente hinsichtlich ihrer Eigenschaften miteinander vergleicht. Dazu empfiehlt es die folgenden Trends auswendig oder herleiten zu können:

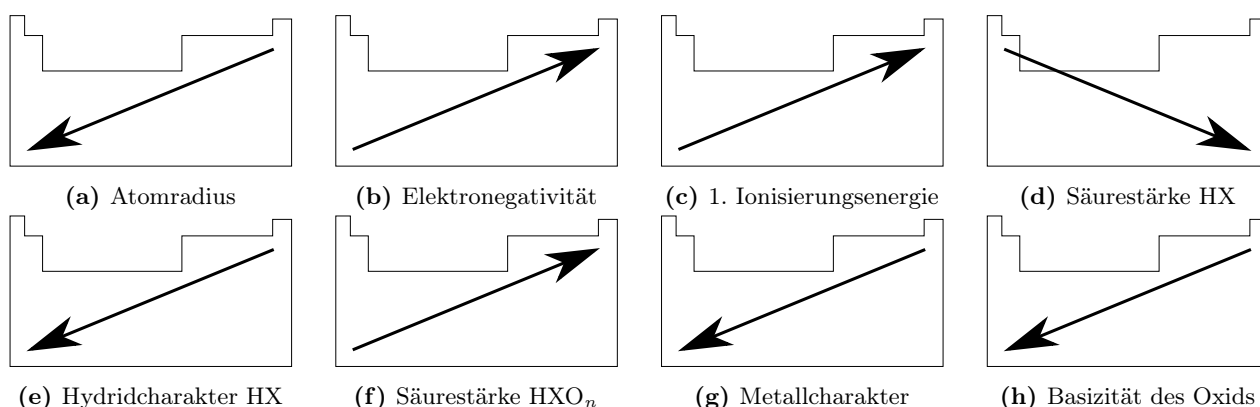


Abbildung 2: Trends im Periodensystem. Der Pfeil zeigt immer in die Richtung, in die die besagte Eigenschaft steigt.

Als Merkhilfe für diese Trends kann man sich bestimmte Beziehungen merken:

- (a) $r(\text{He}) < r(\text{Ne}) < r(\text{F})$
- (b) Fluor hat die maximale Elektronegativität im Periodensystem.

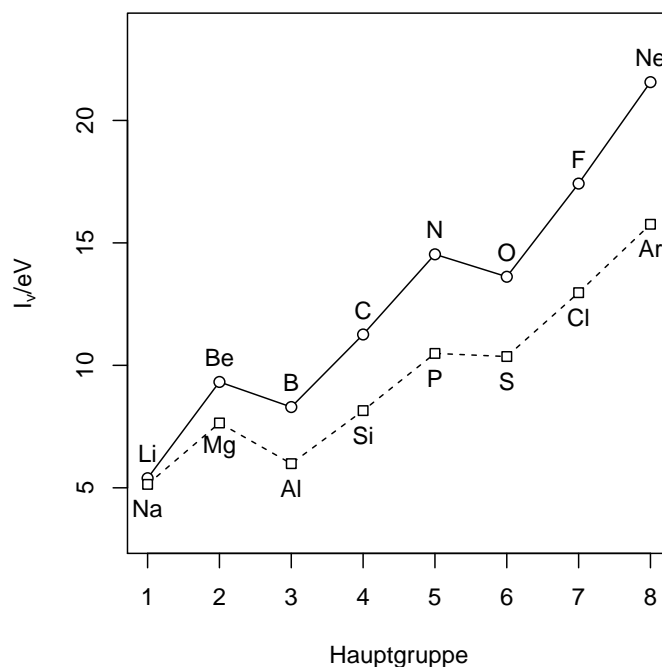


Abbildung 3: Erste Ionisierungsenergien der zweiten und dritten Periode. Der in 2.1 beschriebene Trend mit Ausnahmen ist klar ersichtlich. Nach der zweiten Periode, ist er derart abgeschwächt, dass er vernachlässigbar ist (Daten aus [2]).

- (c) Helium erfordert die meiste Energie um ionisiert zu werden.
- (d) $pK_a(\text{H}_2\text{O}) > pK_a(\text{HF}) > pK_a(\text{HCl})$
- (e) Je grösser die Elektronegativitätsdifferenz, desto ionischer das Hydrid
- (f) Je mehr Sauerstoff X polarisieren kann, desto stärker ist die Säure.
- (g) Sauerstoff ist ein Nichtmetall, Silicium ein Halbmetall und Kalium ein Metall.
- (h) Reaktion des Oxids mit Wasser bei SO_3 und CaO führt zu H_2SO_4 und $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

2.1 Wichtige Ausnahmen

Wichtige Ausnahmen zu diesen Trends gibt es vor allem bei der ersten Ionisierungsenergie. Wenn eine volle oder eine halb volle Schale erreicht werden kann, ist die Ionisierungsenergie verringert. Beispielsweise ist $I_v(\text{O})$ entgegen des Trends kleiner als $I_v(\text{N})$, da Sauerstoff eine halb-volle Schale erreicht, und Stickstoff dieselbe verliert (vgl. Abb. 3).

Des Weiteren sollte beachtet werden, dass die Vergleichbarkeit der Sauerstoffsäuren HXO_n nur bei gleichem n gilt.

Aufgaben zu 2

Deuten Sie mit $<$ und $>$ wie sich diese Elemente in hinsichtlich der Eigenschaft unterscheiden.

a) 2. Ionisierungsenergie	Li	Be	h) Hydridcharakter HX	O	F
b) Säurestärke HXO_n	Cl	I	i) Elektronegativität	Mg	K
c) Atomradius	H	He	j) 1. Ionisierungsenergie	Na	Cs
d) Atomradius	S^{2-}	Ca^{2+}	k) Reduktionspotential	Li	Be
e) Basizität des Oxids	P	Sb	l) Reduktionspotential	F	Cl
f) Metallcharakter	Si	Al	m) Säurestärke HXO_n	P	S
g) Säurestärke HX	C	N	n) 1. Ionisierungsenergie	Al	Mg

2.2 Effektive Kernladung nach Slater

Die Effektive Kernladung Z_{eff} berücksichtigt den Abschirmenden Effekt der Elektronen in niedrigeren Schalen, um die Kernladung zu beschreiben, die effektiv auf Elektronen in höheren Schalen wirkt. Je näher die Elektronen am Kern sind, desto stärker schirmen sie die Kernladung Z ab. Daraus ergibt sich eine empirische Formel:

$$\begin{aligned} Z_{\text{eff}} &= Z - S \\ S &= 0.35a + 0.85b + c \end{aligned} \quad (4)$$

Hierbei ist S der Abschirmungsfaktor, der sich zusammensetzt aus:

- a , der Anzahl Elektronen abgesehen vom betrachteten Elektron i mit der selben Hauptquantenzahl $n_a = n_i$.
- b , der Anzahl Elektronen mit einer um eins geringeren Hauptquantenzahl $n_b = n_i - 1$ als das betrachtete Elektron i .
- c , der Anzahl Elektronen mit einer um mindestens zwei geringeren Hauptquantenzahl $n_c \leq n_i - 2$ als das betrachtete Elektron i .

Aufgaben zu 2.2

Bestimmen Sie die effektive Kernladung nach Slater für die folgenden Elektronen in den jeweiligen Atomen.

- a) $3p$ Elektron im Phosphor
- b) $3d$ Elektron in Vanadium
- c) $2s$ Elektron in Xenon

3 VSEPR

Das **Valence Shell Electron Pair Repulsion** Modell ist eines der wichtigsten Themen in ACAC II. Es beschreibt wie sich Domänen innerhalb einer Struktur anordnen.

Diese Domänen können Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen sowie freie Elektronenpaare sein. Je nach Anzahl der Domänen X lässt sich dann eine andere Struktur um das Zentralatom A ausbilden.

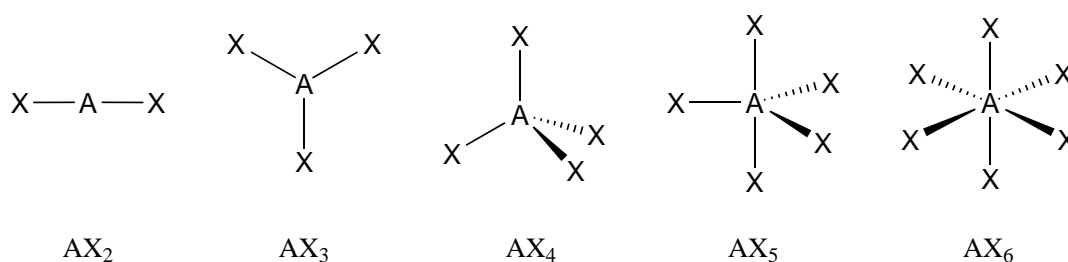


Abbildung 4: VSEPR Struktur für ein unterschiedliche Anzahl Domänen X. Wo eine Domäne lokalisiert ist hängt von der Grösse bzw. Stärke der Abstossung der Domäne ab.

Falls sich die Domänen unterscheiden, gibt es unterschiedliche Strukturen die theoretisch möglich sind. Hierbei wird die letztendliche Struktur durch die Stärke der Abstossung entschieden. Die Abstossung steigt hierbei in der Reihenfolge:



In der trigonal bipyramidalen Struktur (vgl. Abb. 4 AX_5) muss beachtet werden, dass die Abstossung für die axial stehenden Substituenten grösser ist, da es hier drei Interaktionen mit anderen Substituenten im 90° -Winkel gibt.

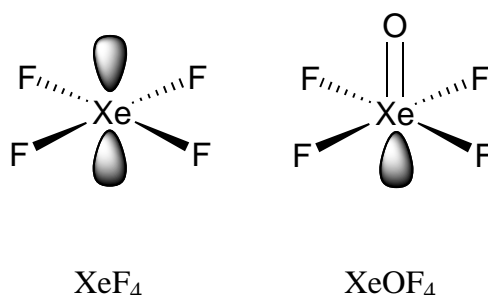


Abbildung 5: Da freie Elektronenpaare und Doppelbindungen stärker abstossen ergeben sich auch Veränderungen bei regelmässigen Strukturen wie im Oktaeder. Ein Beispiel dafür sind diese Xenonverbindungen in denen sich die stärker abstossenden Substituenten mit möglichst grossem Winkel zueinander anordnen.

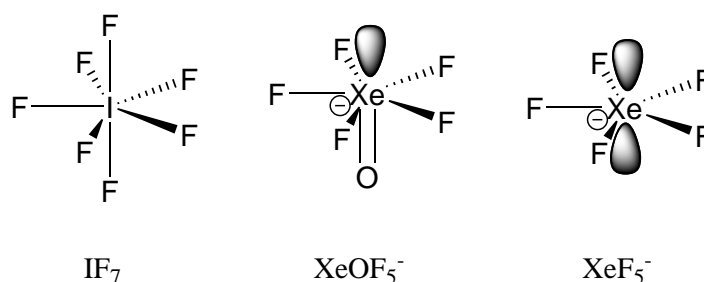


Abbildung 6: Siebenfach koordinierte Verbindungen wie IF_7 oder XeF_5^- oder $XeOF_5^-$ bilden meist pentagonal bipyramidale Strukturen oder verzerrte Oktaeder. Hierzwischen muss für die Prüfung normalerweise nicht unterschieden werden.

Für die Prüfungsaufgaben zu VSEPR muss die strukturelle Anordnung, die Oxidationszahl und die Valenz bestimmt werden. Dazu gibt es einige Tipps zu beachten:

- Elemente der zweiten Periode können die Oktettregel nicht verletzen.
- Phosphor-Sauerstoff-Doppelbindungen sind sehr stabil und sollten falls möglich gebildet werden.
- Es gibt keine Silicium-Sauerstoff-Doppelbindungen.
- Peroxide sind instabil und sollten vermieden werden.
- **Ladungen müssen immer eingezeichnet werden.**
- Wenn man die höchst-zählige Drehachse auf dem Papier senkrecht zeichnet, sind die Moleküle einfacher zu zeichnen.
- Elektronenpaare und Doppelbindungen müssen immer gezeichnet werden. Um Verwirrung zu vermeiden, sollten die Moleküle wenn möglich so gezeichnet werden, dass diese in der Zeichenebene liegen.

Aufgaben zu 3

Geben Sie die formale Oxidationszahl und die Valenz am Zentralatom der folgenden Verbindungen und Ionen an. Bestimmen Sie die Struktur der Verbindungen und Ionen mit Hilfe des VSEPR-Modells.

- | | | |
|--------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| a) SF_4 | j) C_2H_2 | s) N_2H_2 |
| b) SbF_6^- | k) ICl_4^- | t) I_2Cl_6 |
| c) PH_3 | l) OSF_4 | u) Al_2Cl_6 |
| d) B_2H_6 | m) ClF_4^+ | v) IF_6^- |
| e) SCl_2 | n) OF_2 | w) H_2SO_5 |
| f) XeF_2 | o) $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ | x) HClO_4 |
| g) H_3PO_3 | p) OCl_2 | y) H_2CO_2 |
| h) H_3PO_4 | q) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | z) HNO_3 |
| i) $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ | r) $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ | |

4 Molekülorbitale

Zwei Hauptthemen werden in ACAC II beim Thema Molekülorbitale und MO-Schemata behandelt.

Zum einen die Molekülorbitalschemata von zweiatomigen Molekülen. Die **homonuklearen, zweiatomigen Moleküle** X_2 , existieren alle im Weltall und ihre Molekülorbitale folgen einem eindeutigen Trend.

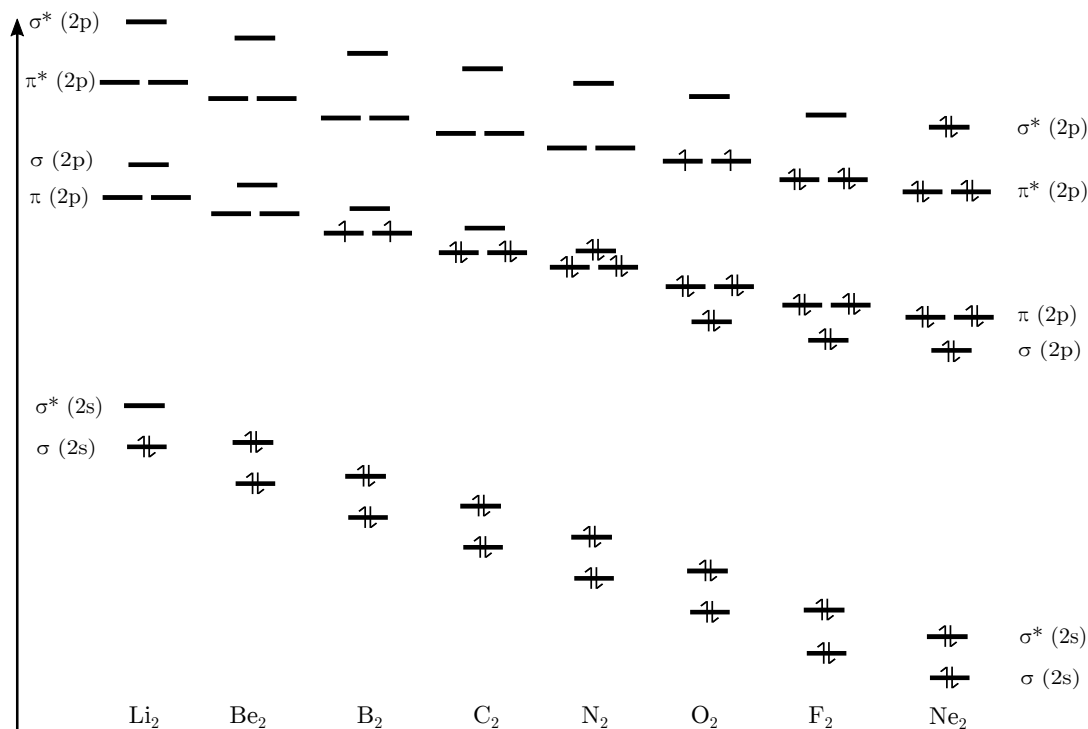


Abbildung 7: Molekülorbitale für homonukleare, zweiatomige Moleküle der zweiten Periode. Zusätzlich zur allgemeinen Absenkung des Energieniveaus, sinkt das $\sigma_{(2p)}$. Dies führt unter anderem dazu, dass O_2 ein Diradikal ist.

Die **Bindungsordnung** kann aus MO-Schemata als die Hälfte der Differenz der bindenden und der nicht-bindenden Elektronen berechnet werden.

$$\text{B.O.} = \frac{\#(\text{bind.}) - \#(\text{n-bind.})}{2} \quad (6)$$

In den meisten Verbindungen stellt die Anzahl an Bindungen in der Lewis-Struktur auch die Bindungsordnung dar.

Zusätzlich kann aus dem MO-Schema der **Magnetismus** bestimmt werden. Verbindungen mit ungepaarten Elektronen werden als paramagnetisch bezeichnet, Verbindungen mit nur gepaarten Elektronen als diamagnetisch.

Bei den **heteroatomaren, zweiatomigen Molekülen** sind CO , CN^- und NO wichtig. CO , CN^- , NO , NO^+ und NO^- sind in der Anordnung der Molekülorbitale wie Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 und N_2 , da das π_{2p} -MO energetisch niedriger ist als das σ_{2p} [4].

Aufgaben zu 3

- Gib die Bindungsordnung, den Magnetismus und den Spinzustand aller zweiatomigen Moleküle aus Abbildung 7 an.
- Gib die Bindungsordnung, den Magnetismus, den Spinzustand sowie HOMO und LUMO von CO, NO⁺, NO, NO⁻ und CN⁻ an.
- Listen Sie alle isoelektronischen Verbindungen aus den vorherigen beiden Teilaufgaben auf.

4.1 Konstruktion komplizierterer Molekülorbitale

Die Konstruktion komplizierterer Molekülorbitale ist ein Thema, das nur selten in ACAC II Prüfungen vorkommt, aber trotzdem erwähnt werden muss. Hierbei werden Molekülorbitale für grössere Systeme aus den MOs kleinerer Fragmente kombiniert.

Grundsätzlich, wenn man MOs nach ihrer Energie ordnet, könnt ihr bei den in ACAC II behandelten Grenzorbitale (FMOs) davon ausgehen, dass die Energie Proportional zur Anzahl Knotenebenen ist. Knotenebenen sind Ebenen an denen die Wellenfunktion ihr Vorzeichen wechselt und an denen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit null ist.

$$\Psi^* \Psi = 0 \quad (7)$$

In FMO Schemata muss auch die Entartung von FMOs berücksichtigt werden. Diese kann nur vorkommen, wenn das Molekül eine Drehachse C_n mit $n \geq 3$ hat. Bei der Kombination von FMOs muss beachtet werden, dass die Interaktion zwischen den Orbitale symmetrie-erlaubt sein muss. Für ACAC II müsst ihr hierbei nur beachten, dass nur Orbitale interagieren können, wenn eines der Orbitale alle Symmetrieelemente des anderen enthält.

Je näher die Orbitale in Energie sind, desto stärker ist die Interaktion. Die Interaktion zwischen energetisch weit entfernten Orbitalen ist meist vernachlässigbar. Am einfachsten sind Aufgaben dieser Art am folgenden Beispiel zu verstehen.

(Hinweis: Eine derartige Aufgabe zu MO kam nur einmal vor und ist nur der Vollständigkeit halber als Beispiel drin.)

Beispiel einer Aufgabe mit Lösung zu 4.1

Prüfungsaufgabe Sommer 2008

- A) Vervollständigen Sie die Reaktionsgleichung zur Herstellung des Salzes $[\text{Te}_6]^{4+} (\text{AsF}_6^-)_4$ und geben Sie die korrekten stöchiometrischen Koeffizienten an:

**Lösung:**

- B) Das $[\text{Te}_6]^{4+} (\text{AsF}_6^-)_4$ Kation hat eine ungewöhnliche trigonal prismatische Struktur. Die Te-Te-Bindungen in den Te₃-Ringern sind normal lang und haben eine Bindungsordnung von 1. Dagegen sind die Bindungen zwischen den Te₃-Dreiecken wesentlich länger und entsprechen einer niedrigeren Bindungsordnung.

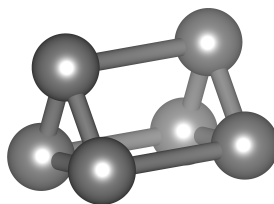


Abbildung 8: Struktur des $[\text{Te}_6]^{4+}$ -Kations

Versuchen Sie diesen Befund zu erklären, in dem Sie das Kation in zwei $[\text{Te}_3]^{2+}$ Kationen zerlegen. Zeichnen Sie Lewis-Strukturen für $[\text{Te}_3]^{2+}$ und $[\text{Te}_6]^{4+}$ (einschliesslich freier Elektronenpaare und Formalladungen). Es genügt jeweils eine mesomere Grenzstruktur.

Lösung:

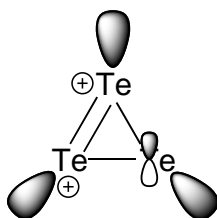


Abbildung 9: Eine Grenzstruktur des $[\text{Te}_3]^{2+}$ -Kations. Am formal neutralen Te-Atom ist eines der freien Elektronenpaare im p-Orbital.

Das $[\text{Te}_3]^{2+}$ -Kation zeigt, dass pro Ladung genau ein dreifach gebundenes Tellur vorkommt. Dies kann nun auf das $[\text{Te}_6]^{4+}$ -Dimer angewandt werden. Da es nur vierfach geladen ist, erwarten wir nur vier dreifach gebundene Tellur-Atome. Dies führt zu einer Grenzstruktur in der nur zwei Bindungen zwischen den Monomer-Dreiringen gebildet werden.

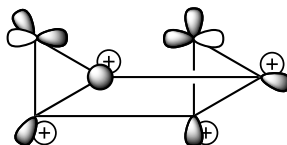


Abbildung 10: Eine Grenzstruktur des $[\text{Te}_6]^{4+}$ -Kations. In den Resonanzstrukturen rotieren die Bindungen zwischen den Monomer-Dreiringen zyklisch.

Da jede Bindung zwischen den Dreiringen sozusagen nur $\frac{2}{3}$ einer normalen Bindung entspricht, ist die Bindungsordnung kleiner als in den Dreiringen. Diese verringerte Bindungsordnung bewirkt das beobachtete gestreckte Prisma [5, 6].

- C) Für die Wechselwirkung zwischen den $[\text{Te}_3]^{2+}$ Ringen sind die unten gezeichneten Fragment-Molekülorbitale wesentlich. In diesen werden die energiereichsten vier Elektronen von jedem $[\text{Te}_3]^{2+}$ untergebracht, das heisst die drei gezeigten Orbitale entsprechen den höchsten besetzten Molekülorbitalen (HOMOs).

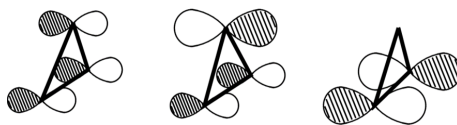


Abbildung 11: Monomer Fragment-Molekülorbitale aus der Aufgabe.

Ordnen Sie die drei Orbitale qualitativ in einem Energieschema an. Prüfen Sie, ob die Energien der Orbitale entartet sein können!

Lösung: Wenn man die Orbitale in einem Energieschema anordnen will, sollte man zuerst die Anzahl Knotenebenen bestimmen. Da alle Fragmente aus p-Orbitalen bestehen, haben alle mindestens eine Knotenebene in der Molekülebene. Diese vernachlässigen wir für weitere Betrachtungen.

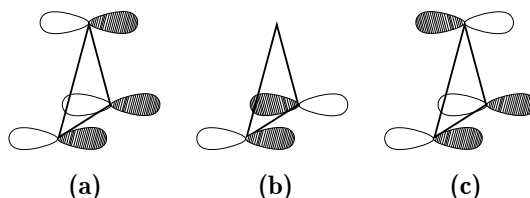


Abbildung 12: Erneute Zeichnung der FMOs. Man erkennt hierbei, dass ausser der Knotenebene der p-Orbitale das Orbital (a) keine Knotenebenen hat. (b) hat eine vertikale Knotenebene durch die Dreiecksspitze und (c) hat eine horizontale Knotenebene auf halber Höhe durch das Dreieck.

Aus der Betrachtung der Knotenebene erkennen wir keine eindeutige Ordnung der FMOs (b) und (c). Da unser Molekül eine dreizählige Drehachse hat, können wir davon ausgehen, dass diese zwei FMOs mit der gleichen Anzahl Knotenebenen entartet sind.

Daraus ergibt sich folgendes MO-Schema, in welches wir die vier Elektronen einfüllen können:

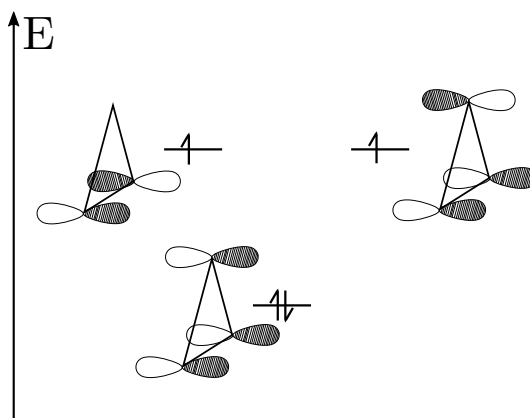


Abbildung 13: Qualitatives MO-Schema für die FMOs des Dreiring Monomers

D) Welchen Spinzustand erwartet man für das $[\text{Te}_3]^{2+}$ Kation?

Lösung:

Aufgrund der beiden ungepaarten Elektronen wird ein Triplett-Spinzustand erwartet.

E) Konstruieren Sie ein MO Schema für $[\text{Te}_6]^{4+}$ aus zwei Fragmentorbitalschemata für das $[\text{Te}_3]^{2+}$ Kation und besetzen Sie die MO-Orbitale mit 8 Elektronen. Welche Bindungsordnung errechnen Sie?

Lösung:

Wenn wir nun die Monomer-FMOs kombinieren wollen um das Dimer zu bilden, müssen wir zuerst überlegen welche Orbitale miteinander interagieren.

Hierbei muss beachtet werden, dass die Orbitalinteraktion symmetrie-erlaubt ist. Die Interaktion zwischen (b) und (c) ist symmetrie-verboden, durch die senkrecht aufeinander stehenden σ_v Spiegelebenen.

Die Interaktion zwischen den Orbitalen (a) und (b) sowie (a) und (c) ist aufgrund der Energiedifferenz vernachlässigbar im Vergleich zur Interaktion zwischen (a) und (a), (b) und (b), sowie (c) und (c).

Bei jeder Interaktion gibt es nun eine bindende und eine antibindende Konfiguration. Diese kann man zuerst einmal aufzeichnen.

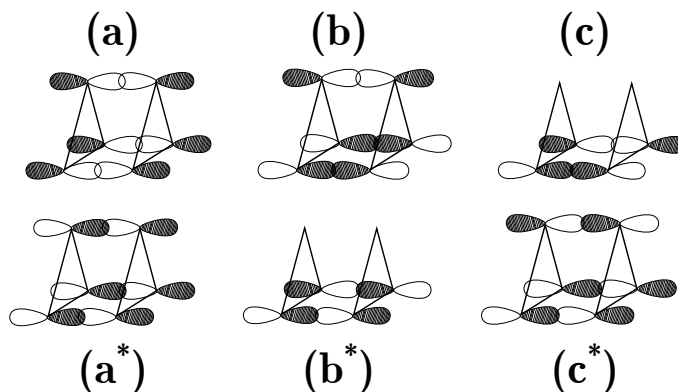


Abbildung 14: Symmetrie-erlaubte und energetisch sinnvolle zusammengesetzte bindende und antibindende Kombinationen für das $[\text{Te}_6]^{4+}$ Kation

Die bindenden Konfiguration zwischen 2 (a)-Orbitalen (a) ist die am stärksten bindenden Kombination und hat keine Knotenebenen. (b) und (c) haben in der bindenden Kombination auch nur eine Knotenebene und sind damit weiterhin entartet. Des Weiteren hat auch (a*) nur eine Knotenebene, ist durch die antibindenden Wechselwirkungen aber energetisch ungünstiger.

Die antibindenden Kombinationen (b*) und (c*) sind am stärksten antibindend.

Hieraus kann nun das Orbitalschema konstruiert werden und die 8 Elektronen eingefüllt werden.

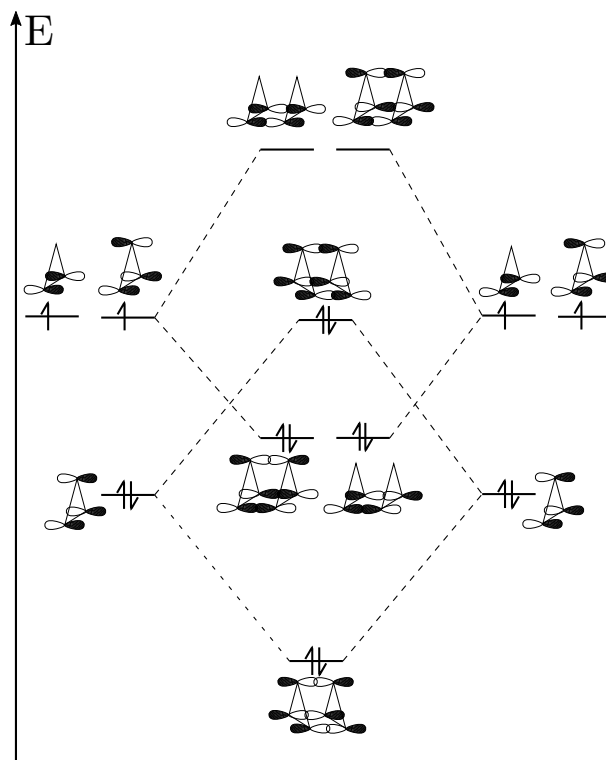
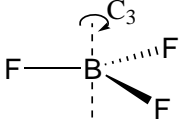
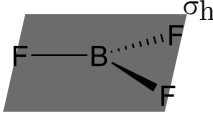
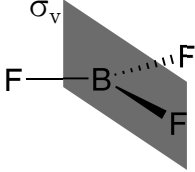
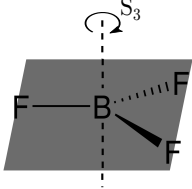
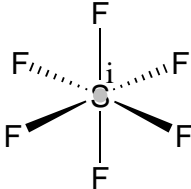


Abbildung 15: Qualitatives MO-Schema für das $[\text{Te}_6]^{4+}$ Kation mit eingefüllten Elektronen

5 Symmetrie

Auch in ACAC II werden Symmetrieelemente behandelt. Hier ist ein kurzer Überblick über die man können muss.

Tabelle 1: Die wichtigen Symmetrieelemente für ACAC II.

Schönflies Symbol	Beschreibung	Beispiel
C_n	n -zählige Drehachse	
σ_h	Zur höchstzähligen Drehachse senkrechte Spiegelebene	
σ_v	Spiegelebene, die die höchstzählige Drehachse enthält	
S_n	n -zählige Drehspiegelachse (Drehachse mit senkrechter Spiegelung)	
i	Inversionszentrum, entspricht S_2	

5.1 Hinweise zu Drehspiegelachsen und Inversionszentren

Bei Drehspiegelachsen sollte immer beachtet werden, dass die **Spiegelebene senkrecht zur Drehachse** steht. Dies ist eine häufige Fehlerquelle.

Ausserdem kann zwar bei manchen Molekülen mit geradzahlgiger Drehachse mit σ_h ein Inversionszentrum gefunden wird, bei Molekülen mit ungeradzahlgiger Hauptdrehachse und σ_h jedoch kommt es meist nicht vor (Bsp.: BF_3).

Frei drehbare, mehratomige Substituenten wie OH und NO_2 werden für Symmetriebetrachtungen nicht berücksichtigt.

Aufgaben zu 3

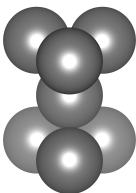
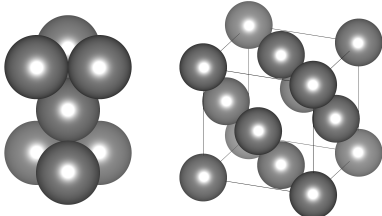
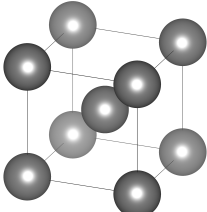
Bestimmen sie mithilfe des VSEPR Modells die Struktur der folgenden Moleküle und geben sie alle Symmetrieelemente an.

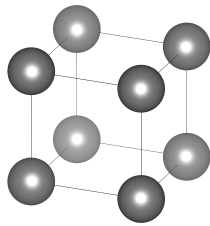
- NH_3
- C_2H_4
- C_3H_4 (Propadiene)
- S_8

6 Packungen, Elementarzellen und Kristallstrukturen

6.1 Packungen

Die Anordnungen von Reinstoffen bezeichnet man als Packungen. Hier gibt es eine Reihe wichtiger Packungen, die ihr können müsst. Dichteste Packungen unterscheiden sich, da Sie die höchstmögliche Raumbfüllung bei einer Anordnung harter Kugeln von 74.05% ausbilden.

Name	Elementarzelle/-einheit	K.Z.	Inhalt	Beschreibung
Hexagonal Dichteste Packung		12	-	Dichtest gepackte ABA-Struktur. Keine kubische Elementarzelle
Kubisch Dichteste Packung Kubisch-Flächenzentriert		12	4	Dichtest gepackte ABC-Struktur. Kubisch-Flächenzentrierte Elementarzelle.
Kubisch Innenzentrierte Packung		[8 + 6]	2	Nicht dichteste Struktur, Inhalt 68.02%

**Kubisch Primitive
Packung**

8

1

Nicht dichteste
Struktur, Inhalt
52.36%

Packungen haben Lücken zwischen den Atomen. Hierbei wird zwischen **Tetraederlücken** und **Oktaederlücken** unterschieden. Diese sind darüber definiert, wie das Atom, das die Lücke füllen würde in dieser koordiniert wäre. Dichteste Packungen haben bei n Atomen immer n Oktaederlücken und $2n$ Tetraederlücken.

6.2 Berechnung der Raumfüllung von Elementarzellen.

Eine typische Aufgabe ist es, die Raumfüllung auch Packungsdichte genannt von Packungen zu berechnen. Die Packungsdichte P berechnet sich als

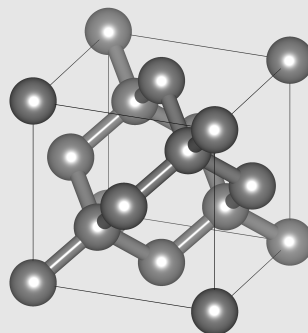
$$P = \frac{V_{\text{Kugeln}}}{V_{\text{Zelle}}} \quad (8)$$

wobei für das Volumen der Kugeln V_{Kugeln} noch der Inhalt der Zelle benötigt wird. Hierfür kann man nach folgendem Muster vorgehen.

1. Bestimme die kürzeste Verbindung auf der alle Kugeln sich bei voller Ausfüllung berühren.
2. Leite eine Beziehung zwischen dieser Verbindung, deren Länge über die Radien bekannt ist, und der Kantenlänge vor.
3. Volumenvergleich zwischen dem Volumen des Kugelinhalts der Elementarzelle und des Würfelvolumens über die gerade bestimmte Formel für die Kantenlänge. Hierbei sollte sich r^3 heraus kürzen.

Aufgaben zu 6.2

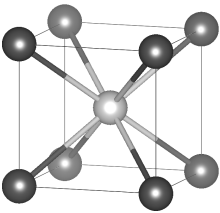
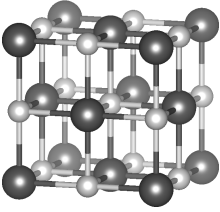
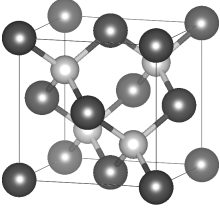
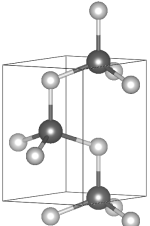
- a) Leiten Sie die Raumfüllung der Kubisch-Innenzentrierten Elementarzelle her.
- b) *Herausfordernd (und wahrscheinlich über Prüfungsniveau):*
Bestimmen Sie die Raumfüllung der Diamant-Elementarzelle.

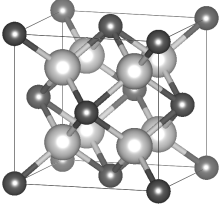
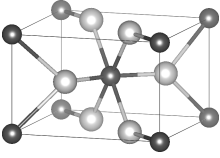
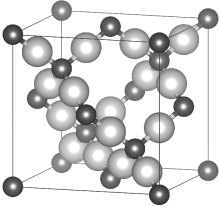
**Abbildung 16:** Diamant Elementarzelle

6.3 Kristallgitter

Kristallgitter beschreiben die Struktur von heteronuklearen, kristallinen Feststoffen. Um zu entscheiden, in welchem Kristallgitter eine Struktur auskristallisiert, muss zuallererst bestimmt werden, ob die Verbindung eher ionischen oder eher kovalenten Charakter hat. Dies kann über die Elektronegativitätsdifferenz ΔEN bestimmt werden. Ionische Verbindungen haben $\Delta EN \gtrsim 1.7$, kovalente Verbindungen eher $\Delta EN \lesssim 1.7$. Logischerweise müssen hierfür die Elektronegativitäten abgeschätzt werden.

Als zweites Kriterium muss das Verhältnis der Radien $\frac{r_{\text{Kation}}}{r_{\text{Anion}}}$ betrachtet werden. Das Kriterium der Kovalenz hat jedoch Priorität. So wird SiC niemals im NaCl Gitter auskristallisieren, auch wenn das Radienverhältnis mit 0.65 mathematisch eher für NaCl-Gitter spricht. Ebenso muss, wenn das Radienverhältnis knapp an der mathematischen Grenze ist, abgewogen werden, ob für diese Verbindung die andere Struktur aufgrund des ionischen Charakters besser passt.

Name	Elementarzelle	Koordination	$\frac{r_{\text{Kation}}}{r_{\text{Anion}}}$	Beschreibung
Kubische AB-Strukturen				
CsCl-Gitter		Anion ● K.Z. 8 [8cb]	>0.73	Kombination zweier kubisch-primitiver Gitter
		Kation ● K.Z. 8 [8cb]		
		<i>eher ionisch</i>		
NaCl-Gitter		Anion ● K.Z. 6 [6o] Kation ● K.Z. 6 [6o]	0.73-0.41	Kristallgitter aus zwei kubisch-flächenzentrierten Gittern, die jeweils alle Oktaederlücken des anderen Gitters füllen.
		<i>ionisch</i>		
ZnS-Gitter <i>Zinkblende</i> <i>Sphalerit</i>		Anion ● K.Z. 4 [4t] Kation ● K.Z. 4 [4t]	0.41-0.23	Kubisch-flächenzentriertes Gitter, in dem die Hälfte der Tetraederlücken besetzt sind.
		<i>eher kovalent</i>		
Verzernte AB-Strukturen				
ZnS-Gitter <i>Wurzit</i>		Anion ● K.Z. 4 [4t] Kation ● K.Z. 4 [4t]	0.41-0.23	hexagonale Verzerrung der ZnS-Struktur.
		<i>eher kovalent</i>		

		AB₂-Strukturen		
CaF₂-Gitter <i>Fluorit</i>		Anion ● K.Z. 4 [4t] Kation ● K.Z. 8 [8cb]	>0.73	Kubisch-flächenzentriertes Gitter aus Kationen, in dem alle der Tetraederlücken besetzt sind. Die umgekehrte A ₂ B-Struktur heisst <i>Antifluorit</i> .
TiO₂-Gitter <i>Rutil</i>		Anion ● K.Z. 3 [3p] Kation ● K.Z. 6 [6o]	0.73-0.41	Verzerrtes raumzentriertes Gitter der Kationen, in dem die Anionen in trigonal-planarer Koordination eingebunden sind.
SiO₂-Gitter <i>Christobalit</i>		Anion ● K.Z. 2 [2l] Kation ● K.Z. 4 [4t]	-	Kubisch-flächenzentriertes Gitter aus Kationen, in dem die Hälfte der Tetraederlücken mit Kationen besetzt sind. Auf allen Verbindungen liegen Anionen, die linear koordiniert sind.

Aufgaben zu 6.3

Bestimmen Sie die bevorzugte Kristallstruktur der folgenden Verbindungen und geben Sie die Koordinationszahl beider Ionen im Kristallgitter an.

- | | |
|---------|----------------------|
| a) CsI | g) MgO |
| b) NiO | h) CeO ₂ |
| c) KI | i) CoF ₂ |
| d) GaAs | j) Na ₂ O |
| e) TiCl | k) BaF ₂ |
| f) CuBr | l) CrO ₂ |

Ionenradien in Å [7]:

Ba ²⁺ : 1.42	Cu ⁺ : 0.60	K ⁺ : 1.38	Cl ⁻ : 1.81
Ce ⁴⁺ : 0.97	Cu ²⁺ : 0.57	Ni ²⁺ : 0.69	F ⁻ : 1.33
Co ²⁺ : 0.65	Ga ²⁺ : 0.62	Tl ⁺ : 1.59	I ⁻ : 2.20
Cr ⁴⁺ : 0.55	Mg ²⁺ : 0.72	As ²⁻ : 1.15	O ²⁻ : 1.40
Cs ⁺ : 1.74	Na ⁺ : 0.99	Br ⁻ : 1.96	

6.4 Gitterenergie

Die Gitterenergie U ist die Energie die frei wird, wenn das Gitter aus freien, gasförmigen Ionen gebildet wird. Sie ist definiert über die Reaktion



und setzt sich aus vier Teilenergien zusammen:

1. Coulomb Energie E_C :

Diese Energie beschreibt die Potentielle Energie die aus der Abstossung und Anziehung der Ionen entsteht. Sie berechnet sich für ein Mol als

$$E_C = A N_A \frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0} = -A N_A \frac{|Z^+ Z^-| e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0} \quad (10)$$

wobei A die Madelung-Konstante ist, N_A de Avogadro Konstante, Z^+ und Z^- die Ladungen von Kation und Anion, e die Elementarladung und d_0 der Gleichgewichtsabstand zwischen zwei benachbarten entgegengesetzt geladenen Ionen.

Die Madelung-Konstante ist eine gitterspezifische Grösse, die sich aus den relativen Abständen eines Ions zu anderen, sowohl gleich geladenen als auch entgegengesetzt geladenen, Ionen zusammensetzt.

2. London'sche Dispersionsenergie E_D

Diese Energie entsteht aus anziehenden Van-der-Waals-Kräften. Durch ihre Proportionalität zum Gleichgewichtsabstand $E_D \propto \frac{1}{d_0^6}$ ist bei ionischen Verbindungen in fast allen Fällen vernachlässigbar.

3. Repulsive Wechselwirkung E_R

Die repulsive Wechselwirkung liegt in der Abstossung der Elektronenhüllen benachbarter Atome begründet. Sie berechnet sich aus der Born-Landé-Gleichung als

$$E_R = \frac{B}{d_0^n} \quad (11)$$

Die stoffspezifische Konstante B und der Born-Exponent n müssen dabei für euch gegeben sein.

4. Nullpunktsenergie E_0

Die aus dem quantenmechanischen Harmonischen Oszillator abgeleitete Nullpunktsenergie ist bei ionischen Verbindungen vernachlässigbar.

Hieraus leitet sich ab, dass für die meisten Kristallsysteme gilt:

$$U = E_C + E_D + E_R + E_0 \approx E_C + E_R \quad (12)$$

6.4.1 Born-Haber-Kreisprozesse

Da die Reaktion, über die die Gitterenergie definiert ist, nur schwer experimentell untersucht werden kann, wird die Gitterenergie meist über sogenannte Born-Haber-Kreisprozesse berechnet. Hierbei werden die Energien, die benötigt werden um die Elemente aus ihrem thermodynamisch stabilsten Zustand in gasförmige einatomige Ionen zu überführen verrechnet mit der Standardbildungsenthalpie des Salzes von dem die Gitterenergie berechnet werden soll. Hierfür kann man einen Kreisprozess aufzeichnen, um den Energien, über die U bestimmt werden kann, ein Vorzeichen zuzuordnen. Für den in Abbildung 17 gezeigten Kreisprozess lässt sich U dann wie folgt bestimmen:

$$U = X = 2n \sum_i^w E_{EA(i)}(B) - m \sum_i^v E_{IE(i)}(A) - n\Delta_{\text{dis}}H(B) - m\Delta_{\text{sub}}H(A) + \Delta_f H(A_x B_y) \quad (13)$$

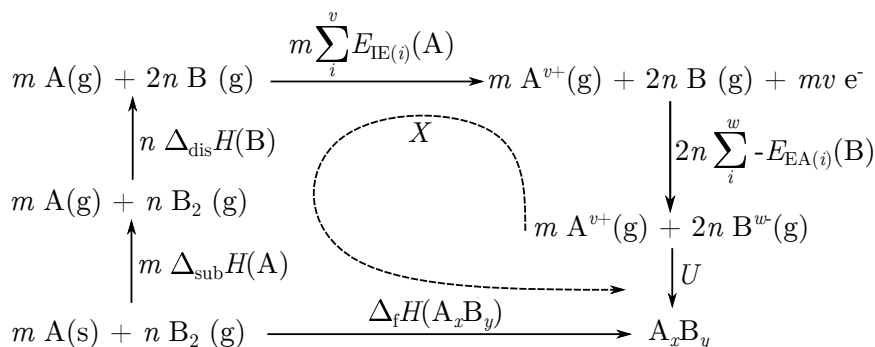


Abbildung 17: Allgemeiner Born-Haber-Kreisprozess für die Reaktion eines Gases mit einem Feststoff zu einem Salz. Die Grösse X ist eine Hilfsgrösse, die verdeutlicht mit welchem Vorzeichen die verschiedenen Energien eingehen.

Aufgaben zu 6.4

- Bestimmen Sie den Coulomb-Anteil der Gitterenergie E_C für ein Mol NaCl.
- Bestimmen Sie die Gitterenergie für ein Mol NaCl via Born-Haber-Kreisprozess.
- Erklären Sie die Differenz.

Nützliche Werte und Konstanten [2, 8]:

Avogadro-Konstante	$N_A = 6.022\,14 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Madelung-Konstante	$A = 1.748$
Elektrische Feldkonstante	$\epsilon_0 = 8.854\,18 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$
Elementarladung	$e = 1.602\,17 \times 10^{-19} \text{ C}$
Gleichgewichtsabstand	$d_0 = 2.8201 \text{ \AA}$
1. Ionisierungsenergie Na	$E_{\text{IE}(1),\text{Na}} = 5.139\,08 \text{ eV}$
2. Ionisierungsenergie Na	$E_{\text{IE}(2),\text{Na}} = 47.2864 \text{ eV}$
1. Ionisierungsenergie Cl	$E_{\text{IE}(1),\text{Cl}} = 12.967\,64 \text{ eV}$
2. Ionisierungsenergie Cl	$E_{\text{IE}(2),\text{Cl}} = 23.814 \text{ eV}$
Elektronenaffinität Na	$E_{\text{EA},\text{Na}} = 0.547\,926 \text{ eV}$
Elektronenaffinität Cl	$E_{\text{EA},\text{Cl}} = 3.612\,72 \text{ eV}$
Dissoziationsenthalpie Cl_2	$\Delta_{\text{dis}}H(\text{Cl}_2) = 242 \text{ kJ mol}^{-1}$
Sublimationsenthalpie Na	$\Delta_{\text{sub}}H(\text{Na}) = 109 \text{ kJ mol}^{-1}$
Standardbildungsenthalpie NaCl	$\Delta_f H(\text{NaCl}) = -410.9 \text{ kJ mol}^{-1}$

7 Polymere und Elektronenmangelverbindungen

Elektronenmangelverbindungen sind Verbindungen von Elementen der Gruppe 2 und 13, vor allem Be, B und Al. Diese Verbindungen mit 2-Elektronen-3-Zentren-Bindungen mit Wasserstoff und mit Dativen Bindungen mit anderen Elementen.

7.1 Borane

Noch nie in einer Prüfung vorgekommen, nur der Vollständigkeit halber.

BH₃, das Monoboran, existiert nie allein, sondern bildet immer ein Dimer, das B₂H₆. In diesem sind die zwei Monomere über zwei 2-e⁻-3-Zentren Bindung verbunden.

Borane bilden aber auch noch komplexere Strukturen. Dies sind Deltaeder mit B₃-Dreiecken, die je nach Ladung, geschlossen oder offen, und mit Wasserstoffen substituiert sind. Man kann sie nach ihrer Ladung charakterisieren. Bei Deltaedern, denen eine Ecke fehlt, ist der Rand der Öffnung mit Wasserstoffen in 2-e⁻-3-Zentren substituiert. Jede Struktur hat *n*-Terminale H-Bindungen und somit kann über die Anzahl an Gerüstelektronenpaaren auf die Struktur geschlossen werden.

Name	Formel	Bemerkung	Anzahl Gerüstelektronenpaare
<i>closo</i> -Borane	(B _n H _n) ²⁻	Geschlossene n-eckige Deltaeder, hochsymmetrisch.	<i>n</i> + 1
<i>nido</i> -Borane	B _n H _{n+4}	(<i>n</i> + 1)-eckige Deltaeder denen eine Ecke fehlt.	<i>n</i> + 2
<i>arachno</i> -Borane	B _n H _{n+6}	(<i>n</i> + 2)-eckige Deltaeder denen zwei Ecken fehlen.	<i>n</i> + 3
<i>hypho</i> -Borane	B _n H _{n+8}	(<i>n</i> + 3)-eckige Deltaeder denen drei Ecken fehlen.	<i>n</i> + 1

Tabelle 4: Borane mit ihren Eigenschaften

Aufgaben zu 7.1

- Zeichnen Sie die Struktur von B₅H₉ und bestimmen Sie die Anzahl Gerüstelektronenpaare und terminaler H-Bindungen. Zu welcher Klasse von Boranen gehört B₅H₉?
- Zeichnen Sie das (geometrisch) zu B₅H₉ gehörige *closo*-Boran.

7.2 Silikate und Wasserglas-Verbindungen

Da Silicium keine Doppelbindungen mit Sauerstoff bildet, formen Verbindungen der Formel H_lSi_mO_n Dimere, Trimere, Polymere und Ringstrukturen. Viele Aufgaben hierzu können durch einfaches ausprobieren gelöst werden, oder wenn man mit den Valenzen die Struktur aufbauen kann.

Silicium muss immer vierfach-koordiniert sein, Sauerstoff immer zweifach und Peroxide sollten möglichst vermieden werden. In fast allen Fällen gibt es keine Si-H-Bindung bei diesen Verbindungen.

Fehlt ein Bindungspartner kann man es über einen Ringschluss lösen, fehlen mehrere Bindungspartner muss man ein Polymer bilden.

Aufgaben zu 7.1

Geben Sie einen chemisch sinnvollen Strukturvorschlag sowie die Ladung für die folgenden Summenformeln, ganzzahlige Vielfache der Summenformeln oder Polymere mit dieser Monomereinheit an.

- a) $\text{H}_6\text{Si}_3\text{O}_9$
- b) SiO_2
- c) SiO_3
- d) $\text{SiO}_{3.5}$

8 ACAC I in ACAC II

8.1 Elektrochemie

Auch in ACAC II, insbesondere bei der Elektrolyse von Salzen und bei Interhalogenverbindungen, kommt ein wenig Elektrochemie vor. Hierzu gilt:

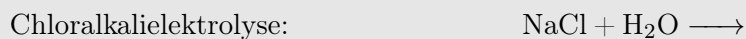
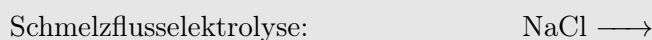
$$\begin{aligned}\Delta_r G &= -RT \ln K = -nFE^0 \\ \Leftrightarrow K &= \exp \frac{nFE^0}{RT} \\ \Leftrightarrow E^0 &= \frac{RT}{nF} \ln K\end{aligned}\quad (14)$$

Hieraus geht hervor, dass für eine spontane Reaktion mit $\Delta_r G < 0$ das Potential der Reaktion $E^0 > 0$ sein muss. E^0 berechnet sich als:

$$E^0 = E^0(\text{Reduktion}) + E^0(\text{Oxidation}) = E_{\text{red}}^0(\text{Reduktion}) - E_{\text{red}}^0(\text{Oxidation}) \quad (15)$$

Aufgaben zu 8.1

- a) Formulieren Sie für folgende Redox-Reaktionen die Gesamtreaktion sowie Halbzellen Reaktionen. Bezeichnen Sie auch die Pole sowie Anode und Kathode.

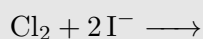
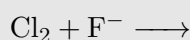


- b) Teil Prüfungsaufgabe Winter 2014

Halogenide können mit Halogenen Redoxreaktionen eingehen. Geben Sie für folgende Reaktionen an, ob sie in wässriger Lösung bei 25 °C spontan oder nicht spontan sind.

Formulieren Sie für die spontanen Reaktionen korrekte Reaktionsgleichungen.

$$E_{\text{red}}^0(\text{F}_2 / \text{F}^-) = 2.87 \text{ V}; E_{\text{red}}^0(\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V}; E_{\text{red}}^0(\text{Br}_2 / \text{Br}^-) = 1.09 \text{ V}; E_{\text{red}}^0(\text{I}_2 / \text{I}^-) = 0.54 \text{ V}$$



8.2 Säure-Base-Reaktionen

Manchmal müsst ihr in ACAC II Säure-Base-Reaktionen betrachten und werdet nach pK_a -Werten von bestimmten Lösungen gefragt. Da hier die pK_a -Werte eigentlich immer weit genug auseinander liegen, kann, wenn nach der Stelle der maximalen Konzentration einer Spezies gefragt wird, der Mittelpunkt zwischen den pK_a -Werten betrachtet werden.

Falls ihr die Stelle bestimmen sollt an der die gleiche Konzentrationen von Säure HA und konjugierter Base A^- vorliegen, verwendet die Henderson-Hasselbalch-Gleichung:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (16)$$

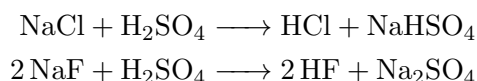
mit $[A^-] = [HA] \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a$

9 Lösungsansätze für unbekannte Reaktionen

Die meisten Reaktionen in ACAC II kann man nach diesem Schema lösen. Viele sollte man zwar auswendig können, wenn dies nicht der Fall ist, können diese Ansätze helfen:

1. Säure-Base Überlegungen

Die pK_a -Werte der häufigsten Verbindungen solltet ihr kennen. Anhand derer könnt ihr analysieren, ob, und wenn ja, wie, hier Säure-Base Reaktionen ablaufen könnten. Dazu ein Paar Beispiele:

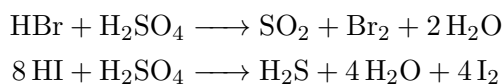


Der entscheidende Unterschied zwischen diesen Reaktionen ist der pK_a der Halogen-Wasserstoffsäuren im Vergleich zu Schwefelsäure. Letztere kann sowohl Cl^- als auch F^- protonieren, HSO_4^- hingegen kann mit einem pK_a von ca. 2, Cl^- nicht mehr protonieren, da HCl einen pK_a von ca. -6 hat.

Die hierbei entscheidende Frage ist: **Welcher Reaktionspartner, kann welchen anderen Reaktionspartner wie weit protonieren oder deprotonieren?**

2. Oxidations-Überlegungen

Aus euren Begegnungen mit ihren Verbindungen solltet ihr ein Gefühl haben welche Oxidationsstufen der Elemente Redox-Stabil sind. Hiermit könnt ihr dann analog zu Säure-Base-Überlegungen die Reaktionen analysieren:

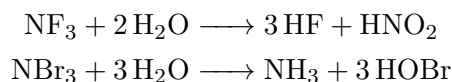


Hierbei ist das der Entscheidende Unterschied in der Oxidationsstabilität der Halogenid-Ionen gegenüber S^{IV} . Br^- kann von S^{IV} nicht oxidiert werden, I^- hingegen schon, daher unterscheiden sich die Reaktionen signifikant.

Beachtet bitte immer, dass Redox-Reaktionen immer ausgeglichen sein müssen und Ladungserhaltung gilt. Auch deshalb werden SO_2 und P_4O_6 selten zu H_2SO_4 und H_3PO_4 .

3. Metathese-Überlegungen

Wenn Ihr zum Schluss gekommen seid, dass die beiden ersteren Ansätze kein schlüssiges Ergebnis liefern, solltet Ihr überlegen, ob ihr neue Verbindungen bilden könnt in denen die Oxidationszahlen gleich bleiben.



Wenn man diese Reaktion betrachtet sollte man sehen, dass hier keine Redox-Reaktion ablaufen. N^{III} ist kein genügend starkes Oxidationsmittel um Sauerstoff zu oxidieren, ebenso wenig ist Br^{I} . Die Metathese-Reaktionen, bei denen die Oxidationszustände erhalten bleiben, machen jedoch Sinn. Der entscheidende Unterschied ist die Polarisierung der N–X-Bindung.

4. Lläuft überhaupt eine Reaktion ab?

Manche Verbindungen sind derart stabil, sodass keinerlei Reaktion abläuft.

5. Wie könnte ich diese Reaktion so aufstellen, dass eine bekannte stabile Verbindung entsteht?

Die letzte Überlegung die ihr anstellen könnt ist nur in geringen Teilen chemisch. Bekannte Verbindungen sind meist bekannt, da sie häufig, auch in der echten Welt (*lies: nicht in der Forschung*) vorkommen. Sie kommen unter anderem häufig vor, da sie meist stabil sind. Das heisst wenn Ihr die Möglichkeit habt, sinnvoll bekannte Verbindungen wie NaCl , SiO_2 , H_2O , CO_2 herzustellen, da ihr auch nicht unter speziellen Bedingungen seid. So ist dies häufig die richtige Lösung.

Zusätzlich gibt es zu Reaktionen noch folgendes zu sagen:

- Si-F-Bindungen sind extrem stabil und sollten wenn möglich gebildet werden.
- SiO_2 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaSO_4 und MgSO_4 sind hoch stabil und werden gerne gebildet.
- Das entstehen von Gasen in Flüssig- oder Festkörperreaktionen ist eine starke Triebkraft, die die Reaktion begünstigt.

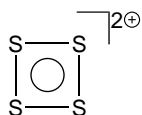
Anhang

A Literaturverzeichnis

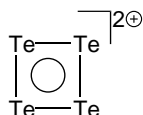
- (1) Uhlig, W.; Grützmacher, H., *Chemie der Hauptgruppenelemente*; Eidgenössische Technische Hochschule Zürich: 2017.
- (2) Hollenstein, U.; Sommariva, M.; Merkt, F., *Allgemeine Chemie (Teil physikalische Chemie)*; Eidgenössische Technische Hochschule Zürich: 2007, S. 132–133.
- (3) McNaught, A. D., *Compendium of Chemical Terminology*; Blackwell Science Oxford: 1997; Bd. 1669, S. 1128.
- (4) Pfennig, B. W., *Principles of Inorganic Chemistry*; John Wiley & Sons: 2015, S. 278–292.
- (5) Reedijk, J.; Poeppelmeier, K., *Comprehensive Inorganic Chemistry II: From Elements to Applications*; Elsevier Ltd: 2013; Bd. 1; Kap. 7, S. 205–209.
- (6) Chivers, T.; Laitinen, R. S. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*, 1725–1739.
- (7) Haynes, W. M., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 44. Aufl.; CRC press: 2014; Kap. 12, S. 12-12–12-13.
- (8) West, A. R., *Solid State Chemistry and its Applications*; John Wiley & Sons: 2014.

B Anorganische Aromate und andere wichtige Strukturen

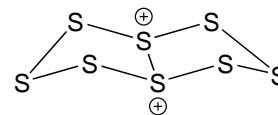
Dies ist eine Reihe von Strukturen, die man kennen sollte, die sich mit VSEPR vielleicht nicht direkt ergeben.



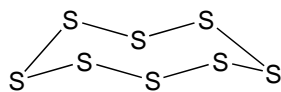
(a) S_4^{2+} (Aromat)



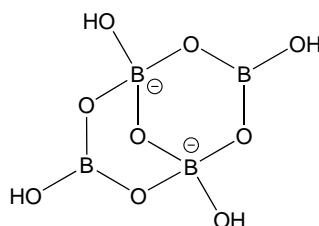
(b) Te_4^{2+} (Aromat)



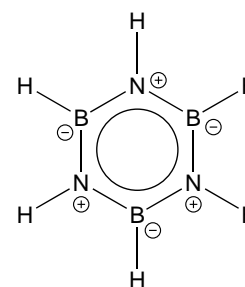
(c) S_8^{2+}



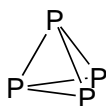
(d) S_8 (elementarer Schwefel)



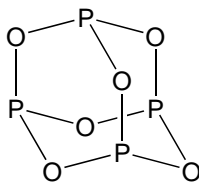
(e) $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ (Borax-Anion)



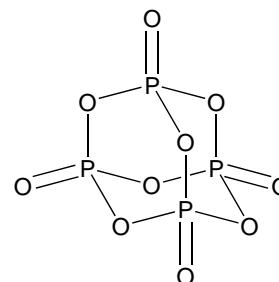
(f) $H_6B_3N_3$ (Aromat, isoelektronisch zu Benzen)



(g) P_4



(h) P_4O_6 (mit H_2O zu H_3PO_3)

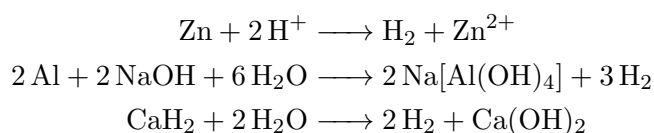


(i) P_4O_{10} (mit H_2O zu H_3PO_4)

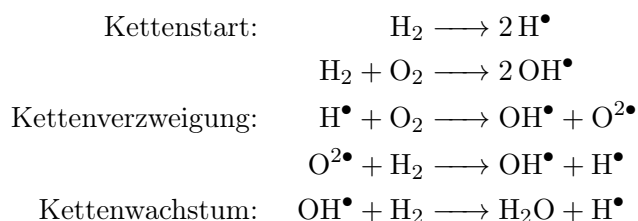
C Alle wichtigen Reaktionen

Diese Sammlung hat keine Gewähr der Vollständigkeit und hat keine Versicherung, dass keine neuen Reaktionen an der Prüfung vorkommen. Zusammengestellt von Andreas Gimpel und Konstantin Zouboulis.

Wasserstoff

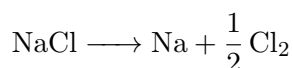


Knallgas-Reaktion

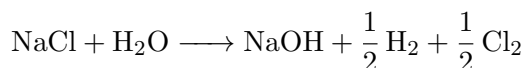


C.1 Gruppe 1 und 2

Schmelzflusselektrolyse



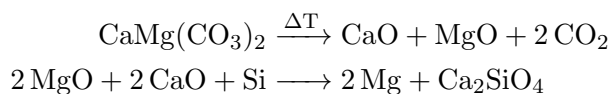
Chloralkalielektrolyse



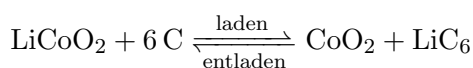
Aluminothermisches Verfahren



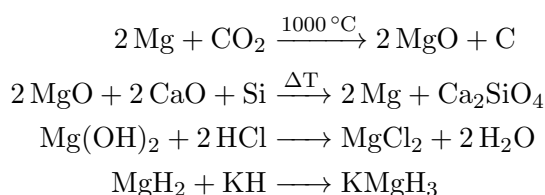
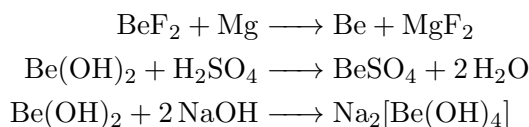
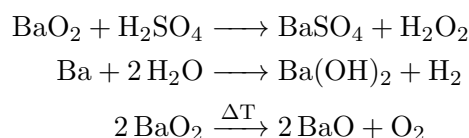
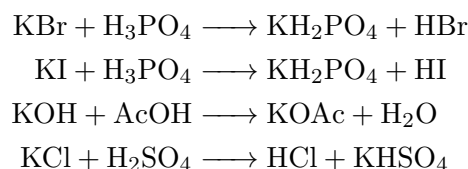
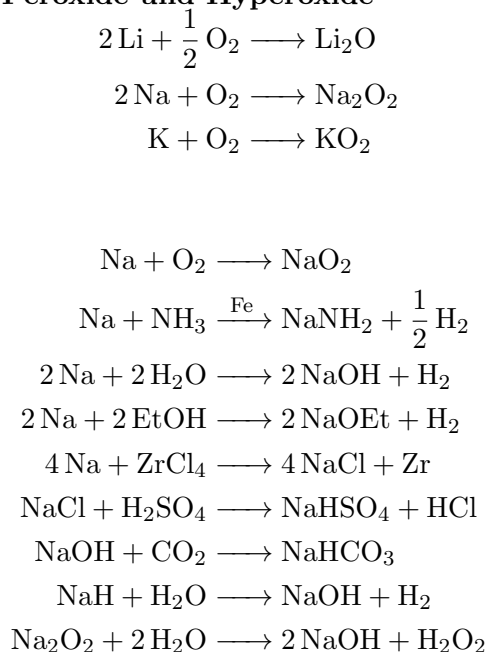
Silikothermisches Verfahren

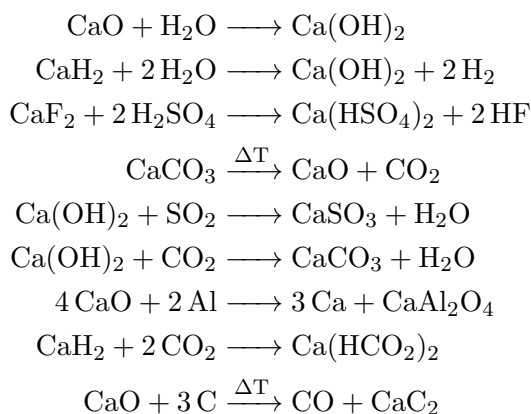
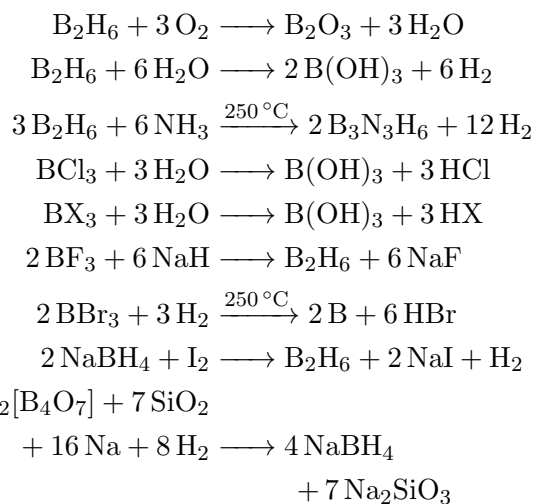
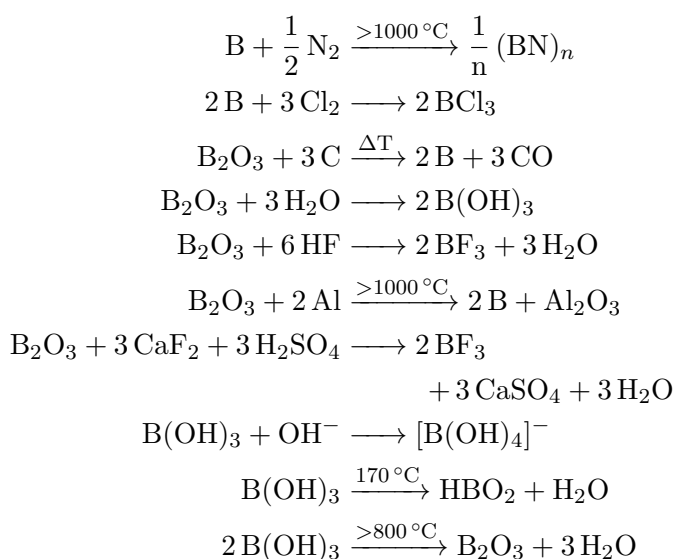
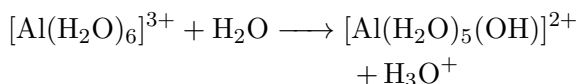
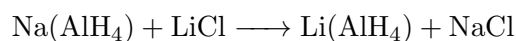
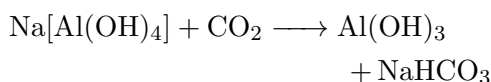
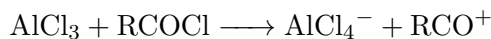
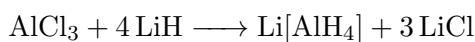
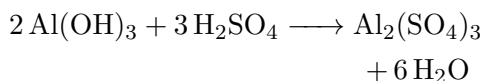
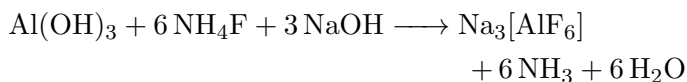
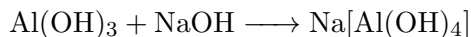
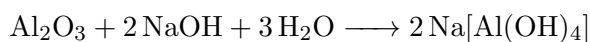
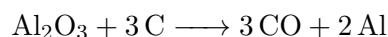
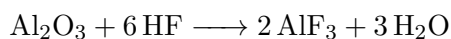
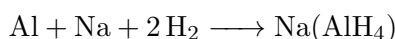
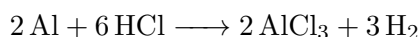
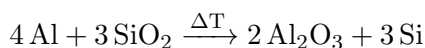
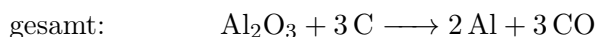
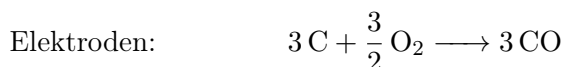
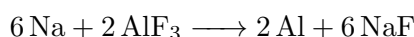
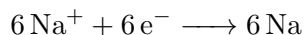
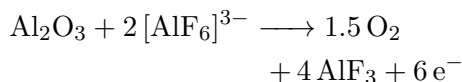
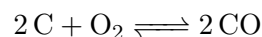
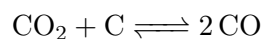
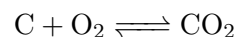
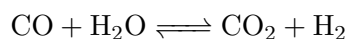
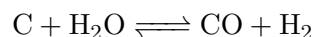


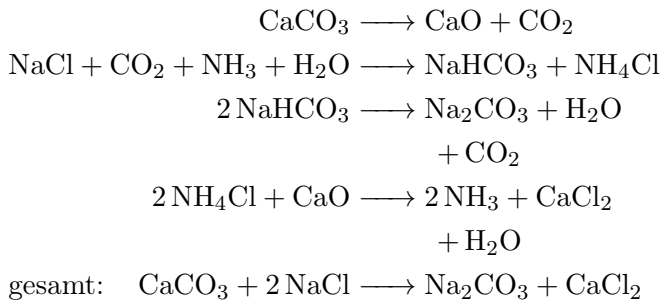
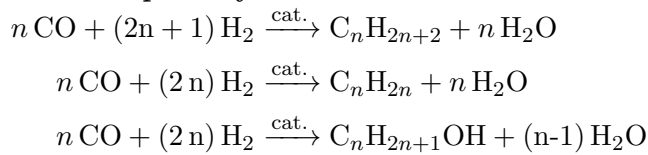
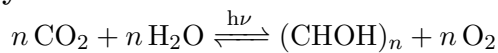
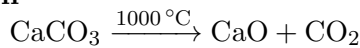
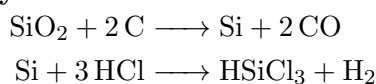
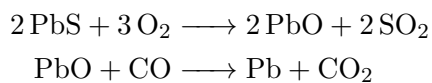
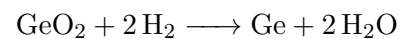
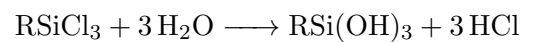
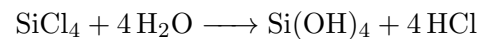
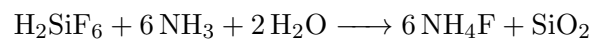
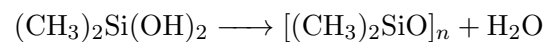
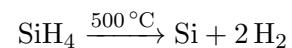
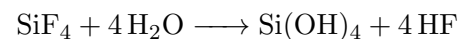
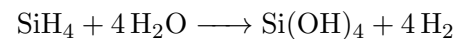
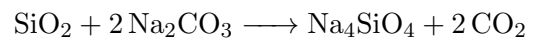
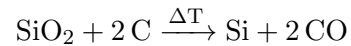
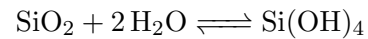
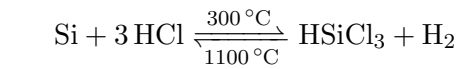
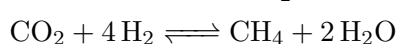
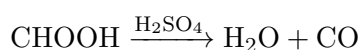
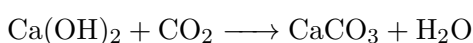
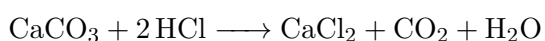
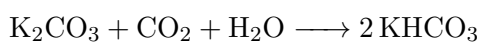
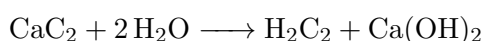
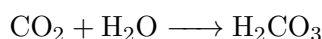
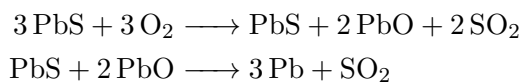
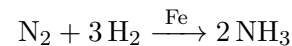
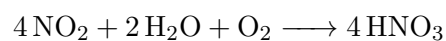
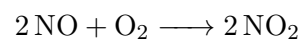
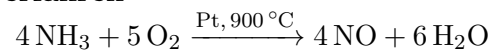
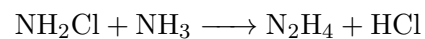
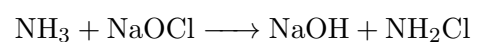
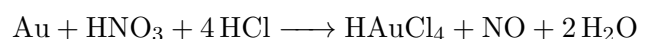
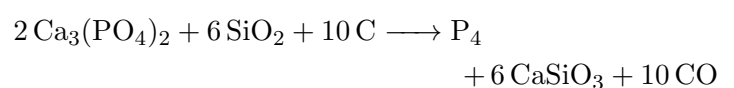
Lithium-Ionen-Akku

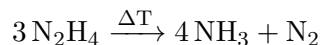
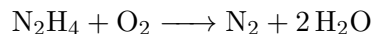
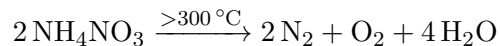
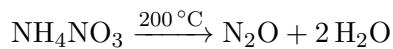
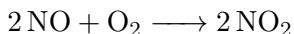
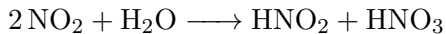
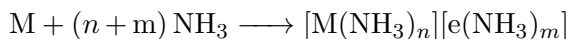
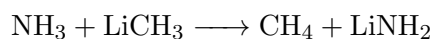
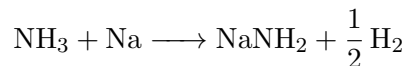
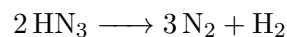
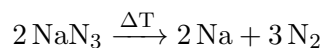
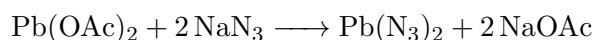
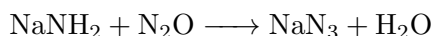
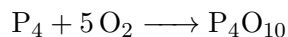
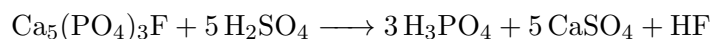
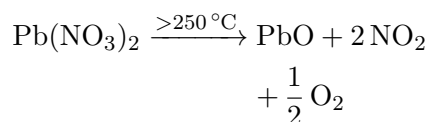
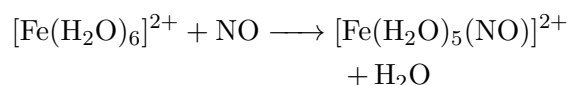
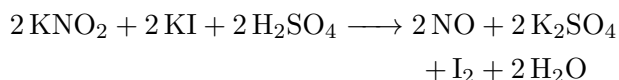
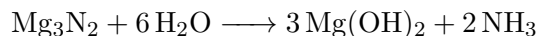
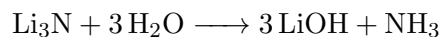
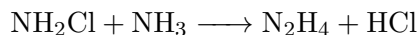
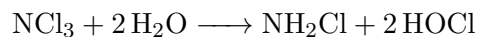
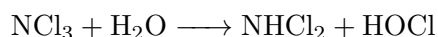
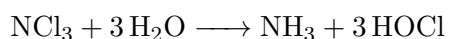
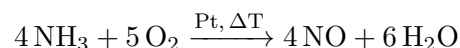
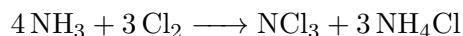
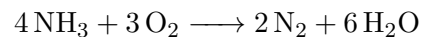
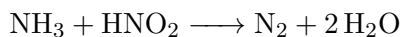
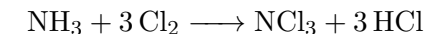
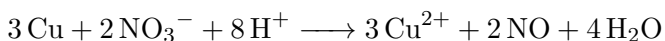
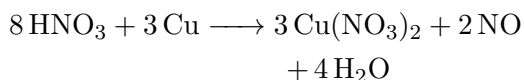
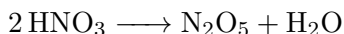
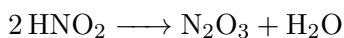
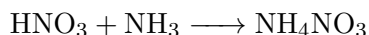
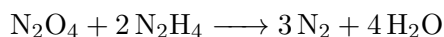
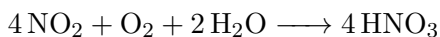
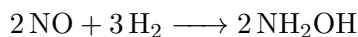
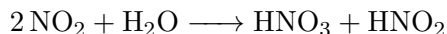
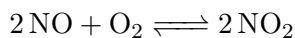
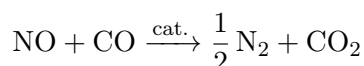
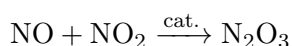
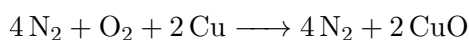
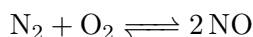
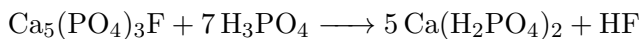
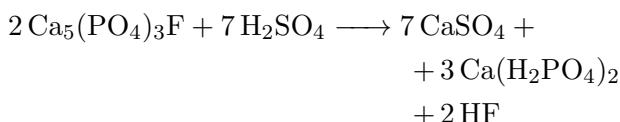


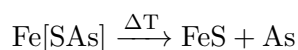
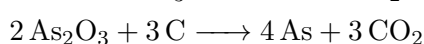
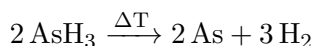
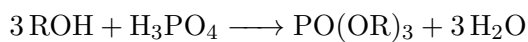
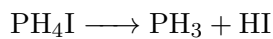
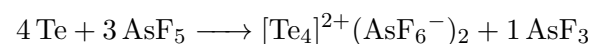
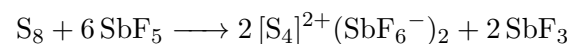
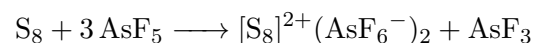
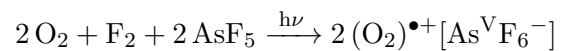
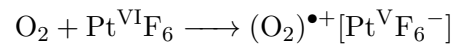
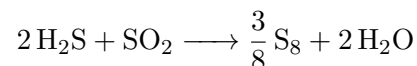
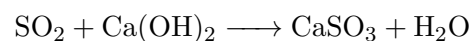
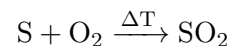
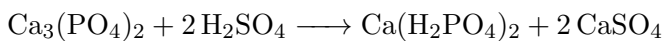
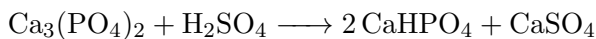
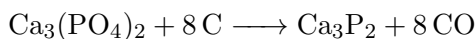
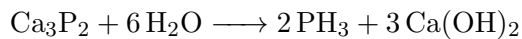
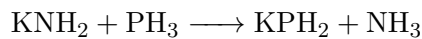
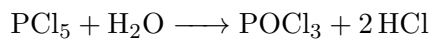
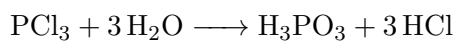
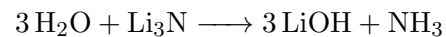
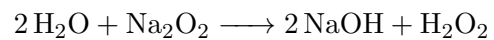
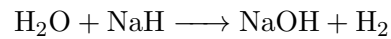
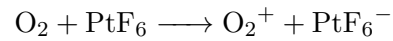
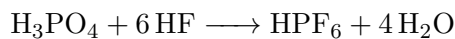
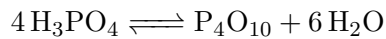
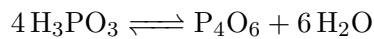
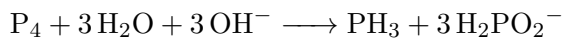
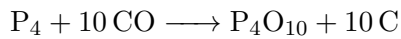
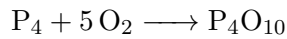
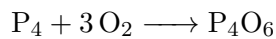
Oxide, Peroxide und Hyperoxide



**Gruppe 13****Schmelzflusselektrolyse von Aluminium****Gruppe 14****Boudouard-Gleichgewicht****Wassergassynthese**

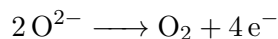
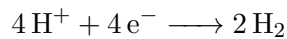
Solvay-Verfahren**Fischer-Tropsch-Synthese****Photosynthese****Kalkbrennen****Wasserdampf über glühendem Koks (Syngas)****Silicoformsynthese****Röstreduktionsverfahren****Röstreaktionsverfahren****Gruppe 15****Haber-Bosch-Verfahren****Ostwald-Verfahren****Raschig-Synthese****Königswasser****Nitriersäure****Elektrothermisches Verfahren der Phosphorsynthese**

Disproportionierung von Salpetriger Säure**Solvatisierte Elektronen****Ofenprozess****Nassprozess****Superphosphat-Synthese**

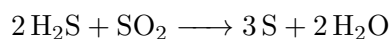
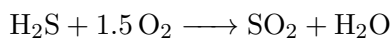


Gruppe 16

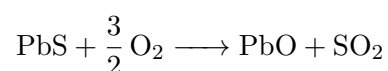
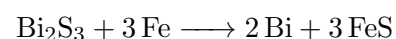
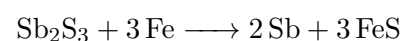
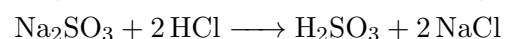
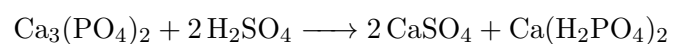
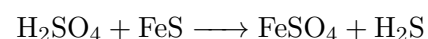
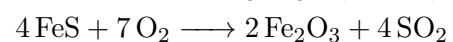
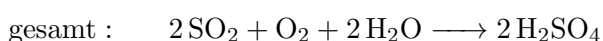
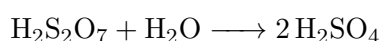
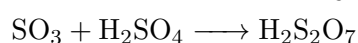
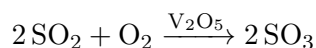
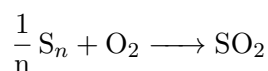
Elektrolyse von Wasser

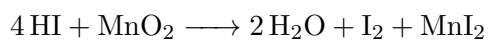
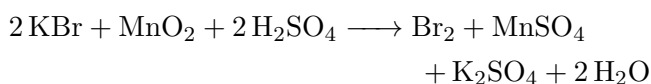
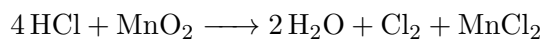
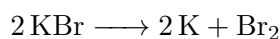
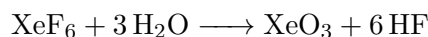
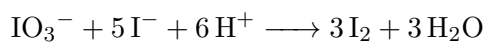
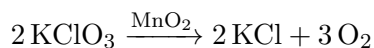
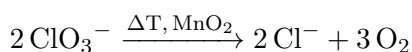
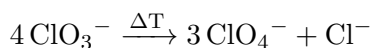
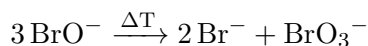
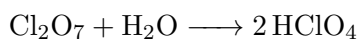
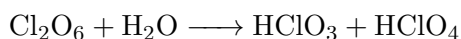
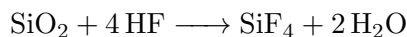
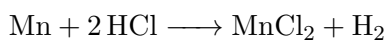
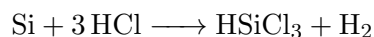
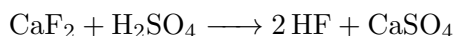
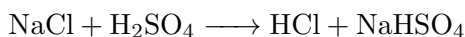
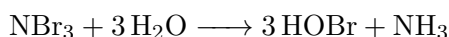
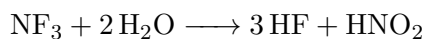
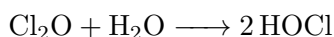
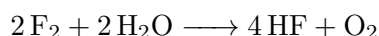
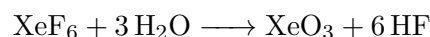
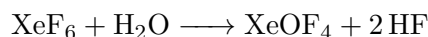
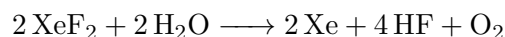
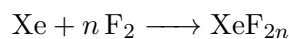
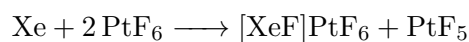
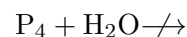
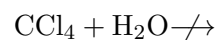


Claus-Prozess



Kontaktverfahren



Gruppe 17**Gruppe 18****Grütmachers Fallen**

ACAC II PVK Lösungen

Markus Böcker
boeckerm@student.ethz.ch

Juni 2018
Version 1.3

1 Definitionen und Kennzahlen

1.2 Quantenzahlen

Wie viele Elektronen können jeweils gemeinsam die folgenden Quantenzahlen haben?

a) $n = 3$

18 Elektronen. 2 $3s$ -Elektronen, 6 $3p$ -Elektronen und 10 $3d$ -Elektronen

b) $n = 1, l = 1$

0 Elektronen. $l \leq n - 1$

c) $n = 3, l = 2, m = -2, s = \frac{1}{2}$

1 Elektron. Genau definiertes $3d$ -Elektron

d) $n \leq 2$

10 Elektronen. Jeweils 2 $1s$ - und $2s$ -Elektronen und 6 $2p$ -Elektronen

1.3 Elektronenkonfigurationen

Was ist die Elektronenkonfiguration der folgenden Atome und Ionen?

a) Cu und Cu^{2+}

Cu: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10} = [\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$. Cu kann die energetisch günstigste d^{10} -Konfiguration erreichen.

Cu^{2+} : $[\text{Ar}] 3d^9$. Übergangsmetallionen haben alle Elektronen in der d -Schale.

b) S^{2-}

S^{2-} : $[\text{Ne}] 3s^2 3p^6 = [\text{Ar}]$.

c) Sn und Pb

Sn: $[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^2$.

Pb: $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$.

2 Trends im Periodensystem

2.1 Trends und Ausnahmen

Deuten Sie mit $<$ und $>$ wie sich diese Elemente in hinsichtlich der Eigenschaft unterscheiden.

- | | | | | | | | |
|-------------------------------|-----------------|-----|------------------|-------------------------------|----|-----|----|
| a) 2. Ionisierungsenergie | Li | $>$ | Be | k) Hydridcharakter HX | O | $>$ | F |
| b) Säurestärke HXO_n | Cl | $>$ | I | l) Elektronegativität | K | $<$ | Mg |
| c) Atomradius | H | $>$ | He | m) 1. Ionisierungsenergie | Na | $>$ | Cs |
| d) Atomradius | S^{2-} | $>$ | Ca^{2+} | n) Reduktionspotential | Li | $>$ | Be |
| e) Basisität des Oxids | P | $<$ | Sb | o) Reduktionspotential | F | $<$ | Cl |
| f) Metallcharakter | Si | $<$ | Al | p) Säurestärke HXO_n | P | $<$ | S |
| g) Säurestärke HX | C | $<$ | N | q) 1. Ionisierungsenergie | Al | $<$ | Mg |

2.2 Effektive Kernladung nach Slater

Bestimmen Sie die Effektive Kernladung für die folgenden Elektronen in den jeweiligen Atomen.

- a) $3p$ Elektron im Phosphor

$Z_{\text{eff}} = 4.80$. Es gibt, zusätzlich zum untersuchten Elektron, noch zwei $3p$ -Elektronen und zwei $3s$ -Elektronen ($a = 4$). Die volle zweite Schale hat 8 Elektronen ($b = 8$). In der ersten Schale sind 2 Elektronen ($c = 2$). Daraus folgt $S = 4 \cdot 0.35 + 8 \cdot 0.85 + 2 = 10.20$ und $Z_{\text{eff}} = 15 - 10.20 = 4.80$.

- b) $3d$ Elektron in Vanadium

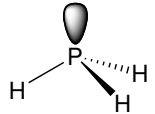
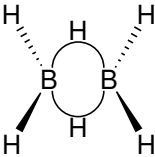

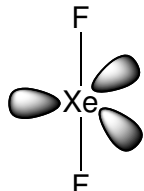
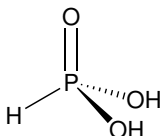
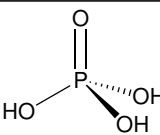
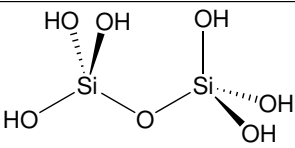
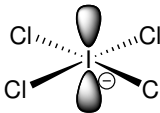
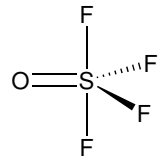
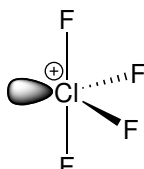
$Z_{\text{eff}} = 10.70$. Die $4s$ -Elektronen haben keinen Effekt. Es gibt noch 10 weitere Elektronen mit $n_a = n_i = 3$ ($a = 10$). Die volle zweite Schale hat 8 Elektronen ($b = 8$). In der ersten Schale sind 2 Elektronen ($c = 2$). Daraus folgt $S = 10 \cdot 0.35 + 8 \cdot 0.85 + 2 = 12.30$ und $Z_{\text{eff}} = 23 - 12.30 = 10.70$.

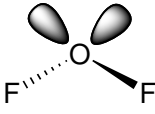
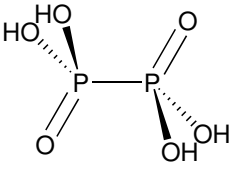
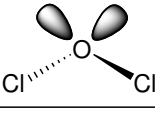
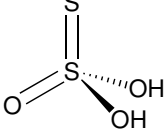
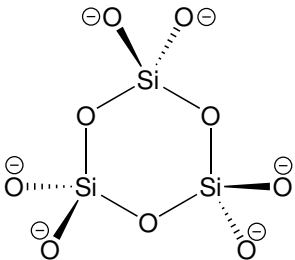
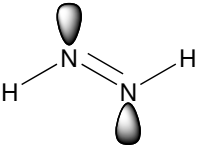
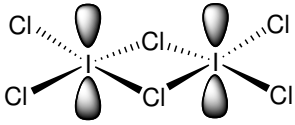
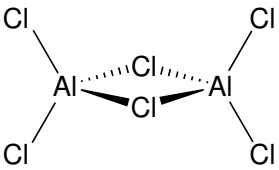
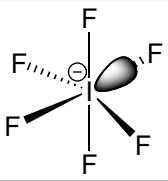
- c) $2s$ Elektron in Xenon

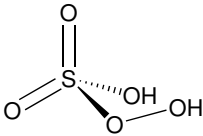
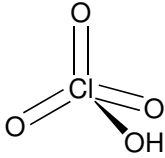
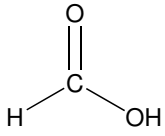
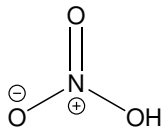
$Z_{\text{eff}} = 49.85$. Es müssen nur Elektronen mit Hauptquantenzahl $n \in \{1, 2\}$ berücksichtigt werden. Dies sind 7 weitere Elektronen mit $n_a = n_i = 2$ ($a=7$) und zwei Elektronen mit $n_b = n_i - 1 = 1$ ($b = 2, c = 0$). Daraus folgt $S = 7 \cdot 0.35 + 2 \cdot 0.85 = 4.15$ und $Z_{\text{eff}} = 54 - 4.15 = 49.85$.

3 VSEPR

	Formel	Valenz	Ox.-Zahl	Molekülstruktur (VSEPR)
a)	SF_4	4	+IV	
b)	SbF_6^-	5	+V	

c)	PH_3	3	-III	
d)	B_2H_6	3	+III	
e)	SCl_2	2	+II	
f)	XeF_2	2	+II	
g)	H_3PO_3	5	+I	
h)	H_3PO_4	5	+III	
i)	$\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$	4	+IV	
j)	C_2H_2	4	-I	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$
k)	ICl_4^-	3	+III	
l)	OSF_4	6	+VI	
m)	ClF_4^+	5	+V	

n)	OF_2	2	+II	
o)	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$	5	+IV	
p)	OCl_2	2	-II	
q)	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	6	+IV	
r)	$\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$	4	+IV	
s)	N_2H_2	3	-I	
t)	I_2Cl_6	3	+III	
u)	Al_2Cl_6	3	+III	
v)	IF_6^-	5	+V	

w)	H_2SO_5	6	+IV	
x)	HClO_4	7	+VII	
y)	H_2CO_2	4	+II	
z)	HNO_3	5	+V	

4 Molekülorbitale

- a) Gib die Bindungsordnung, den Magnetismus und den Spinzustand aller zweiatomigen Moleküle aus der Abbildung an.

Lösung:

	B.O	Magn.	Spinzustand
Li_2	1	diamagn.	singulett
Be_2	0	diamagn.	singulett
B_2	1	paramagn.	triplett
C_2	2	diamagn.	singulett
N_2	3	diamagn.	singulett
O_2	2	paramagn.	triplett
F_2	1	diamagn.	singulett
Ne_2	0	diamagn.	singulett

- b) Gib die Bindungsordnung, den Magnetismus, den Spinzustand sowie HOMO bzw. SOMO von CO , NO^+ , NO , NO^- und CN^- an.

Lösung:

	B.O	Magn.	Spinzustand	HOMO/SOMO
CO	3	diamagn.	singulett	σ_{2p}
NO^+	3	diamagn.	singulett	π_{2p}
NO	2.5	paramagn.	dublett	π_{2p}^*
NO^-	2	paramagn.	triplett	π_{2p}^*
CN^-	3	diamagn.	singulett	σ_{2p}


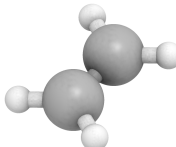
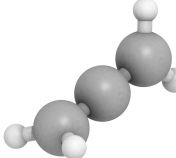
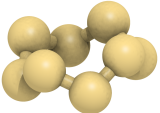
c) Listen Sie alle isoelektronischen Verbindungen aus den vorherigen beiden Teilaufgaben auf.

Lösung:

Alle Verbindungen haben die gleiche Struktur, das heisst es kann einfach nach der Elektronenzahl vorgegangen werden.

Anzahl e ⁻	Verbindungen
14	N ₂ , CO, CN ⁻ , NO ⁺
16	O ₂ , NO ⁻

5 Symmetrie

Formel	Struktur	C_n	σ	S_n	i	
NH ₃		$1 \times C_3$	$3 \times \sigma_v$	-	-	E
C ₂ H ₄		$3 \times C_2$	$3 \times \sigma_h$	$3 \times S_2$	✓	E
C ₃ H ₄		$1 \times C_2$	$2 \times \sigma_v$	S_4	-	E
S ₈		$1 \times C_4$ $5 \times C_2$	$4 \times \sigma_v$	S_8	-	E

6 Packungen und Kristallgitter

6.1 Berechnung der Raumfüllung von Elementarzellen.

- a) Leiten Sie die Raumfüllung der Kubisch-Innenzentrierten Elementarzelle her.

Lösung:

Nach dem Schema vorgehend bestimmen wir zuerst die Verbindung innerhalb der Elementarzelle auf der alle Kugeln sich berühren. Dies ist in diesem Fall die Raumdiagonale, die durch das Berühren der Kugeln eine Länge $d = 4r$ hat.

Nun leiten wir her, wie die Kantenlänge a in Relation zu d bzw. r steht. Dies geht über den dreidimensionalen Pythagoras, mit der Kantenlänge $a = b = c$.

$$\begin{aligned} d^2 &= a^2 + b^2 + c^2 \\ 16r^2 &= 3a^2 \\ \Leftrightarrow a &= \sqrt{\frac{16}{3}r^2} = \frac{4\sqrt{3}}{3}r \end{aligned} \tag{1}$$

Hieraus kann nun das Verhältnis des Volumens der Kugeln V_K und der Zelle V_Z berechnet werden. Berücksichtigt werden muss, dass der Inhalt der Kubisch-Innenzentrierten-Elementarzelle zwei Kugeln sind.

$$\begin{aligned} \frac{V_K}{V_Z} &= \frac{2 \left(\frac{4}{3}\pi r^3 \right)}{a^3} = \frac{\frac{8}{3}\pi r^3}{\left(\frac{4\sqrt{3}}{3}r \right)^3} \\ \frac{V_K}{V_Z} &= \frac{\frac{8}{3}\pi}{\left(\frac{4\sqrt{3}}{3} \right)^3} \approx 68.02\% \end{aligned} \tag{2}$$

- b) *Herausfordernd (und wahrscheinlich über Prüfungsniveau):*

Bestimmen Sie die Raumfüllung der Diamant-Elementarzelle.

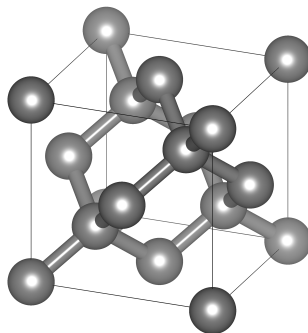


Abbildung 1: Diamant Elementarzelle

Lösung:

Die Diamant-Elementarzelle besteht aus einem kubisch flächenzentrierten Gitter (*fcc*) in dem die Hälfte der Tetraederlücken besetzt sind.

Um die Packungsdichte P einer kubischen Elementarzelle zu berechnen, wird die Kantenlänge a berechnet damit das Volumen der Zelle V_{Zelle} bestimmt werden kann. Hierzu sucht man zuallererst die kürzeste Verbindung zwischen zwei Atomen.

In der Diamant-Elementarzelle ist das *fcc*-Gitter gestreckt und die Kugeln liegen an der Flächendiagonale nicht aneinander an. Da Atome für diese Berechnung als harte Kugeln mit Radius r angesehen werden, ist

benötigt man jedoch die Verbindung an der sich die Kugeln berühren. In der Diamant-Elementarzelle ist der kürzeste Abstand innerhalb der tetraedrischen Koordinationssphäre der Kohlenstoffatome. Daraus wissen wir, dass die Kugeln, die auf und oberhalb der Flächendiagonale liegen jene sind die sich berühren.

Da diese Verbindung jedoch eben nicht in der Fläche liegt, muss zuallererst die Flächendiagonale l berechnet werden. Diese kann als Projektion von 4 C-C-Bindungen auf die Fläche angesehen werden. Eine Bindung ist hierbei $2r$ lang. Der Winkel zwischen diesen Bindungen ist der Tetraederwinkel $\theta \approx 109.5^\circ$. Die Projektionsstrecke $\frac{l}{4}$ lässt sich nun über den halben Winkel berechnen.

$$\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{\frac{l}{4}}{2r} \Leftrightarrow l = 8r \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (3)$$

Hieraus kann über den Satz des Pythagoras nun die Seitenlänge berechnet werden.

$$l^2 = 2a^2 \Leftrightarrow a = \frac{8}{\sqrt{2}}r \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (4)$$

Die Packungsdichte P berechnet sich als

$$P = \frac{V_{\text{Kugeln}}}{V_{\text{Zelle}}} \quad (5)$$

wobei für das Volumen der Kugeln V_{Kugeln} noch der Inhalt der Zelle benötigt wird. Das *fcc*-Gitter hat einen Inhalt von vier Kugeln. Dies sind acht Kugeln die sich an den Ecken mit acht anderen Elementarzellen geteilt werden und sechs Halbkugeln die auf den Seiten liegen. Zusätzlich sind vier Tetraederlücken gefüllt. Daher enthält die Diamant-Elementarzelle acht Kugeln und das Volumen berechnet sich als

$$V_{\text{Kugeln}} = 8 \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (6)$$

Kombiniert man nun die Gleichungen 3 und 6 in Gleichung 5 lässt sich P berechnen.

$$P = \frac{8 \frac{4}{3} \pi r^3}{\left(\frac{8}{\sqrt{2}}r \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)\right)^3} = \frac{\sqrt{2}\pi}{24 \sin^3\left(\frac{\theta}{2}\right)} \approx 34.01\% \quad (7)$$

Dies zeigt deutlich die Streckung der Elementarzelle in der Diamant-Struktur, die keine dichteste Packung ist.

6.2 Kristallgitter:

Bestimmen Sie die bevorzugte Kristallstruktur der folgenden Verbindungen und geben Sie die Koordinationszahl beider Ionen im Kristallgitter an.

- | | |
|---------|----------------------|
| a) CsI | g) MgO |
| b) NiO | h) CeO ₂ |
| c) KI | i) CoF ₂ |
| d) GaAs | j) Na ₂ O |
| e) TlCl | k) BaF ₂ |
| f) CuBr | l) CrO ₂ |

Lösung:

Zuallererst teilen wir die Strukturen danach ein, ob sie eher ionisch oder eher kovalent sind.

eher ionisch	eher kovalent
CsI, NiO, KI, TlCl, MgO, CeO ₂ , CoF ₂ , BaF ₂ CrO ₂	GaAs, CuBr

Nun können wir mit den Radienverhältnissen argumentieren welche Kristallstruktur gebildet wird:

a) **CsI:**

$$\frac{r_{\text{Cs}}}{r_{\text{I}}} = 0.79, \text{ ionische Struktur: CsCl-Struktur}$$

$$\text{K.Z.}(\text{Cs}) = 8, \text{ K.Z.}(\text{I}) = 8$$

b) **NiO:**

$$\frac{r_{\text{Ni}}}{r_{\text{O}}} = 0.49, \text{ ionische Struktur: NaCl-Struktur}$$

$$\text{K.Z.}(\text{Ni}) = 6, \text{ K.Z.}(\text{O}) = 6$$

c) **KI:**

$$\frac{r_{\text{K}}}{r_{\text{I}}} = 0.63, \text{ ionische Struktur: NaCl-Struktur}$$

$$\text{K.Z.}(\text{K}) = 6, \text{ K.Z.}(\text{I}) = 6$$

d) **GaAs:**

Kovalente AB-Struktur: ZnS-Struktur

$$\text{K.Z.}(\text{Ga}) = 4, \text{ K.Z.}(\text{As}) = 4$$

e) **TlCl:**

$$\frac{r_{\text{Tl}}}{r_{\text{Cl}}} = 0.88, \text{ ionische Struktur: CsCl-Struktur}$$

$$\text{K.Z.}(\text{Tl}) = 8, \text{ K.Z.}(\text{Cl}) = 8$$

f) **CuBr:**

Eher kovalente AB-Struktur ($\Delta\text{EN} \approx 1$): ZnS-Struktur

$$\text{K.Z.}(\text{Cu}) = 4, \text{ K.Z.}(\text{Br}) = 4$$

g) **MgO:**

$$\frac{r_{\text{Mg}}}{r_{\text{O}}} = 0.51, \text{ ionische Struktur: NaCl-Struktur}$$

$$\text{K.Z.}(\text{Mg}) = 6, \text{ K.Z.}(\text{O}) = 6$$

h) **CeO₂:**

$$\frac{r_{\text{Ce}}}{r_{\text{O}}} = 0.69, \text{ sehr ionische Struktur } (\Delta\text{EN} \approx 2.3): \text{CaF}_2\text{-Struktur}$$

$$\text{K.Z.}(\text{Ce}) = 8, \text{ K.Z.}(\text{O}) = 4$$

i) **CoF₂:**

$$\frac{r_{\text{Co}}}{r_{\text{F}}} = 0.46, \text{ sehr ionische Struktur } (\Delta\text{EN} \approx 2.1): \text{TiO}_2\text{-Struktur}$$

$$\text{K.Z.}(\text{Co}) = 6, \text{ K.Z.}(\text{F}) = 4$$

j) **Na₂O:**AB₂-Struktur: *Antifluorit*-Struktur

$$\text{K.Z.}(\text{Na}) = 4, \text{ K.Z.}(\text{O}) = 8$$

k) **BaF₂:**

$$\frac{r_{\text{Ba}}}{r_{\text{F}}} = 1.06, \text{ sehr ionische Struktur } (\Delta\text{EN} \approx 3): \text{CaF}_2\text{-Struktur}$$

$$\text{K.Z.}(\text{Ba}) = 8, \text{ K.Z.}(\text{F}) = 4$$

l) **CrO₂:**

$$\frac{r_{\text{Cr}}}{r_{\text{O}}} = 0.39, \text{ ionische Struktur: TiO}_2\text{-Struktur}$$

$$\text{K.Z.}(\text{Cr}) = 6, \text{ K.Z.}(\text{O}) = 3$$

6.3 Gitterenergie

a) Bestimmen Sie den Coulomb-Anteil der Gitterenergie E_C für ein Mol NaCl**Lösung:**

Avogadro-Konstante	N_A	=	$6.022\,14 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Madelung-Konstante	A	=	1.748
Elektrische Feldkonstante	ϵ_0	=	$8.854\,18 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$
Elementarladung	e	=	$1.602\,17 \times 10^{-19} \text{ C}$
Gleichgewichtsabstand	d_0	=	$2.8201 \times 10^{-10} \text{ m}$

$$E_C = -A N_A \frac{|Z^+ Z^-| e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0} = -861\,165.7 \text{ J mol}^{-1}$$

b) Bestimmen Sie die Gitterenergie für ein Mol NaCl via Born-Haber-Kreisprozess

Lösung

Werte die wir tatsächlich brauchen:

1. Ionisierungsenergie Na	$E_{\text{IE}(1),\text{Na}}$	=	$495\,843.7 \text{ J mol}^{-1}$
Elektronenaffinität Cl	$E_{\text{EA},\text{Cl}}$	=	$348\,573 \text{ J mol}^{-1}$
Dissoziationsenthalpie Cl ₂	$\Delta_{\text{dis}}H(\text{Cl}_2)$	=	$242\,000 \text{ J mol}^{-1}$
Sublimationsenthalpie Na	$\Delta_{\text{sub}}H(\text{Na})$	=	$109\,000 \text{ J mol}^{-1}$
Standardbildungsenthalpie NaCl	$\Delta_f H(\text{NaCl})$	=	$-410\,900 \text{ J mol}^{-1}$

Kreisprozess:

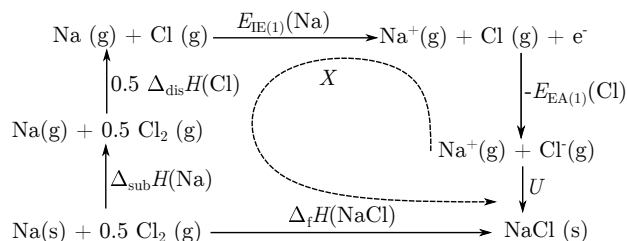


Abbildung 2: Born-Haber-Kreisprozess für NaCl

$$U = X = E_{EA,Cl} - E_{IE(1),Na} - \frac{1}{2}\Delta_{dis}H(Cl_2) - \Delta_{sub}H(Na) + \Delta_fH(NaCl) = -788\,170.7\text{ J mol}^{-1}$$

c) Erklären Sie die Differenz

Lösung:

Der berechnete Wert für die Coulomb Energie E_C ist energetisch günstiger als der berechnete Wert für die Gitterenergie U im Gesamten. Diese Differenz entsteht, da U sich aus mehreren Größen zusammensetzt, von denen die Repulsive Wechselwirkung E_R wichtig ist. Diese stammt aus der Abstoßung der Elektronenhüllen, die die Struktur energetisch ungünstiger macht, und verringert E_R deshalb den Betrag der Gitterenergie.

7 Polymere und Elektronenmangelverbindungen

a) Zeichnen Sie die Struktur von B_5H_9 , bestimmen Sie die Anzahl Gerüstelektronenpaare und terminaler H-Bindungen. Zu welcher Klasse von Boranen gehört B_5H_9 ?

Lösung:

B_5H_9 hat insgesamt 24 Valenzelektronen. Davon sind 10 in den 5 terminalen H-Bindungen. Das heisst es hat 7 Gerüstelektronenpaare. Daher muss es ein *nido*-Boran mit folgender Struktur sein.

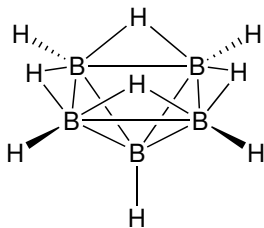


Abbildung 3: Struktur von B_5H_9

b) Zeichnen Sie das zu B_5H_9 gehörige *closo*-Boran.

Lösung:

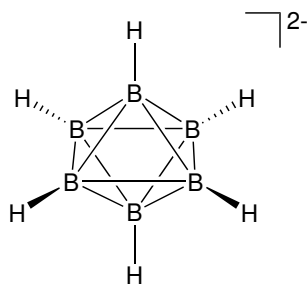


Abbildung 4: Struktur von $B_6H_6^{2-}$

7.1 Silikate und Wasserglasverbindungen

Geben Sie einen chemisch sinnvollen Strukturvorschlag sowie die Ladung für die folgenden Summenformeln, ganzzahlige Vielfache der Summenformeln oder Polymere mit dieser Monomereinheit an.

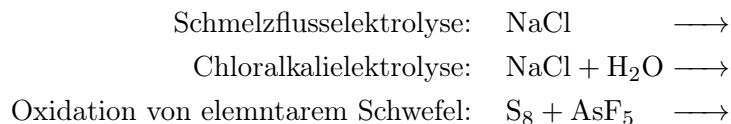
Lösung:

Summenformel mit Ladung	Struktur
a) $\text{H}_6\text{Si}_3\text{O}_9$	
b) $[\text{SiO}_2]_n$	
c) $[\text{SiO}_3^{2-}]_n$	
oder $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$	
d) $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$	

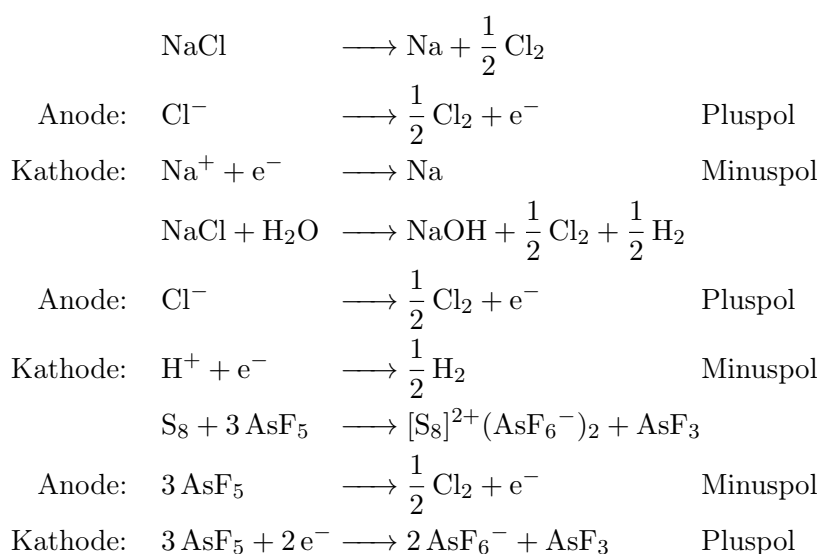
8 ACAC I in ACAC II

8.1 Elektrochemie

- a) Formulieren Sie für folgende Redox-Reaktionen die Gesamtreaktion sowie Halbzellen Reaktionen. Bezeichnen Sie auch die Pole sowie Anode und Kathode.



Lösung

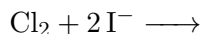
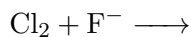


- b) Teil Prüfungsaufgabe Winter 2014

Halogenide können mit Halogenen Redoxreaktionen eingehen. Geben Sie für folgende Reaktionen an, ob sie in wässriger Lösung bei 25 °C spontan oder nicht spontan sind.

Formulieren Sie für die spontanen Reaktionen korrekte Reaktionsgleichungen.

$$E_{\text{red}}^0(\text{F}_2 / \text{F}^-) = 2.87 \text{ V}; E_{\text{red}}^0(\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V}; E_{\text{red}}^0(\text{Br}_2 / \text{Br}^-) = 1.09 \text{ V}; E_{\text{red}}^0(\text{I}_2 / \text{I}^-) = 0.54 \text{ V}$$



Lösung:

