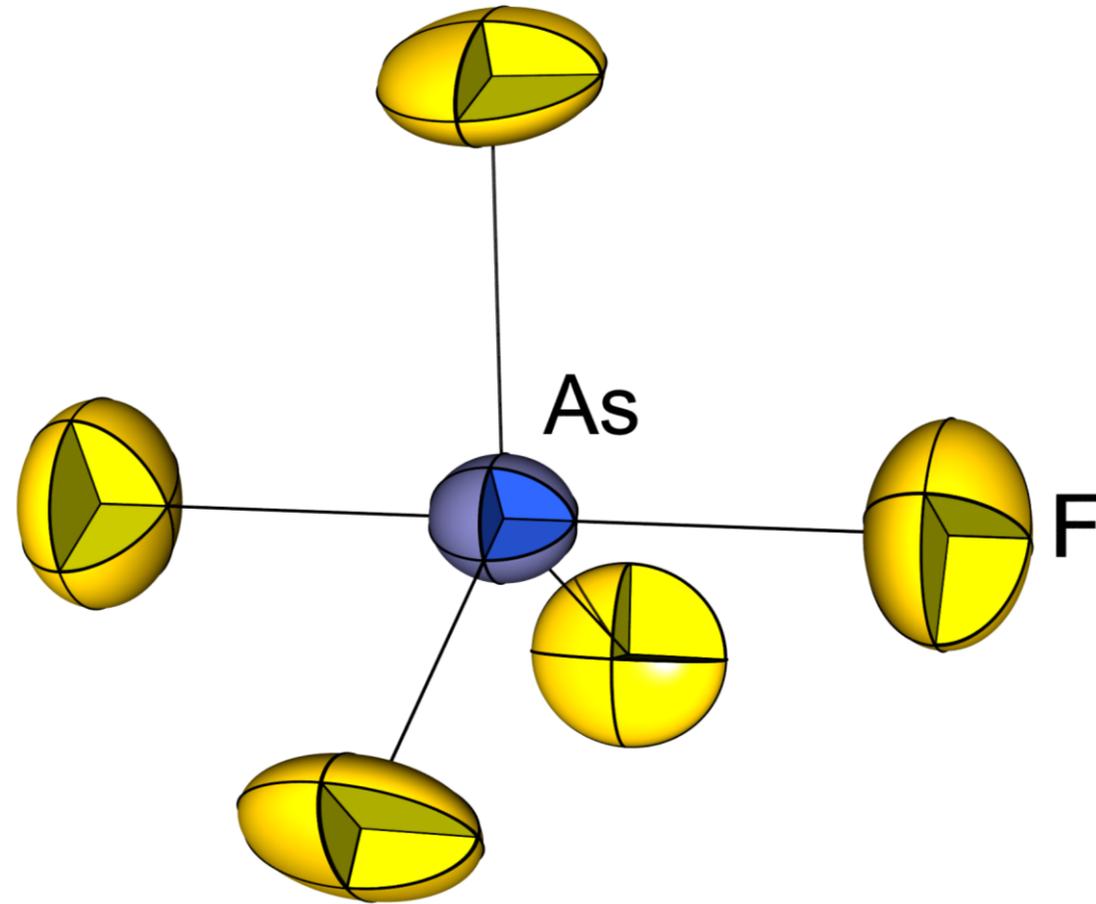


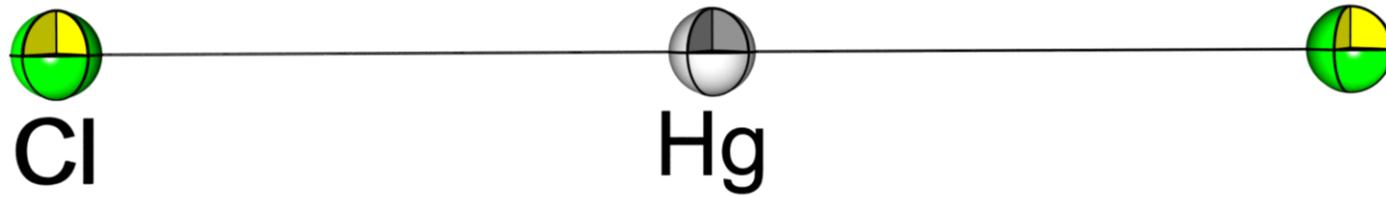
AC III
Übung 9

1. AsF_5



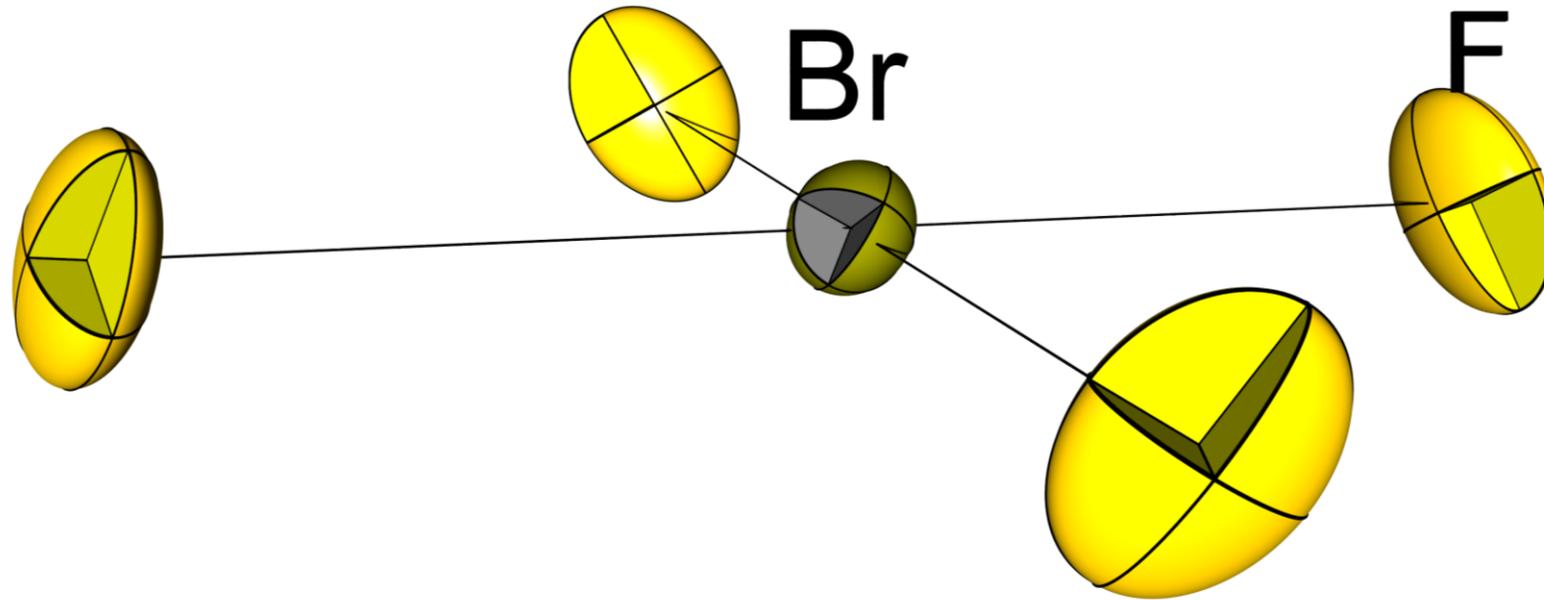
Anzahl der bindenden Valenzelektronenpaare	Anzahl der freien Valenzelektronenpaar	Punktgruppe der ψ -Struktur	Punktgruppe der Realstruktur
5	0	D_{3h}	D_{3h}

1. HgCl₂



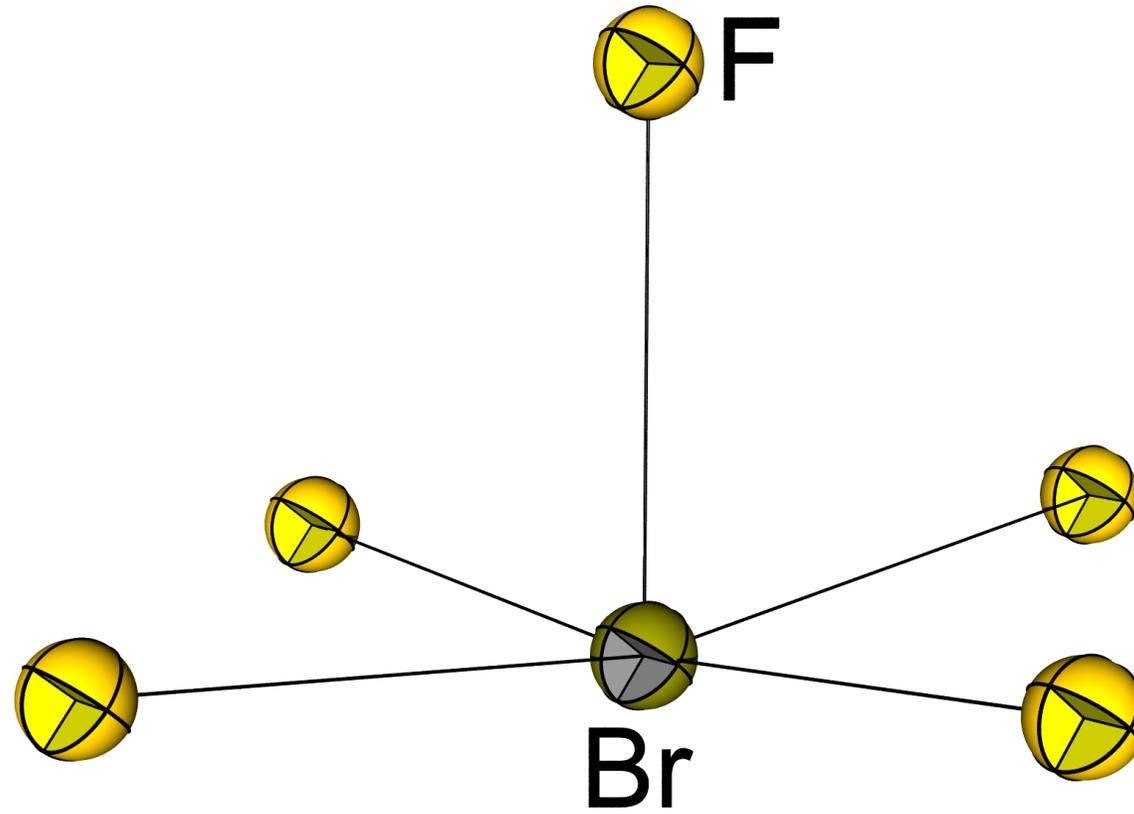
Anzahl der bindenden Valenzelektronenpaare	Anzahl der freien Valenzelektronenpaar	Punktgruppe der Ψ -Struktur	Punktgruppe der Realstruktur
2	0	$D_{\infty h}$	$D_{\infty h}$

1. BrF_4^-



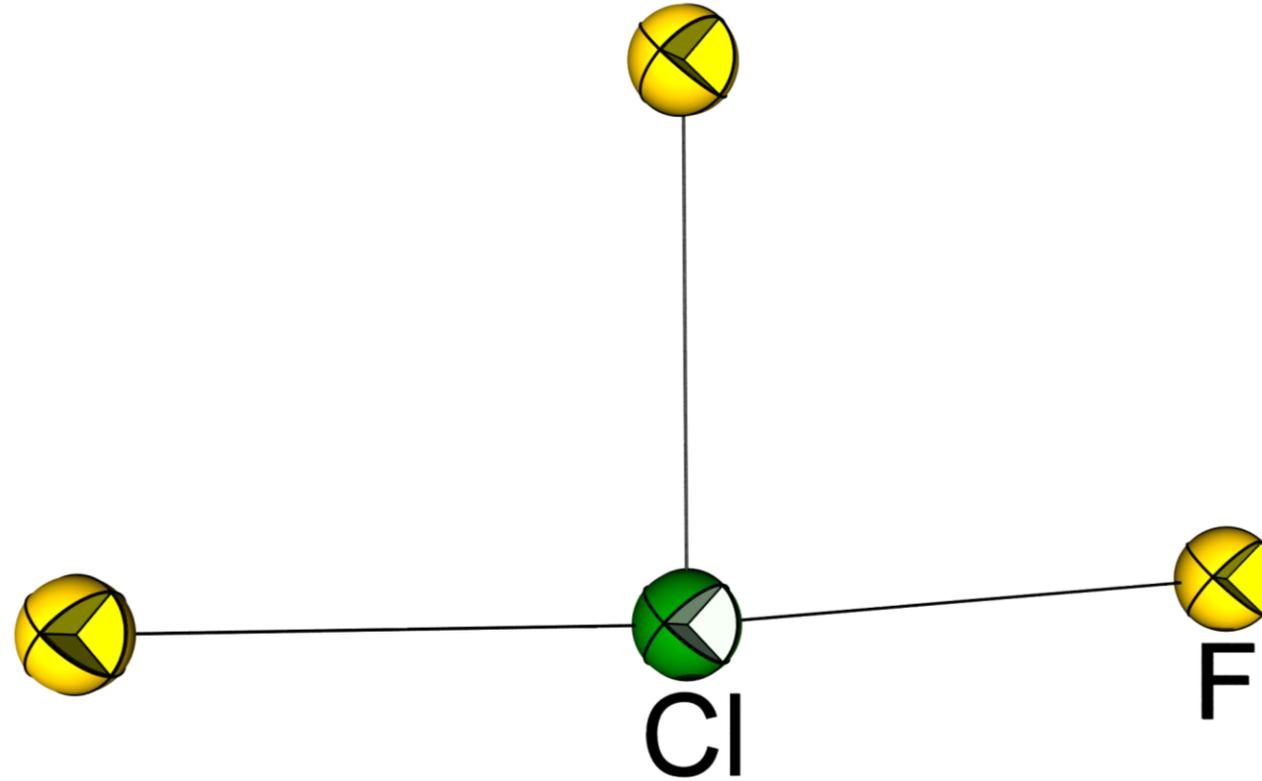
Anzahl der bindenden Valenzelektronenpaare	Anzahl der freien Valenzelektronenpaar	Punktgruppe der ψ -Struktur	Punktgruppe der Realstruktur
4	2	O_h	D_{4h}

1. BrF₅



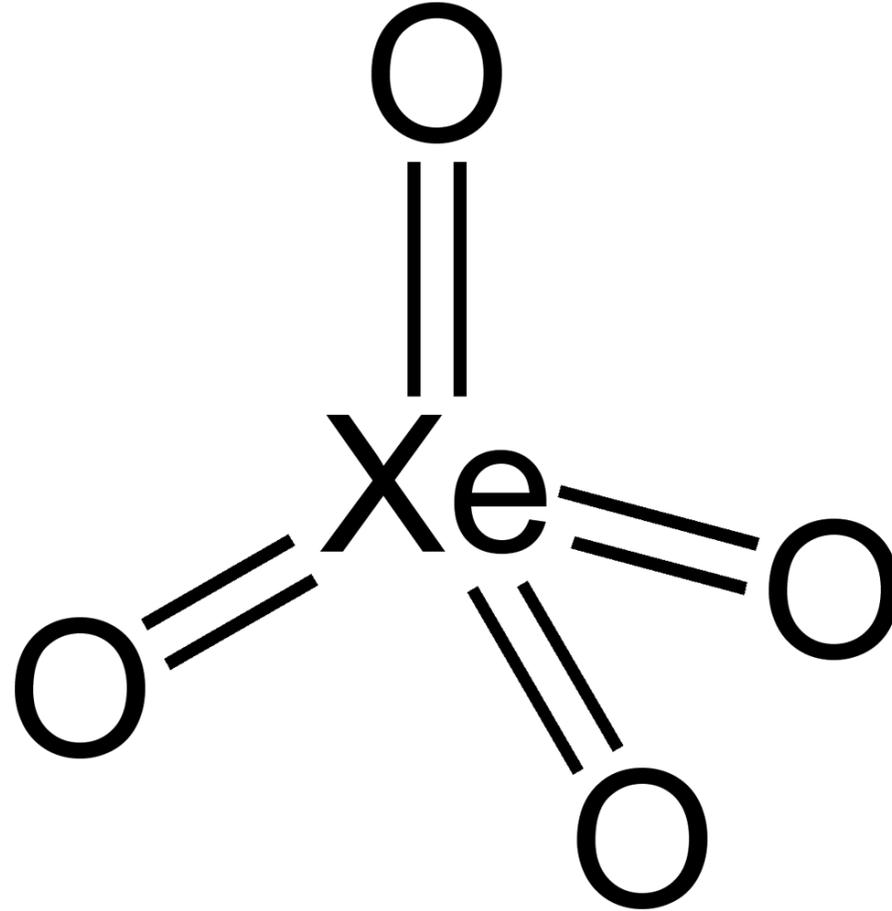
Anzahl der bindenden Valenzelektronenpaare	Anzahl der freien Valenzelektronenpaar	Punktgruppe der ψ -Struktur	Punktgruppe der Realstruktur
5	1	Oh	C _{4v}

1. ClF_3



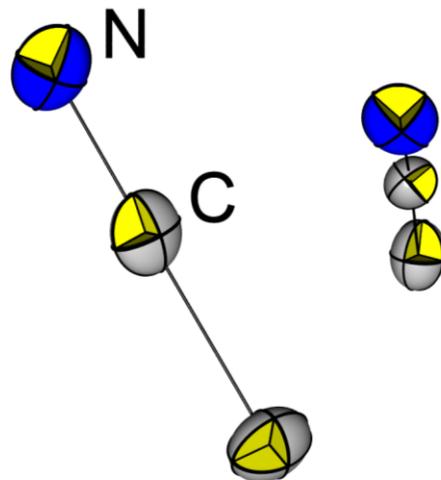
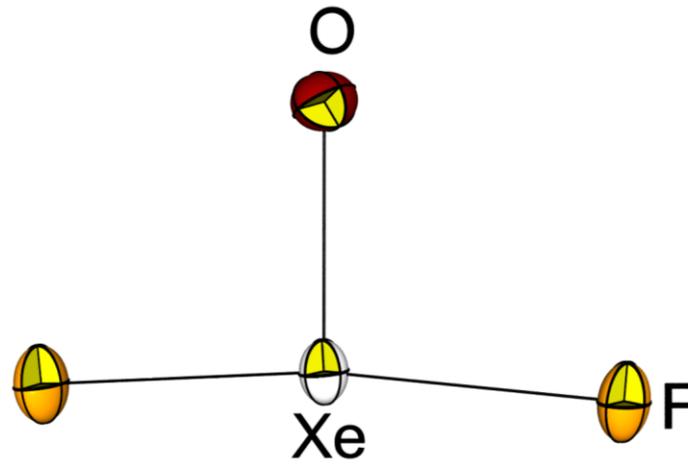
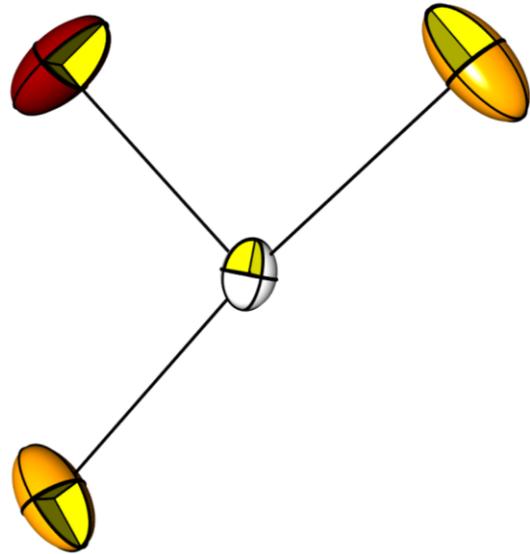
Anzahl der bindenden Valenzelektronenpaare	Anzahl der freien Valenzelektronenpaar	Punktgruppe der ψ -Struktur	Punktgruppe der Realstruktur
3	2	D_{3h}	C_{2v}

1. XeO₄



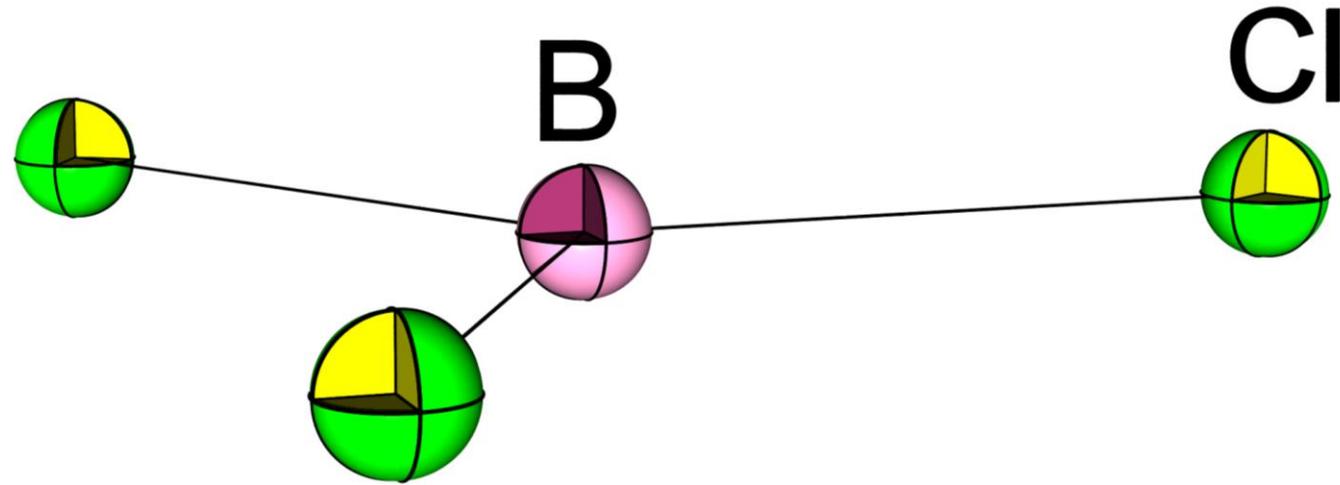
Anzahl der bindenden Valenzelektronenpaare	Anzahl der freien Valenzelektronenpaar	Punktgruppe der ψ -Struktur	Punktgruppe der Realstruktur
8	0	T _d	T _d

1. XeOF₂



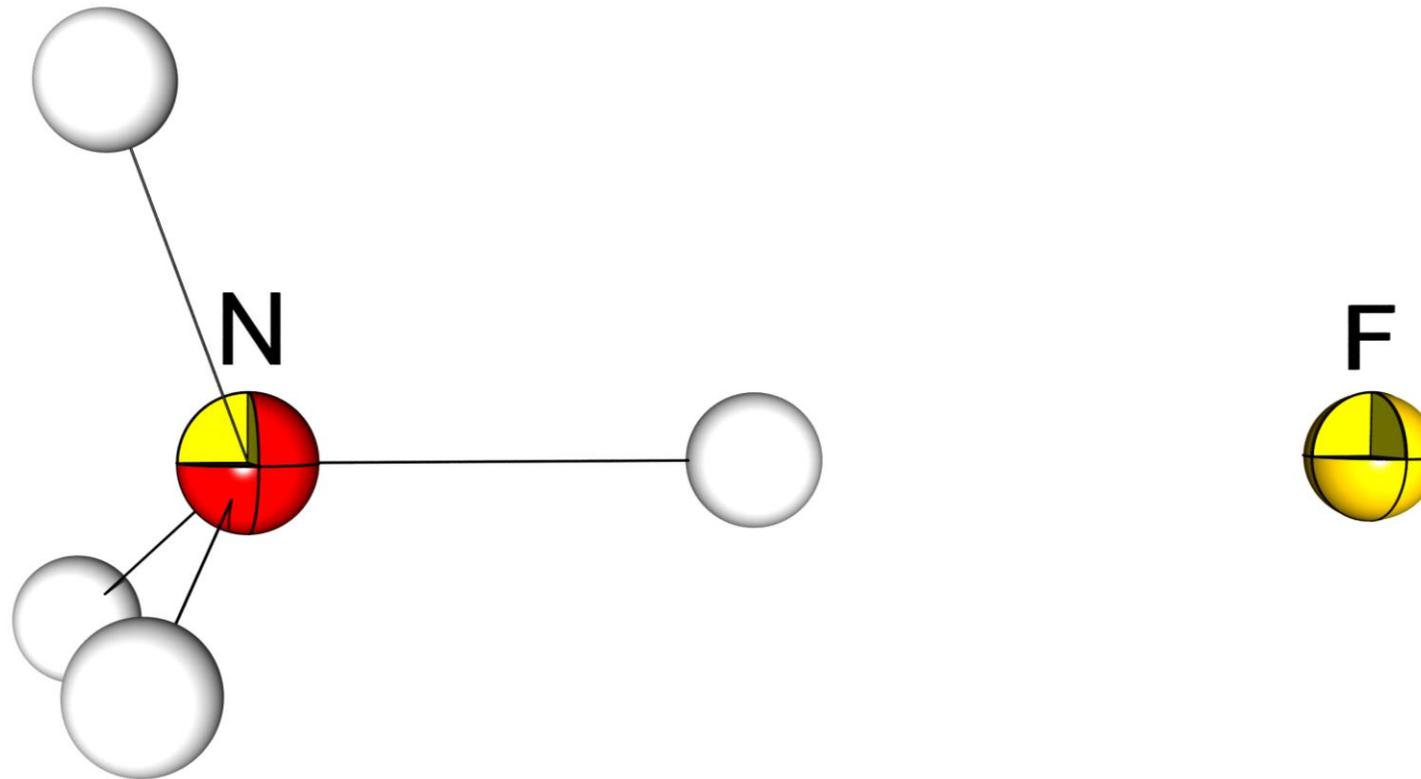
Anzahl der bindenden Valenzelektronenpaare	Anzahl der freien Valenzelektronenpaar	Punktgruppe der ψ -Struktur	Punktgruppe der Realstruktur
4	2	D _{3h}	C _{2v}

1. BCl_3



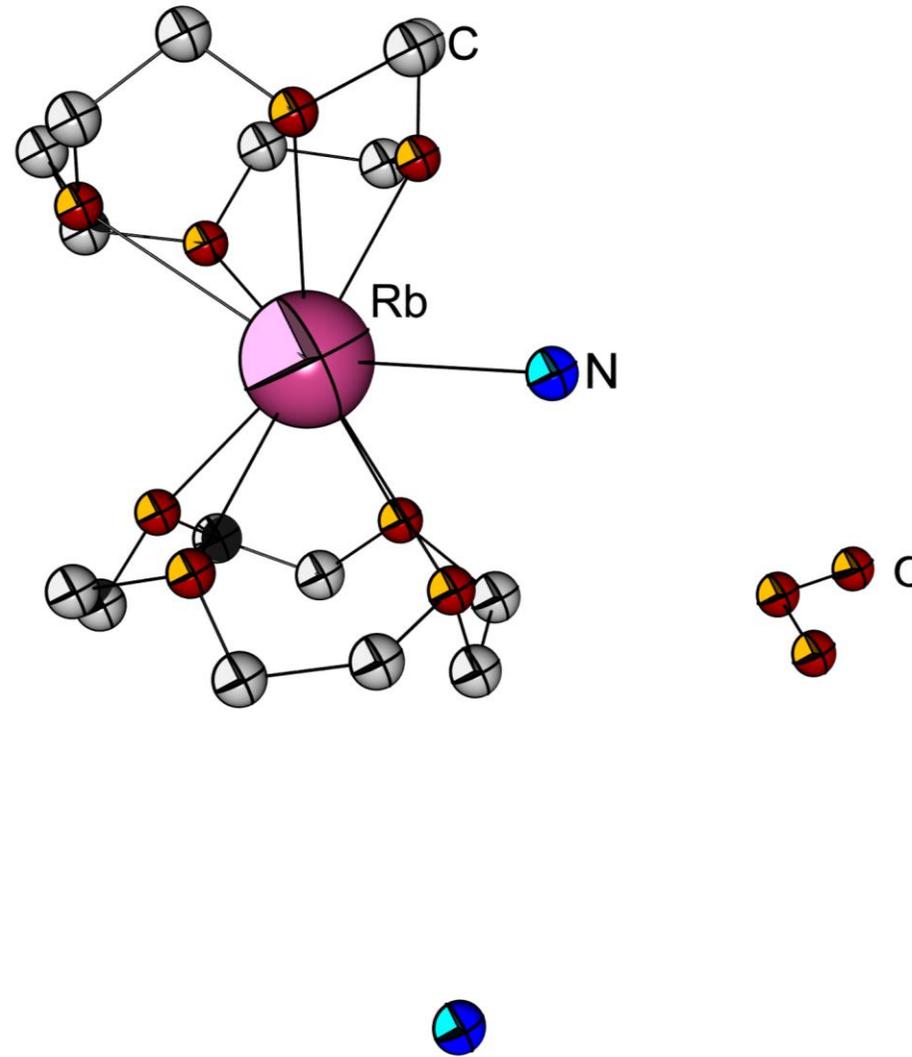
Anzahl der bindenden Valenzelektronenpaare	Anzahl der freien Valenzelektronenpaar	Punktgruppe der ψ -Struktur	Punktgruppe der Realstruktur
3	0	D_{3h}	D_{3h}

1. NH_4^+



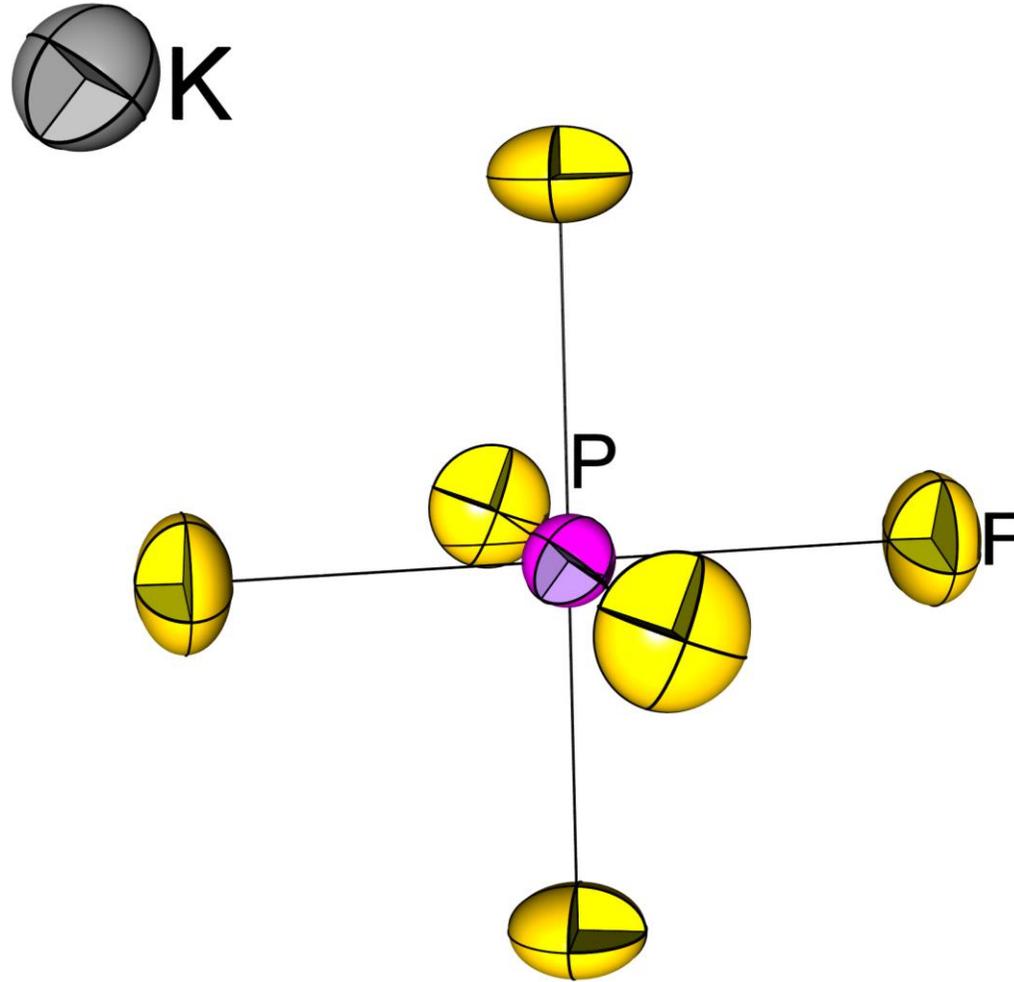
Anzahl der bindenden Valenzelektronenpaare	Anzahl der freien Valenzelektronenpaar	Punktgruppe der Ψ -Struktur	Punktgruppe der Realstruktur
4	0	T_d	T_d

1. O_3^-



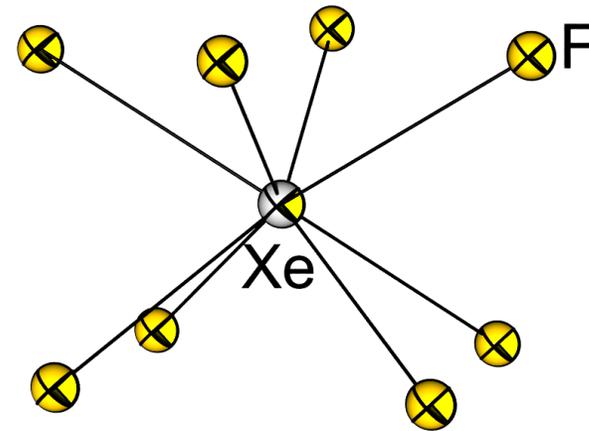
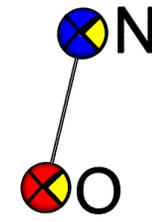
Anzahl der bindenden Valenzelektronenpaare	Anzahl der freien Valenzelektronenpaar	Punktgruppe der ψ -Struktur	Punktgruppe der Realstruktur
3	1	D_{3h}	C_{2v}

1. PF_6^-



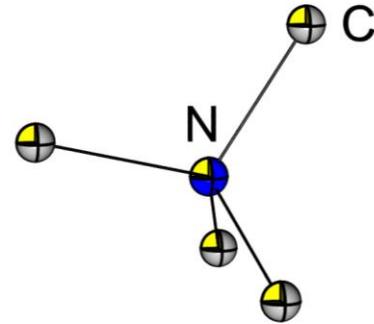
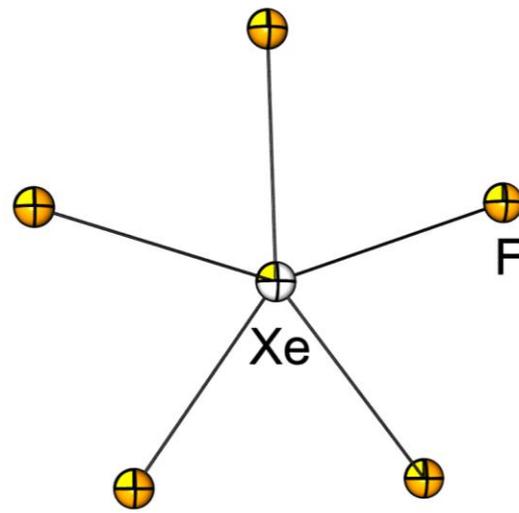
Anzahl der bindenden Valenzelektronenpaare	Anzahl der freien Valenzelektronenpaar	Punktgruppe der Ψ -Struktur	Punktgruppe der Realstruktur
6	0	O_h	O_h

1. XeF_8^{2-}



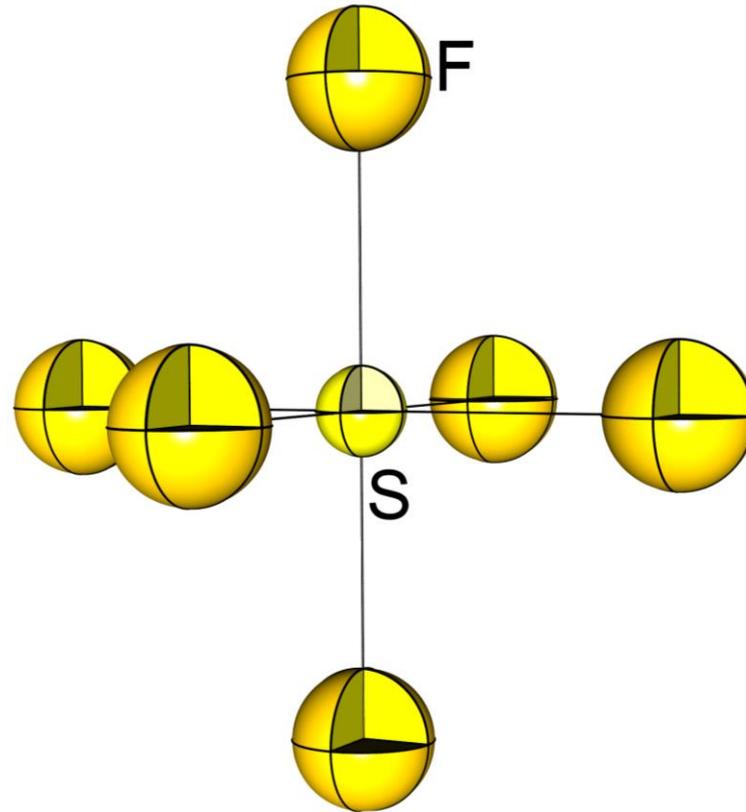
Anzahl der bindenden Valenzelektronenpaare	Anzahl der freien Valenzelektronenpaar	Punktgruppe der Ψ -Struktur	Punktgruppe der Realstruktur
8	0	D_{4d}	D_{4d}

1. XeF_5^-



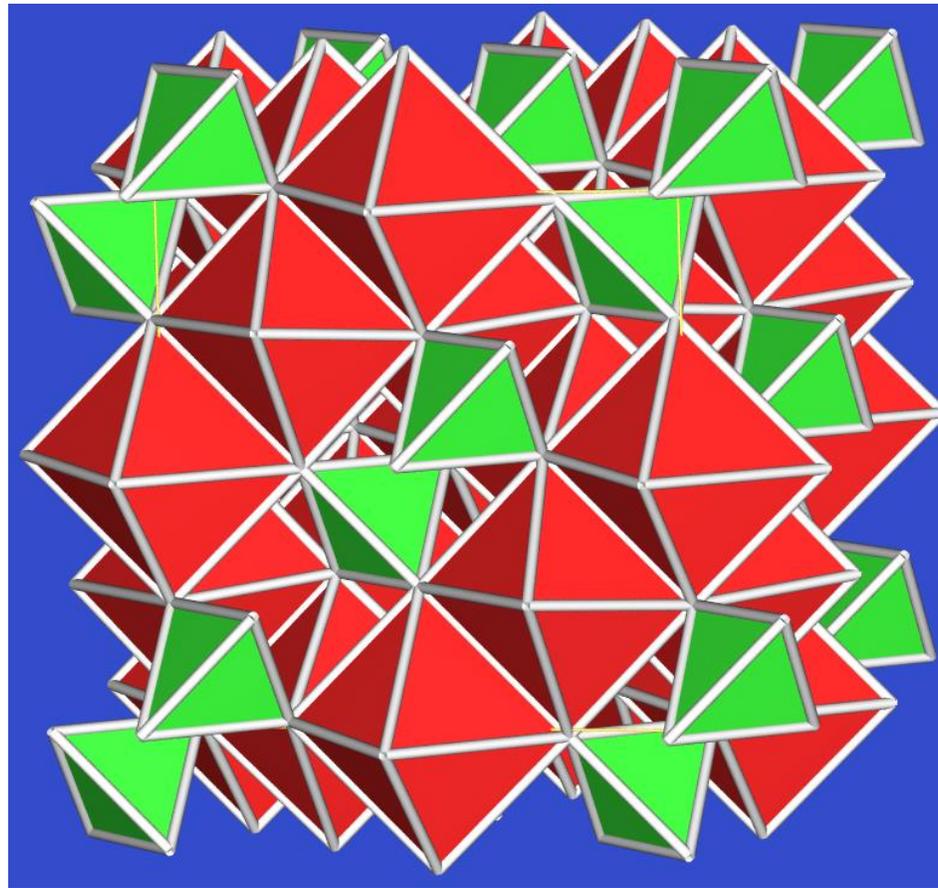
Anzahl der bindenden Valenzelektronenpaare	Anzahl der freien Valenzelektronenpaar	Punktgruppe der Ψ -Struktur	Punktgruppe der Realstruktur
5	2	D_{5h}	D_{5h}

1. SF₆



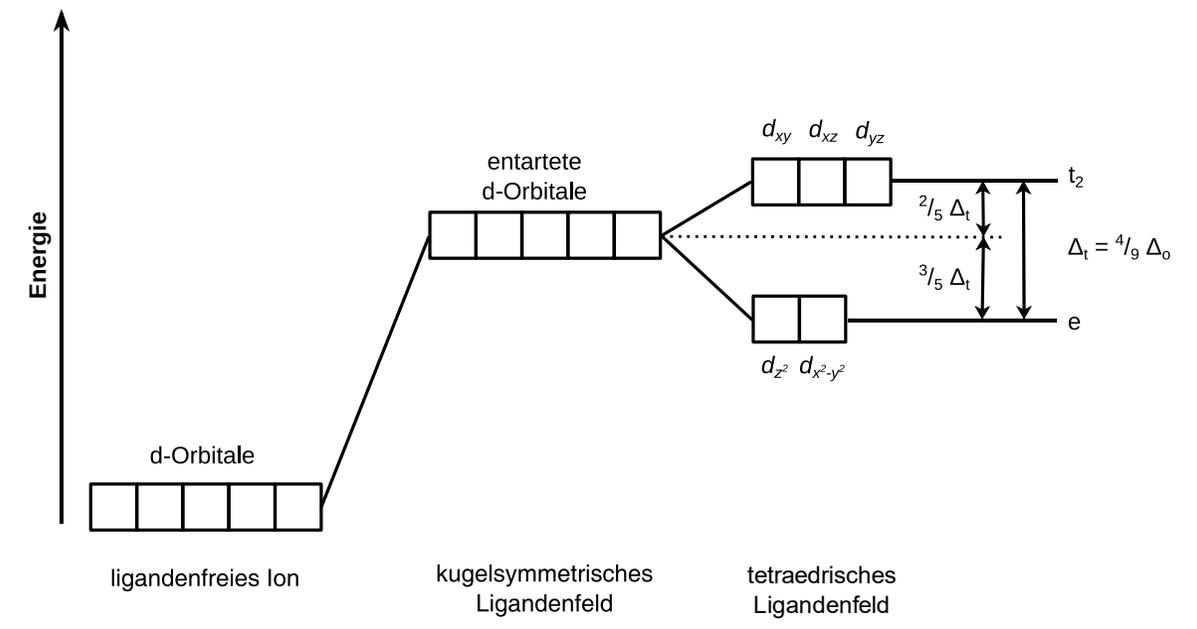
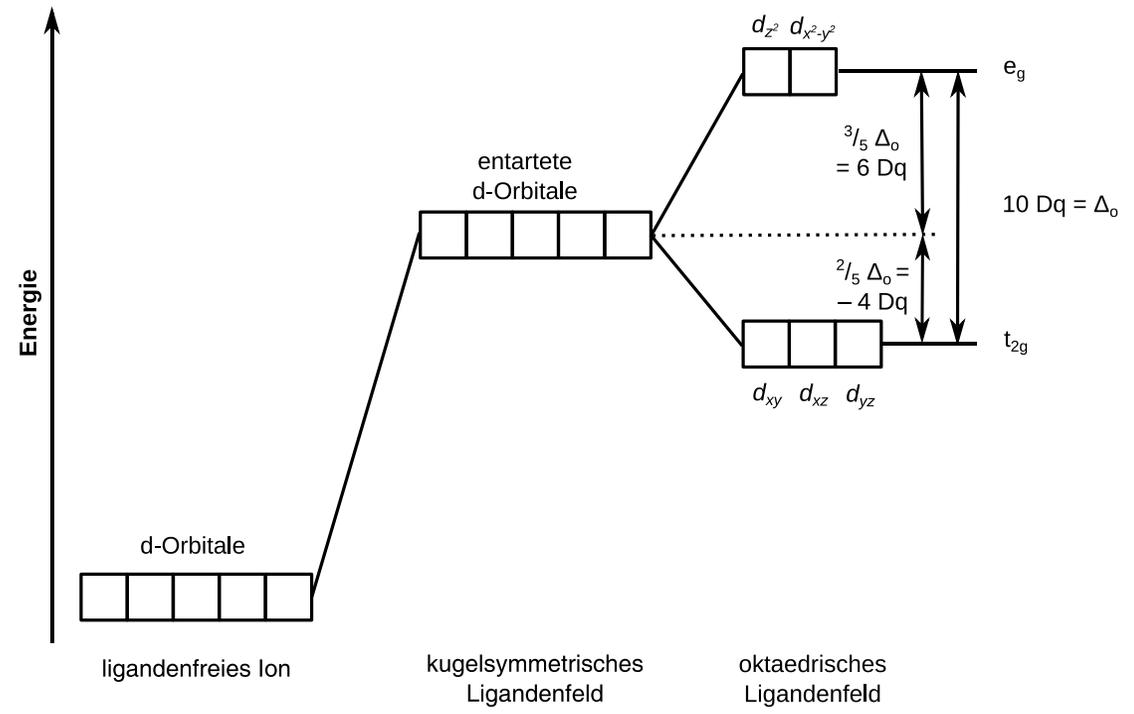
Anzahl der bindenden Valenzelektronenpaare	Anzahl der freien Valenzelektronenpaar	Punktgruppe der ψ -Struktur	Punktgruppe der Realstruktur
6	0	O_h	O_h

2. Spinell



Die Spinell-Struktur ist eine weit verbreitete, nach ihrem Hauptvertreter, dem Mineral Spinell (Magnesiumaluminat, MgAl_2O_4) benannte Kristallstruktur für Verbindungen des Typs AB_2X_4 . Die Struktur besteht aus einer kubisch flächenzentrierten Kugelpackung der X-Ionen (O^{2-} im Fall des MgAl_2O_4), deren Tetraederlücken zu einem Achtel die meist zweifach positiv geladenen A-Ionen (Mg^{2+}) und deren Oktaederlücken zur Hälfte die häufig dreifach positiv geladenen B-Ionen (Al^{3+}) besetzen. Somit ist jedes Mg^{2+} -Ion von vier O^{2-} -Ionen und jedes Al^{3+} -Ion von sechs O^{2-} -Ionen umgeben. In inversen Spinellen sind die A- und B-Ionen teilweise vertauscht - 1/8 der Tetraederplätze sind durch B und die Hälfte der Oktaederlücken durch A und B belegt.

2. Spinell



2. Spinell: Ligandenfeldstabilisierungsenergie am Beispiel FeCr_2O_4

Fe^{2+} (d^6) in Tetraederlücken:

3 Elektronen in e-Orbitalen und 3 Elektronen in t_2 -Orbitalen:

Im tetraedrischen Ligandenfeld: $3 \times 6 Dq - 3 \times 4 Dq = 6 Dq = 0.6 \Delta_T$

Energie des Tetraeders entspricht 4/9 der Energie des Oktaeders -> umrechnen

$$\text{LFSE} = 4/9 \times 0.6 \Delta_O = 0.2666 \Delta_O$$

Fe^{2+} (d^6) in Oktaederlücken:

2 Elektronen in e_g -Orbitalen und 4 Elektronen in t_{2g} -Orbitalen:

$$\text{LFSE} = 4 \times 4 Dq - 2 \times 6 Dq = 4 Dq = 0.4 \Delta_O$$

Cr^{3+} (d^3) in Tetraederlücken:

2 Elektronen in e-Orbitalen und 1 Elektronen in t_{2g} -Orbitalen:

Im tetraedrischen Ligandenfeld: $2 \times 6 Dq - 1 \times 4 Dq = 8 Dq = 0.8 \Delta_T$

$$\text{LFSE} = 4/9 \times 0.8 \Delta_O = 0.356 \Delta_O$$

Cr^{3+} (d^3) in Oktaederlücken:

0 Elektronen in e_g -Orbitalen und 3 Elektronen in t_2 -Orbitalen:

$$\text{LFSE} = 4 \times 4 Dq - 2 \times 6 Dq = 12 Dq = 1.2 \Delta_O$$

Normaler Spinell ($\text{Fe}^{\text{O}}\text{Cr}^{\text{T}}\text{Cr}^{\text{T}}\text{O}_4$): O = Oktaederlücke, T = Tetraederlücke

$$= 0.266 \Delta_O + 2 \times 1.2 \Delta_O = 2.666 \Delta_O$$

Inverser Spinell ($\text{Fe}^{\text{O}}\text{Cr}^{\text{T}}\text{Cr}^{\text{O}}\text{O}_4$):

$$= 0.4 \Delta_O + 0.356 \Delta_O + 1.2 \Delta_O = 1.956 \Delta_O$$

Damit hat der normale Spinell eine höhere Ligandenfeldstabilisierungsenergie. FeCr_2O_4 liegt als normaler Spinell vor.

2. Spinell

Analog zum Beispiel ergeben sich folgende Lösungen

- a) CoAl_2O_4 (Thénards Blau) -> invers
- b) Fe_3O_4 (Magnetit) -> invers
- c) MgAl_2O_4 -> normal
- d) MgV_2O_4 -> normal
- e) VMg_2O_4 -> invers
- f) NiGa_2O_4 -> invers

3. Wade-Mingos-Regeln

Boran	Gerüst-e ⁻ - Paare	Struktur- typ	Gerüststruktur	Beispiel
B_nH_{n+2} als neutrale Spezies nicht bekannt, aber anionisch $B_nH_n^{2-}$	n +1	closo	Polyeder mit n Ecken 0 Ecken unbesetzt	$B_6H_6^{2-}$
B_nH_{n+4}	n+2	nido	Polyeder mit n Ecken 1 Ecke unbesetzt	B_5H_9
B_nH_{n+6}	n+3	arachno	Polyeder mit n Ecken 2 Ecken unbesetzt	B_4H_{10}
B_nH_{n+8}	n+4	hypso	Polyeder mit n Ecken 3 Ecken unbesetzt	evt. B_8H_{16} nicht gesichert.
B_nH_m	-	conjuncto	ein oder mehrere Cluster sind verknüpft	$B_{15}H_{23}$

Anzahl der Gerüstelektronen:

Valenzelektronen der Bor-Gerüstatome

+ Valenzelektronen der H-Atome

+ Anzahl der Elektronenladungen

- Zwei Elektronen pro HG-Gerüstatom bzw. 12 pro NG-Atom

Bsp. B_5H_{11} :

$$= 3 \times 5 + 11 + 0 - 10 = 16$$

3. Regeln für Metalle-Komplexe

Diese Strukturen erfordern stets $(n + 1)$ Gerüstelektronenpaare:

$S = n + 1$ (S = Anzahl der Gerüstelektronenpaare, GEP).

Zusätzlich zu den Gerüstelektronen werden jedem Metallatom 12 Nichtgerüstelektronen zur Besetzung energetisch niedrigliegender M-L-Orbitale (σ - und π -Bindungen) zugeordnet. Somit ergeben sich für die Strukturen folgende Rechenformeln, **z.B. für das Basispolyeder mit $n = 6$** :

$$\begin{array}{l} \textit{closo}: 12n + 2(n + 1) \text{ VE} = 86 \text{ VE} \quad (\text{eben nicht } 84 \text{ VE wie nach } 18\text{e-Regel!}) \\ (72) \quad + \quad (14) \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \textit{nido}: 12(n - 1) + 2(n + 1) \text{ VE} = 74 \text{ VE} \quad (\text{bei } 18\text{e-Regel nur der quadratisch-} \\ (60) \quad + \quad (14) \quad \text{pyramidal. Anordnung entsprechend}) \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \textit{arachno}: 12(n - 2) + 2(n + 1) \text{ VE} = 62 \text{ VE} \quad (\text{bei } 18\text{e-Regel nur für „butterfly“}) \\ (48) \quad + \quad (14) \end{array}$$

3. Wade-Mingos-Regeln

- a) $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ -> closo
- b) B_9H_{15} -> arachno
- c) $[\text{B}_5\text{H}_{12}]^-$ -> hypho
- d) $[\text{Bi}_8]^{2+}$ -> arachno
- e) $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ (Oktaeder) -> closo
- f) $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$ (Ikosaeder) -> closo