

Aufgabe (!! eine streichen !!)	1	2	3	4	5	6	7	8
Punkte (je 10)								

## Abschluss-Klausur *Fortgeschrittene Festkörperchemie*

24.02.2025

Name: \_\_\_\_\_ Vorname: \_\_\_\_\_ Matrikel-Nr. \_\_\_\_\_

Hinweis: Verwenden Sie für die Antworten den hinter den Fragen freigelassenen Raum. Falls dieser nicht ausreichen sollte, benutzen Sie die Blattrückseiten und machen Sie bei der Frage einen Verweis.

- ① Beschreiben Sie die folgenden, nach Personen benannten **Begriffe** der Kristallchemie und erläutern Sie diese jeweils anhand eines konkreten **Beispiels**.

(a) PEARSON-Code

(b) NIGGLI-Formel

(c) JAGODZINSKI-Symbol

(d) FRANK-KASPER-Polyeder

**② Allotropie** nennt man die Polymorphie bei Elementen. Beschreiben Sie in Stichworten (ggf. mit einer Skizze) die Gemeinsamkeiten und die Unterschiede der allotropen Paare:

(a)  $\alpha/\beta$ -Schwefel

(b) weisses/graues Zinn

(c) weisser/schwarzer Phosphor

(d) graues/glasiges Selen

**③ Zinkblende**, eine der Modifikationen von ZnS, hat eine sehr einfache Struktur, die wir sowohl bei den kovalenten Verbindungen als auch bei den Salzen betrachtet haben.

(a) Skizzieren Sie die Elementarzelle in einer perspektivischen Ansicht und als Projektion auf eine der kubischen Achsen ( $z$ -Parameter = Höhenangaben nicht vergessen.)

(b) Beschreiben Sie die Struktur unter Beachtung ....

- ... ionischer Konzepte wie Packungsprinzip, KKP<sub>s</sub> und deren Verknüpfung, PAULING-Regeln.

- ... kovalenter Konzepte wie Bindigkeiten, GRIMM-SOMMERFELD-Regel, Bezug zu Element-Strukturen.

(c) Warum sind CdS und PtS nicht isotyp? Welche Strukturen/KKP<sub>s</sub> liegen hier vor?

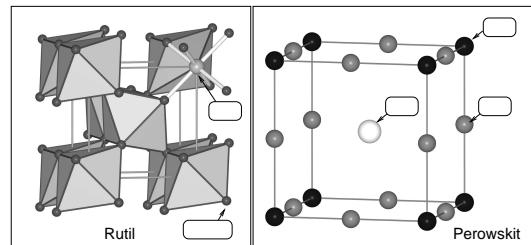
④ **CaAl<sub>2</sub> und CaIn<sub>2</sub>** sind nicht isotyp, CaAl<sub>2</sub> bildet eine LAVES-, CaIn<sub>2</sub> eine ZINTL-Phase.

- (a) Erläutern Sie, warum Calcium mit den Trielen Al bzw. In keine Substitutionsmischkristalle und keine HUME-ROTHERY-Phasen ausbildet. (Bitte die Kriterien für das Auftreten dieser Arten intermetallischer Phasen betrachten).
- (b) Beschreiben Sie in Worten (Bauprinzip, typische Strukturelemente, Koordinationszahlen) den Aufbau der kubischen Struktur von CaAl<sub>2</sub>.
- (c) Erläutern Sie das Bauprinzip von CaIn<sub>2</sub>. Welche Koordinationszahlen haben die Ca- und die In-Atome? Vergleichen Sie diese mit denen in CaAl<sub>2</sub>.
- (d) Skizzieren und erläutern Sie auf der Basis der bei (b) und (c) angewendeten Bindungskonzepte den Verlauf der totalen Zustandsdichten der beiden Legierungen.

**5** Titan-Oxide sind mineralogisch und technisch sehr wichtige klassische Salze.

(a) Die Struktur von Rutil ist rechts gezeigt.

- Überprüfen Sie die Gültigkeit der 1. und der 2. PAULING'schen Regel.



- Beschreiben Sie die Struktur ausgehend von einer Oxid-Ionen-Packung.

(b) Machen Sie einen Strukturvorschlag für das Salz Illmenit,  $\text{FeTiO}_3$ . Überprüfen Sie hier die Gültigkeit der 2. und 3. PAULING'schen Regel

(c) Ein technisch sehr wichtiges Ti-Oxid ist der Perowskit ( $\text{CaTiO}_3$ , s. Abb. oben rechts).

- Ordnen Sie die Atome in der Zeichnung zu. Überprüfen Sie die Zusammensetzung des Salzes.

- Welche Koordinationszahlen und -polyeder haben die Kationen? Parkettieren diese KKP's den Raum?

- Liegt eine dichteste Kugelpackung vor? Bitte die Antwort erläutern!

Ionenradien:  $r(\text{Ti}^{4+}) = 60.5 \text{ pm}$ ;  $r(\text{Fe}^{2+}) = 78 \text{ pm}$ ,  $r(\text{Ca}^{2+}) = 134 \text{ pm}$

⑥ Sehr viele Metalle kristallisieren in einer der beiden einfachen **kubischen Metall-Strukturen**.

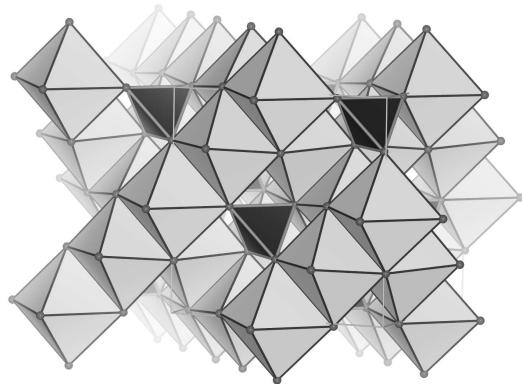
(a) Ergänzen Sie die folgende Gegenüberstellung dieser beiden Basisstrukturen:

	f.c.c.	b.c.c.
Skizze der Elementarzelle		
Raumerfüllung (in %)		
vorliegende Koordinationspolyeder und -zahl		
Beschreibung mittels 2-dimensionaler Netze		
Bsp. 2 realer Metalle		
Beispiel einer Ordnungsvariante		
Beispiel einer Lücken-aufgefüllten Variante		

(b) Zwischen den beiden Strukturen gibt es eine interessante Beziehung/Phasenumwandlung. Erläutern Sie diese mit einer Skizze. Welche Elementstruktur lässt sich hiermit beschreiben?

7 Das Mineral **Hausmannit**,  $Mn_3O_4$ , enthält Mangan(II) neben Mangan(III) und kristallisiert im Spinell-Typ.

- (a) Überprüfen Sie die 2. und die 3. PAULING-Regel für diese Struktur.



- (b) Beschreiben Sie die Struktur auf Basis der Oxid-Ionen-Packung und erläutern Sie die Begriffe Normal- und Inversspinell.
- (c) Zur welcher dieser Spinell-Gruppen gehört Hausmannit? Begründen Sie Ihre Entscheidung mit Skizzen der  $d$ -Niveaualaufspaltungen und -besetzungen.

**8**  $\alpha$ -rhomboedrisches **Bor und das B-reiche Borid  $\text{CaB}_6$**  folgenden den WADE-Regeln.

- (a) Skizzieren Sie einen Ausschnitt aus der Struktur des  $\alpha$ -rhomboedrischen Bors und beschreiben Sie die Gesamtstruktur mit Worten.
- (b) Zeigen Sie die Gültigkeit der WADE-Regeln für diese B-Modifikation.
- (c) Zeichnen Sie die Struktur von  $\text{CaB}_6$  (kubisch primitiv,  $a = 415$  pm; Ca auf  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ; B auf 0.298,0,0).
- (d) Zeigen Sie auch hier durch Aufstellen der Elektronenbilanz, dass das Poly-Borid-Ion in  $\text{CaB}_6$  den WADE-Regeln folgt.