

• Pingo!
→ alle
FR: 5-1
KN: 7-1
← 1/1 → 145
KN

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

- PSE erlaubt
- Mitschrieb hier ⇒ Website

Abschluss-Klausur Fortgeschrittene Festkörperchemie

24.02.2025

Name: ALLE 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.

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

Begr. (a) PEARSON-Code 2 Buchstaben + 1 Zahl

Kodierung von
Strukturtypen in
Datenbanken

Kristallsystem
(Kd.)

Zentrierungstyp
(or)

Zahl Atome/Zelle

Bsp.: Cu: cF4 + Abb. der EZ + Atome zählen

α-Pb: cP1

Begr. (b) NIGGLI-Formel Formelschreibweise für transkond. Gesamtstrukturen / Polyanionen

- Polyeder + Verknüpfung erkennbar

Bsp.: Cristobalit SiO_2 Niggli

$3 \left[\text{SiO}_{4/2} \right]_{\infty}$

Corner verkn. nur 1/2 in Einheit

Tetraeder

Translationseinheit $b/2$

Begr. (c) JAGODZINSKI-Symbol - für Schichtstapelfolgen

Kurzschreibw.

Bsp.: La-Typ

$h \quad h \quad h$
 $\downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow$
 $||: ABACABACABAC \dots ||: hc:|$
 $\uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow$
 $C \quad C \quad C$

$h \quad h \quad h$
 $\downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow$
 $ABAC$
 $\uparrow \quad \uparrow$
 $h \quad C$

Begr. (d) FRANK-KASPER-Polyeder

- Koordinations „ in sehr dichten Kugelpackungen

- keine Viereckflächen, nur Tetraeder (Lücken)

- Polys. durchdringen einander

Bsp.: - z.B. in Laras Prasmen MgCu_2

FK=16

12 Cu + 4 Mg

CN = 12 (13)

1:5:5:1

16 Kasper

14 15 16

1:6:6:1

CN=12

6 Mg + 6 Cu

4 Mg

12 Cu

4fach über Koppler gekopples Tetraeder

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

Gem.

Unters.

(a) α/β -Schwefel

Gem.: S_8 gleich + Skizze



Unterschied

α orthorhombisch

↓ Unterschied im Kristallgitter

β monoklin

← Packung Säulen aus S_8 -Ringen

← andere Packung 1 von 2 S_8 fehlgeordnet

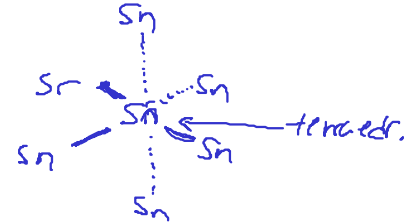
(b) weisses/graues Zinn

Gem.: 1. Koordinationssphäre = 4, Tetraeder

Unterschied: grau = Diamant = kubisch, Nichtmetall $< 13^\circ C$
CN=4

weiß = β -Zinn Metallisch $> 13^\circ C$

Tetraeder gestauch + 2
4+2



(c) weisser/schwarzer Phosphor

P_4 gew. Schichten

Gem.: 3-bändig, 4-tetraedrisch

Unterschied: • Gesamtauord. Skizze!

• $\angle P-P-P$ Weiss: 60°
Schwarz: zwischen $105^\circ \dots 20^\circ$

(d) graues/glasiges Selen

Gem.

Unterschied:

2-bändig, Ketten ...

S_1 -Schraubenachsen

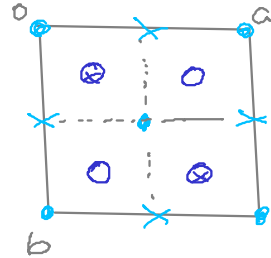
keine Fernordnung
ketten sind geknaut

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.)

ordentliche
Skizze
s. bei Diamant!

s. Vorlage



• S^{2-} f.c.c.
Atomkoordinaten

• $z=0,1$
x $z=1/2$

Zn^{2+}
 $0 \Rightarrow z=1/4$
 $\otimes \Rightarrow z=3/4$

(b) Beschreiben Sie die Struktur unter Beachtung

- ... ionischer Konzepte wie Packungsprinzip, KKP's und deren Verknüpfung, PAULING-Regeln.

Mischl: $[ZnS_{4/4}]$ S^{2-} f.c.c. Zn in $1/2$ TL Tetraeder besetzen 4 an jeder Ecke
KKP's = 4

1. Pauling: CN=4 22% Kationen: Anionen Verhältnis

2. Pauling: $S_{Zn} = \frac{2}{4}$ für Anion: $q = |-2| = \sum S_i = 4 \cdot \frac{2}{4} = 2$

3. Pauling: keine Kanten oder Flächenverkn.

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

ZnS
2e Ge = 8 e / 12 Atome $\Rightarrow$ 4 bindig $\Rightarrow$ Tetraeder

$\ominus$ $\oplus$
Ga As

$2\ominus$ $2\oplus$
Zn S

soll nicht Null sein

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

Null bei größeren Kationen / kl. Anionen

* PtS d^8 , quadr. planar $\leftarrow$ s. Vorletzte Stunde

hier $MgAl_2$

④ $CaAl_2$ und $CaIn_2$ sind nicht isotyp, $CaAl_2$ bildet eine LAVES-, $CaIn_2$ eine ZINTL-Phase.

(a) Erläutern Sie, warum Calcium mit den Trielen Al bzw. In ⁽¹⁾ keine Substitutionsmischkristalle und keine HUME-ROTHERY-Phasen ausbildet. (Bitte die Kriterien für das Auftreten dieser Arten intermetallischer Phasen betrachten).

(1) Radien zu unterschiedlich, ΔEN groß } gleiche Argumente
 (2) " " " " " " }

$$V.C. / Atom \quad \frac{2+3}{5} = 2.5$$

(b) Beschreiben Sie in Worten (Bauprinzip, typische Strukturelemente, Koordinationszahlen) den Aufbau der kubischen Struktur von $CaAl_2$.

Baukernmerk:

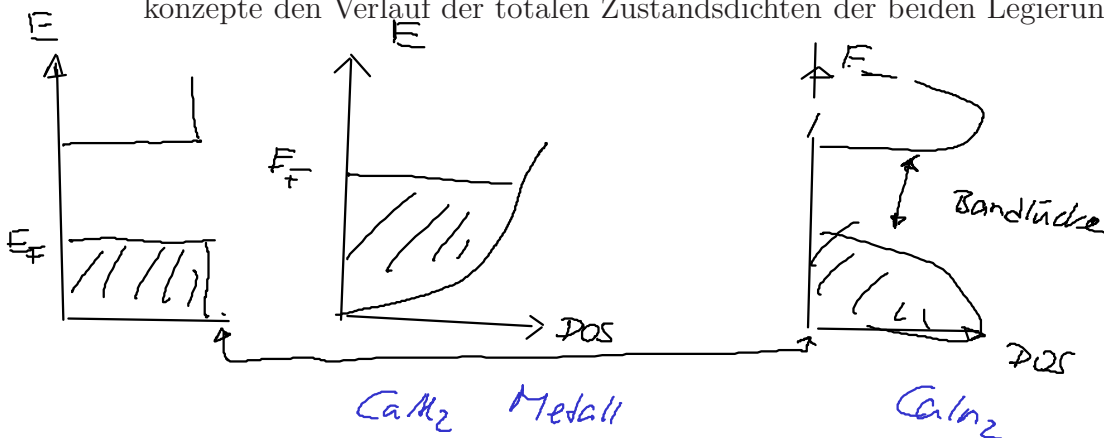
- FK-Polys (s. Aufg. 1) $Al: CN=12$ $Ca: CN=16$ } FK-Polys
- Kage-Netze Schließl.: P.G.P.G. aus $Al(Cu)$ & Al_2 gekoppelt
- Al_4 -Tetraeder, über Ecken verkn. (Kristall. H₂)
- Mg untereinander $\Rightarrow$ Diamant Gitter
- Stapelung über Lücken + Polygone von Kage-Netzen

$CaIn_2$

(c) Erläutern Sie das Bauprinzip von $CaIn_2$. Welche Koordinationszahlen haben die Ca- und die In-Atome? Vergleichen Sie diese mit denen in $CaAl_2$.

S. Diamant mit Lücken, Woche 4

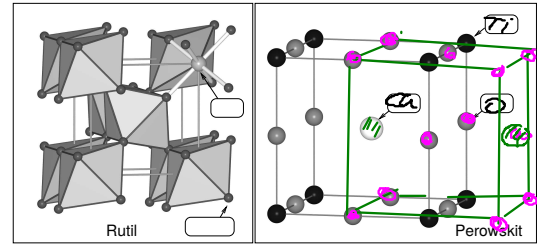
(d) Skizzieren und erläutern Sie auf der Basis der bei (b) und (c) angewendeten Bindungskonzepte den Verlauf der totalen Zustandsdichten der beiden Legierungen.



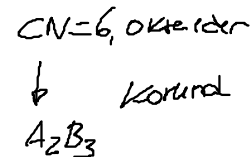
⑤ Titan-Oxide sind mineralogisch und technisch sehr wichtige klassische Salze.

(a) Die Struktur von Rutil ist rechts gezeigt.

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



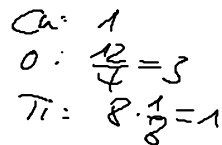
- ii. Beschreiben Sie die Struktur ausgehend von einer Oxid-Ionen-Packung.



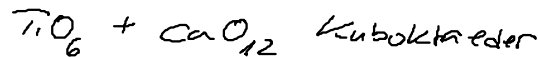
(b) Machen Sie einen Strukturvorschlag für das Salz Illmenit, $FeTiO_3$. Überprüfen Sie hier die Gültigkeit der 2. und 3. PAULING'schen Regel

(c) Ein technisch sehr wichtiges Ti-Oxid ist der Perowskit ($CaTiO_3$, s. Abb. oben rechts).

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

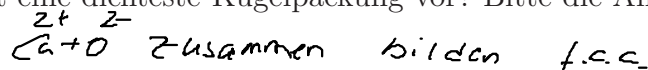


- ii. Welche Koordinationszahlen und -polyeder haben die Kationen? Parkettieren diese KKP's den Raum?



ja

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



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

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	Au, Cu, Ni, γ -Fe, Ag	α -Fe, Li, W, ...
Beispiel einer Ordnungsvariante	Cu ₃ Au, Au ₃ Au	CsCl, Cu ₃ Zn, Fe ₃ Al ...
Beispiel einer Lücken-aufgefüllten Variante	NaCl, Zinkblende	Fantasie! alles zählt

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

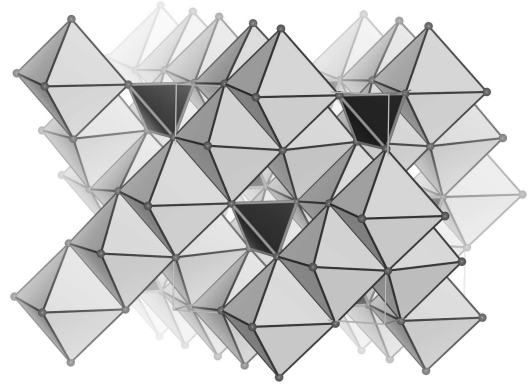
Markenstift mit Video, mit In Zwischen

== Ende FR

- 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.

- Spinell-Video
- 5. Übung in KN
- Pingo!



- (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 -Niveaufspaltungen und -besetzungen.

⑧ α -rhomboedrisches **Bor** und das **B-reiche Borid** CaB_6 folgenden den WADE-Regeln.

- (a) Skizzieren Sie einen Ausschnitt aus der Struktur des α -rhomboedrischen Bors und beschreiben Sie die Gesamtstruktur mit Worten.

S. Übungsblatt

Wird noch ausgefüllt

- (b) Zeigen Sie die Gültigkeit der WADE-Regeln für diese B-Modifikation.

- (c) Zeichnen Sie die Struktur von CaB_6 (kubisch primitiv, $a = 415 \text{ pm}$; 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 CaB_6 den WADE-Regeln folgt.