



UNIVERSITÄT ROSTOCK



Vorlesung *Allgemeine Chemie* (CH01)

Für Studierende im B.Sc.-Studiengang Chemie

Prof. Dr. Martin Köckerling

Arbeitsgruppe Anorganische Festkörperchemie

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Institut für Chemie



Wiederholung der letzten Vorlesungsstunde:

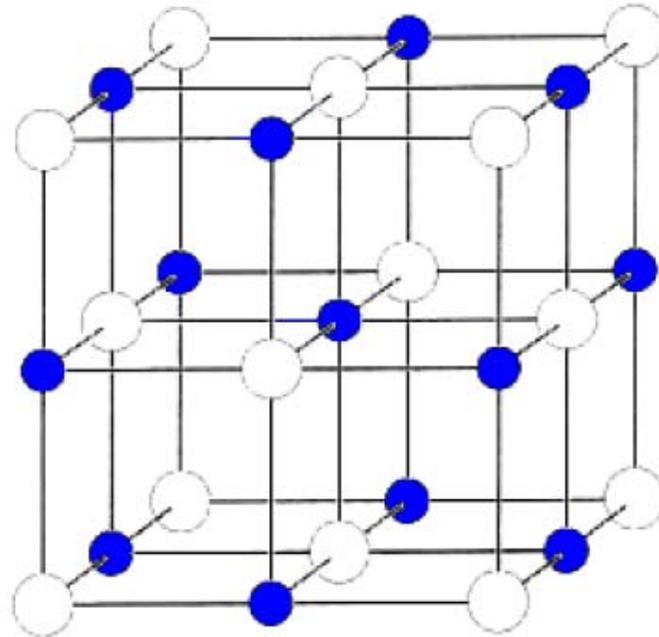
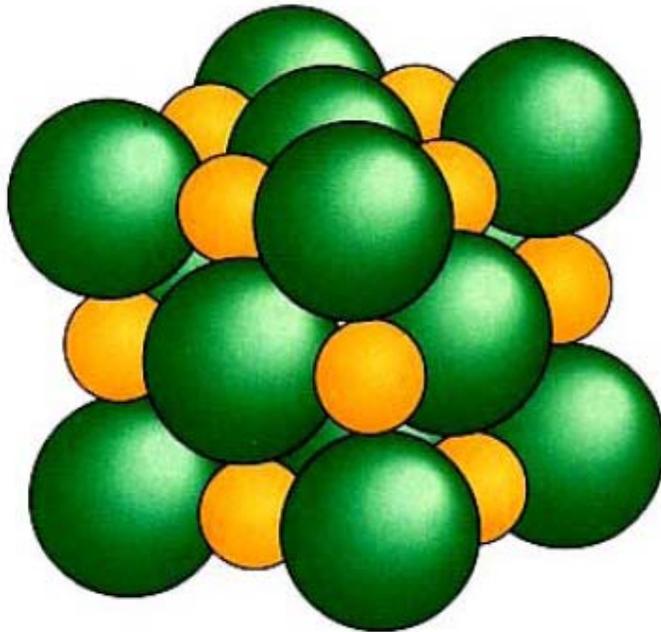
Thema: Ionenbindung

Ionenbindung, Salze, Kationen, Anionen, Coulomb'sches Gesetz, 3D-Aufbau von Salzen, Koordinationspolyeder, Koordinationszahl, Ionenradien, Gitterenergie, Born-Haber-Kreisprozess

Thema heute: Kristallographie, kovalente Gitter, Metalle



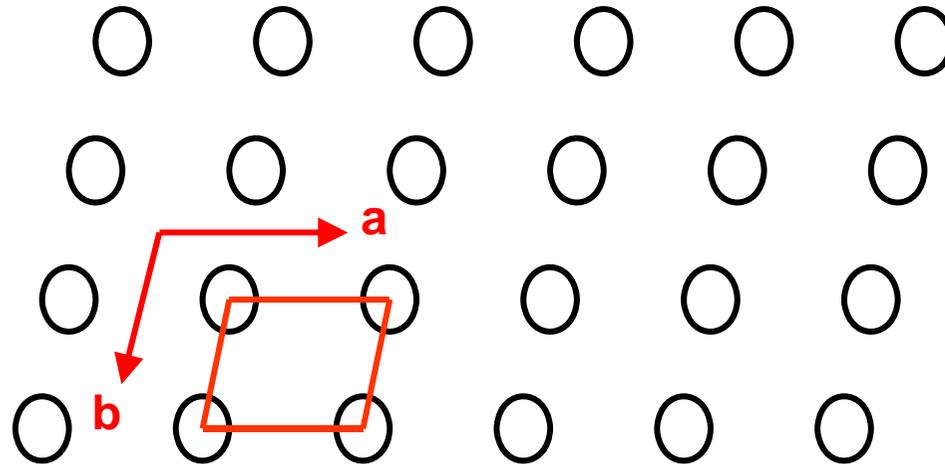
Der Aufbau kristalliner Stoffe: Kristallographie



Liegen alle Atome, Ionen, Moleküle (atomare Aggregate) dreidimensional geordnet vor, so läßt sich die Objektanordnung durch ein mathematisches Gitter beschreiben. Die kleinste Einheit eines solchen Gitters ist die **Elementarzelle**.

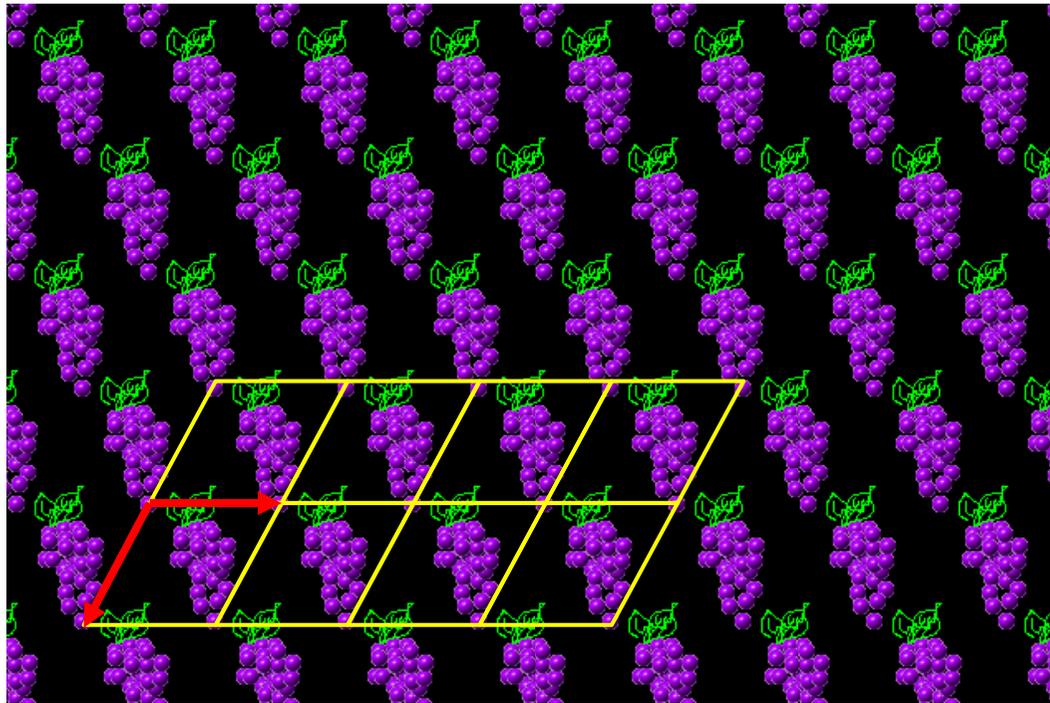


Der Aufbau kristalliner Stoffe

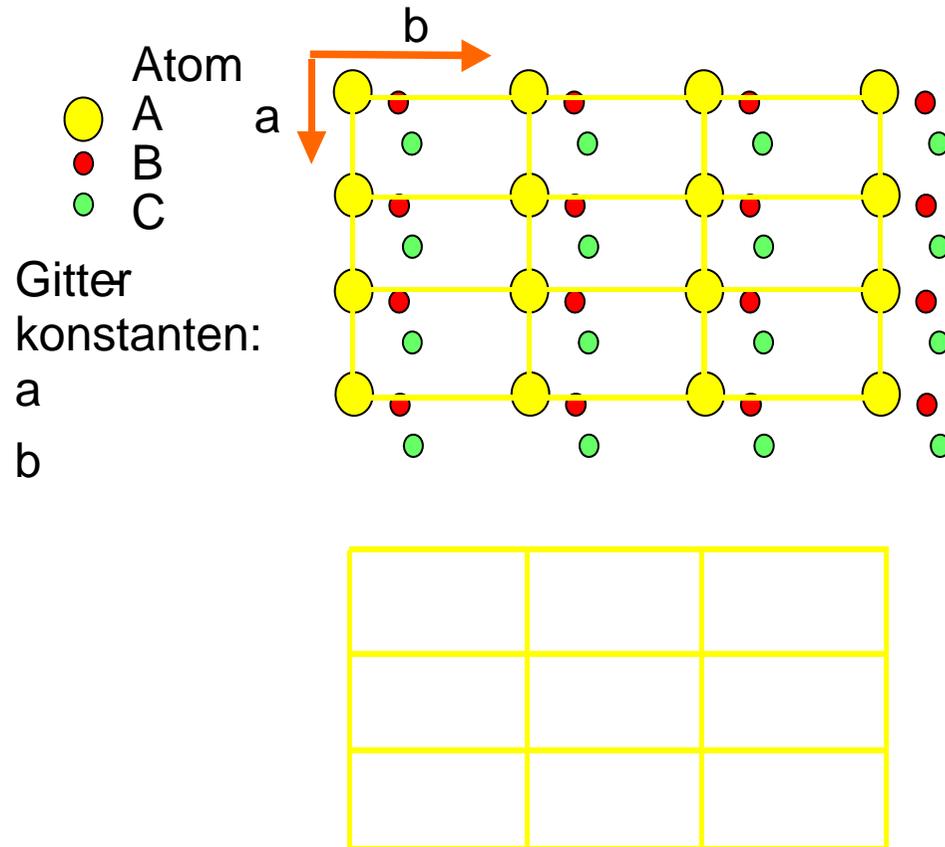


Die Elementarzelle ist eine imaginäre Box mit den Kantenlängen (Vektor !) a , b , und c sowie den Winkeln α , β und γ .

Die Elementarzelle ist die kleinste Einheit eines Kristalls, durch deren translatorische Aneinanderreihung in den 3 Raumrichtungen der gesamte Kristall aufgebaut wird.



Beispiel für eine zweidimensionale Elementarzelle



Kristallstruktur

=



+

Gitter

Die Kristallstruktur ist durch die Raumkoordinaten der atomaren Bausteine bestimmt. Die Kenntnis der Symmetrie vereinfacht die Beschreibung.



Symmetrieeigenschaften

**Symmetrie bedeutet gesetzmäßige Wiederholung eines Motivs.
(Alle Deckoperationen heißen Symmetrieoperationen.)**



**Sind ein Punkt, eine Gerade oder eine Ebene dadurch
ausgezeichnet, daß sie nach Einwirkung einer Symmetrieoperation
am Ort verbleiben, so nennt man sie das zugehörige
Symmetrieelement.**



Die Kenntnis der Symmetrieelemente bringt erhebliche Vorteile.



Einen kristallinen Feststoff kann man sich aufgebaut denken aus vielen, dreidimensional entlang der drei Zellachsen aneinandergereihten Elementarzellen (Translationssymmetrie, Translationsperiodizität).

Als mögliche Formen der Elementarzelle kommen nur Parallelepipet in Frage.

7 verschiedene Formen existieren, die als die **7 Kristallsysteme** bezeichnet werden.

Weiterhin existieren sog. **Zentrierte Zellen**, wenn zusätzliche Gitterpunkte z.B. im Zellzentrum oder den Flächenmitten existieren: Innen- (Raum-)zentrierte- oder flächenzentrierte Zellen.

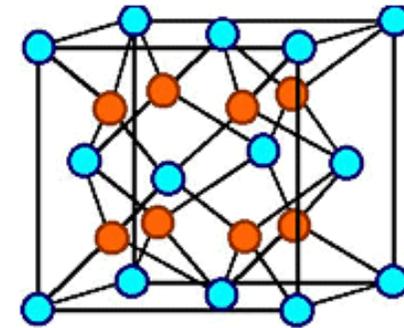
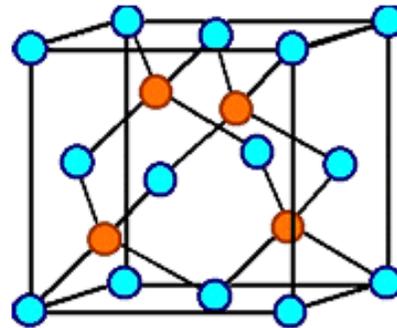
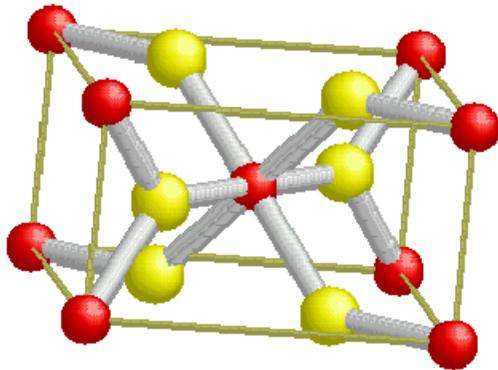
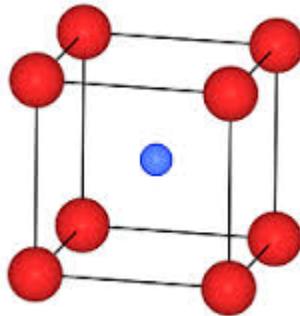
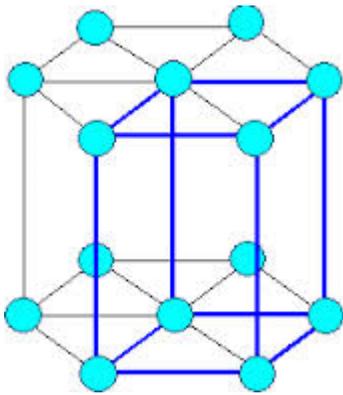


Die 7 Kristallsysteme

Kubisch	$\mathbf{a = b = c}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$\mathbf{a = b \neq c}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Orthorhombisch	$\mathbf{a \neq b \neq c}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$\mathbf{a = b \neq c}$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Trigonal/ Rhomboedrisch	$\mathbf{a = b \neq c}$ $\mathbf{a = b = c}$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Monoklin	$\mathbf{a \neq b \neq c}$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta > 90^\circ$
Triklin	$\mathbf{a \neq b \neq c}$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$



Elementarzellen: Beispiele





Beispiel: Steinsalz/Kochsalz NaCl:

Steinsalz NaCl kristallisiert in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter,
Gitterkonstanten $a = 0,562767 \text{ nm}$, d.h.:
 $a = b = c = 0,562767 \text{ nm}$ ($5,62767 \text{ \AA}$)
und $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

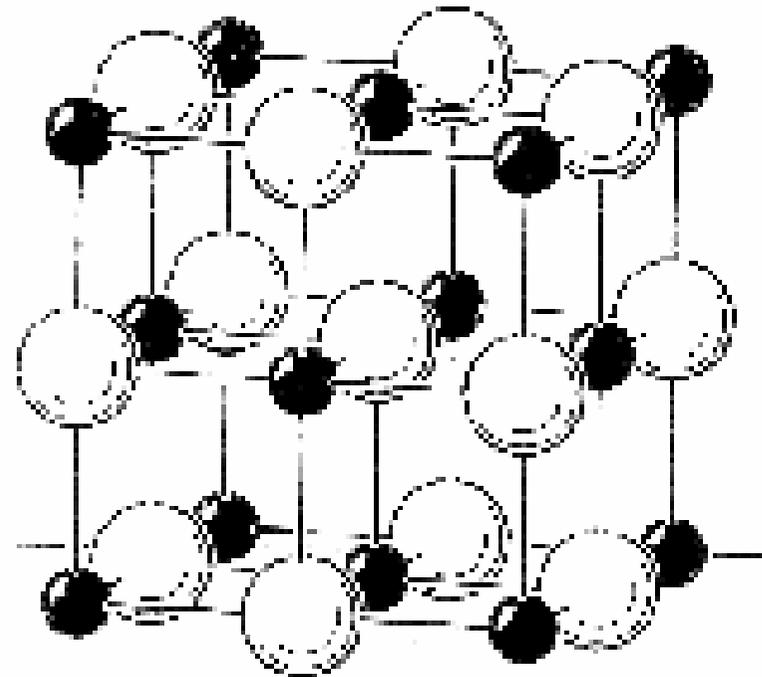
4 Ionen Na^+ und Cl^- in der Elementarzelle, d.h.

Formeleinheit $Z = 4$.

Die Basis ist:

$\text{Cl}^- : 0,0,0 \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

$\text{Na}^+ : \frac{1}{2}, 0,0 0, \frac{1}{2}, 0 0,0, \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$





Berechnung der Dichte : $\rho = m/V \text{ g/cm}^3$

mit: m = Masse der sich in der EZ

befindenden Bausteine (Formeleinheiten),

V = Volumen der EZ

$$m = M Z / N_A,$$

M = molare Masse, N_A = Avogadro-

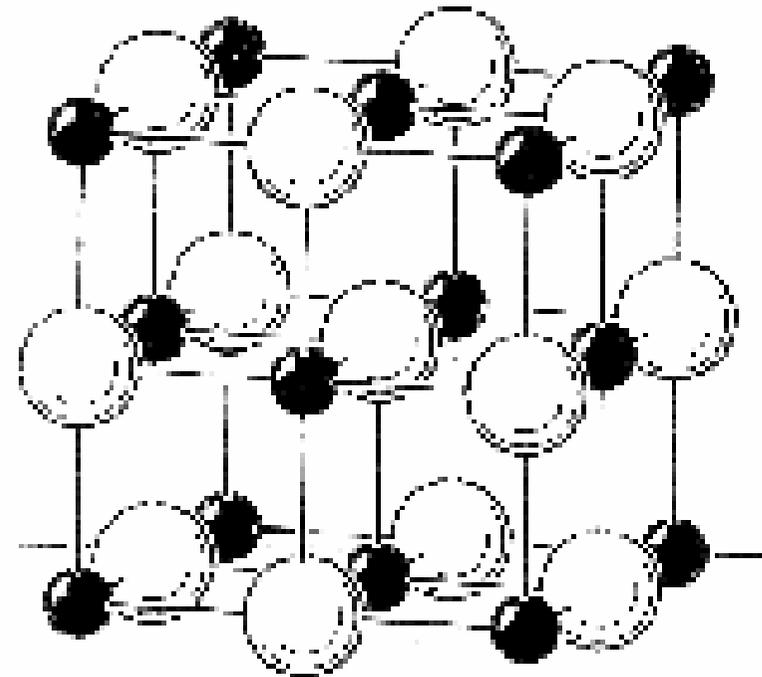
Konstante = $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$$\text{also: } \rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V} \quad [\text{g/cm}^3]$$

Für NaCl ergibt sich mit $M_{\text{Na}} = 22,99 \text{ g/mol}$

und $M_{\text{Cl}} = 35,453 \text{ g/mol}$:

$$\rho = 2,187 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{Röntgendichte})$$



AB-Strukturen

	KZ	Umgebung	Koordinationpolyeder
Natriumchlorid	NaCl 6 : 6	Na ⁺ von 6 Cl ⁻ Cl ⁻ von 6 Na ⁺	Oktaeder Oktaeder
Cäsiumchlorid	CsCl 8 : 8	Cs ⁺ von 8 Cl ⁻ Cl ⁻ von 8 Cs ⁺	Würfel Würfel
Zinksulfid, Zinkblende	ZnS 4 : 4	Zn ²⁺ von 4 S ²⁻ S ²⁻ von 4 Zn ²⁺	Tetraeder ITetraeder

AB₂-Strukturen

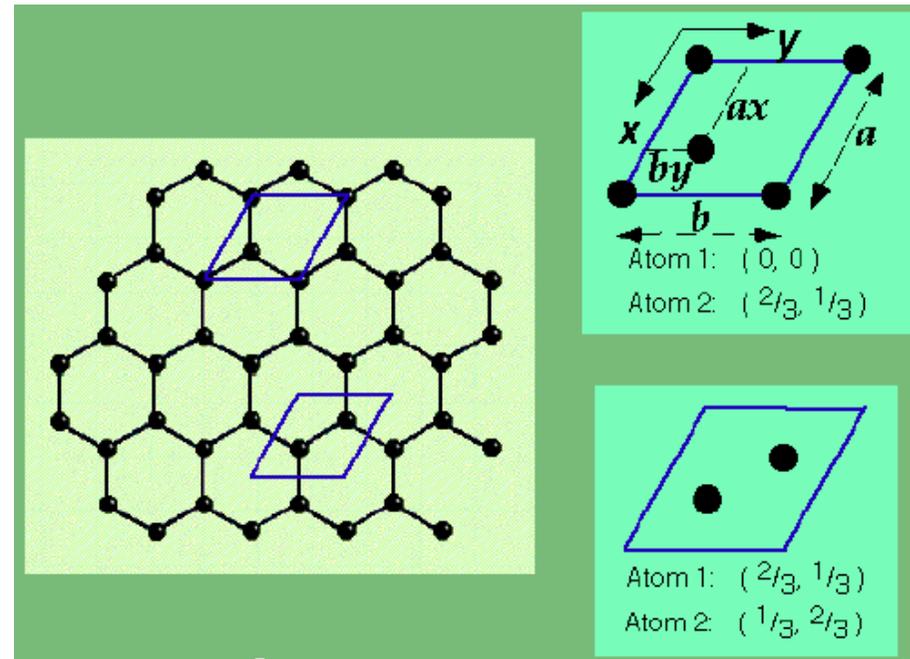
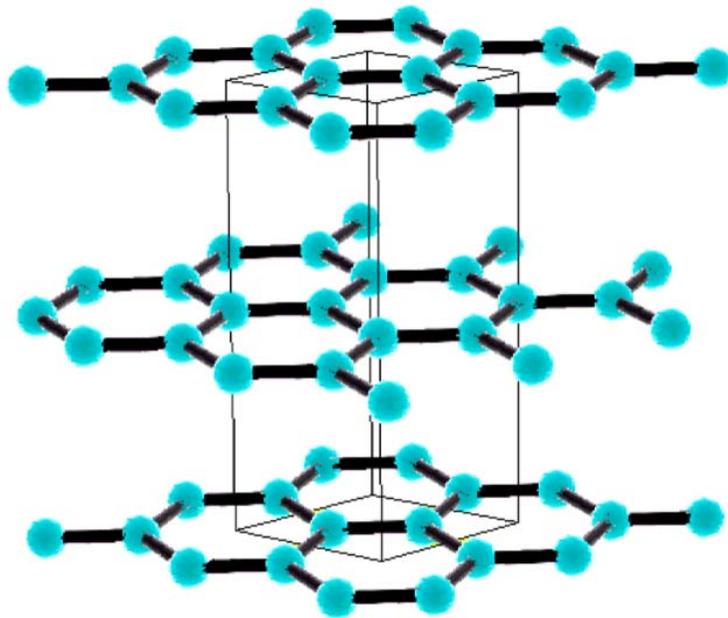
	KZ	Umgebung	Koordinationspolyeder
Fluorid-Typ	CaF ₂ 8 : 4	Ca ²⁺ von 8 F ⁻ F ⁻ von 4 Ca ²⁺	Würfel Tetraeder
Rutil-Typ	TiO ₂ 6 : 3	Ti ⁴⁺ von 6 O ²⁻ O ²⁻ von 3 Ti ⁴⁺	Oktaeder Gleichseitiges Dreieck
Cristobalit-Typ	SiO ₂ 4 : 2	Si von 4 O O von 2 Si	Tetraeder Lineare Anordnung



Kovalente und molekulare Gitter

Die Modifikationen des Kohlenstoffs bilden kovalente Gitter: **Graphit**

Elementarzelle: hexagonal $a = 2.47$, $b = 2.47$, $c = 6.79$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. RG $P6_3/mmc$, C-C 1.415 Å, 3.35 Å senkrecht zu den hexagonalen Schichten, elektrisch leitfähig innerhalb der Schichten





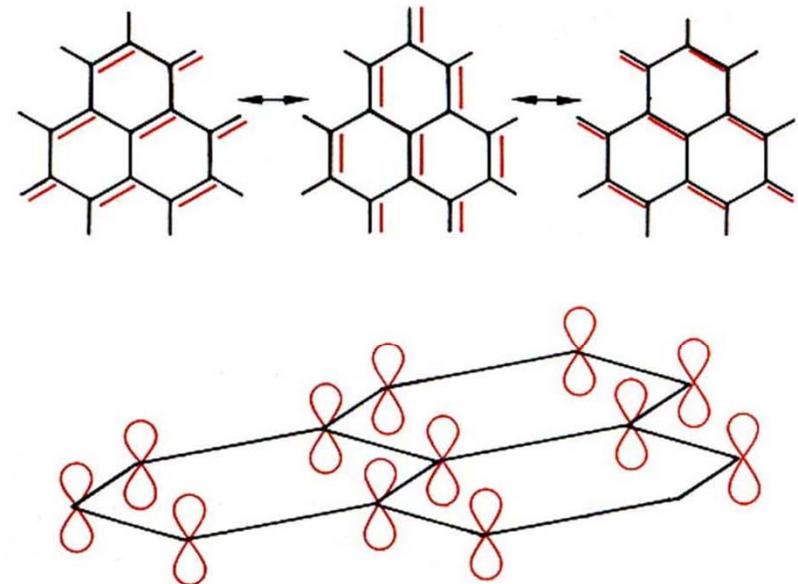
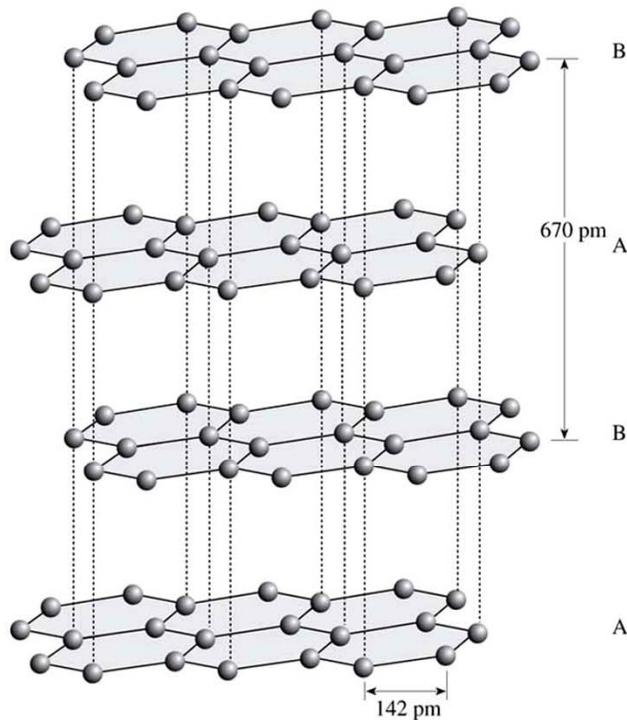
Graphit: Struktur und Bindung

Schichtstruktur; Schichtabstand 335 pm

anisotrope Leitfähigkeit;

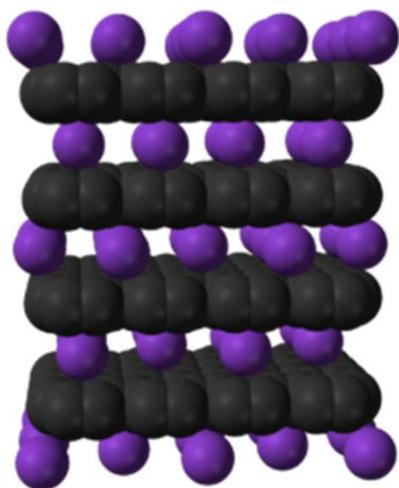
Leitfähigkeit: parallel zur Schicht: $10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

senkrecht zur Schicht $1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$



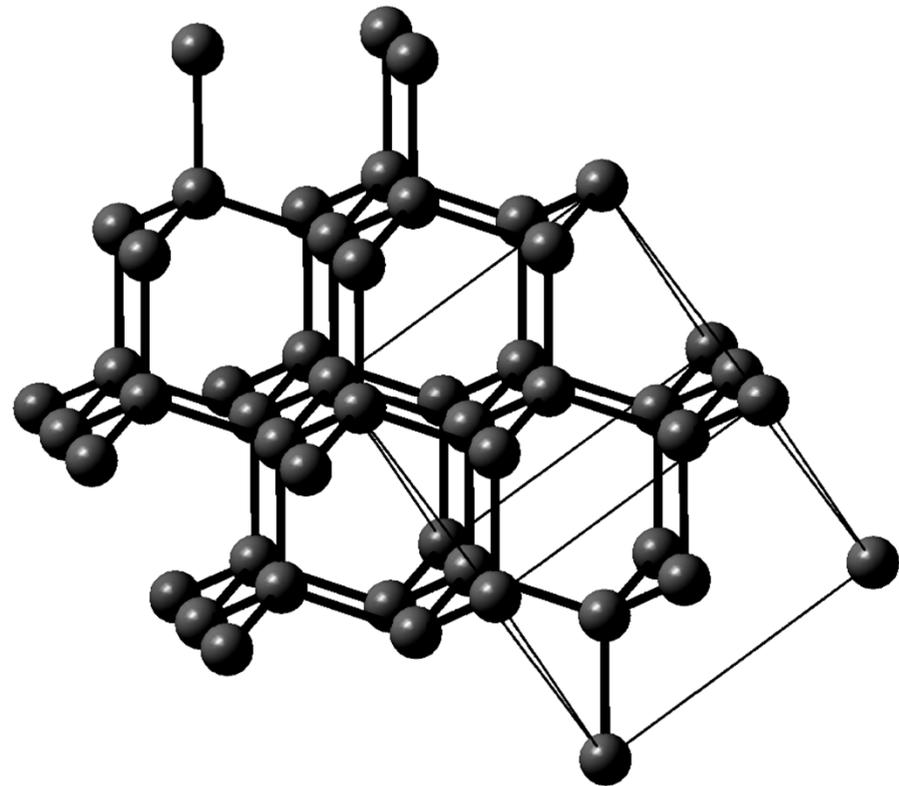
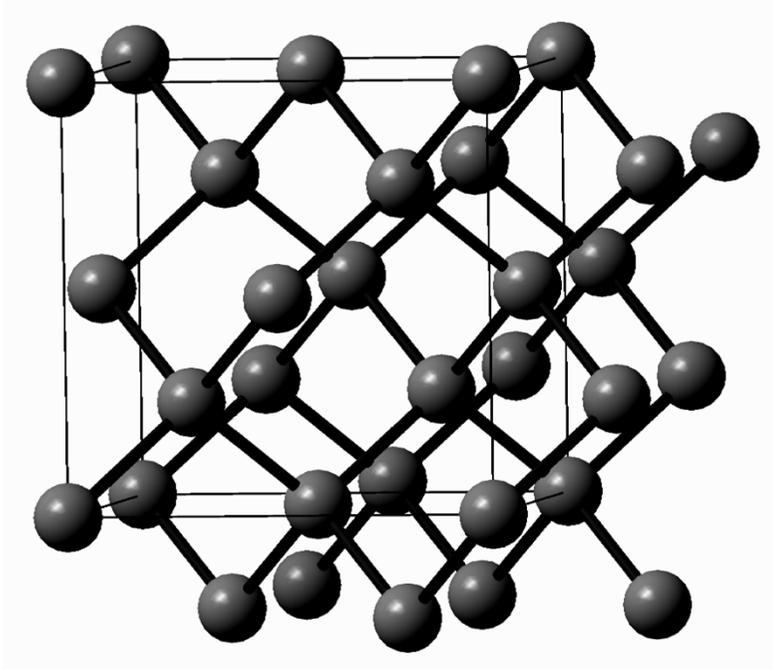


Graphit-Interkalationsverbindungen C_8K , C_8Na



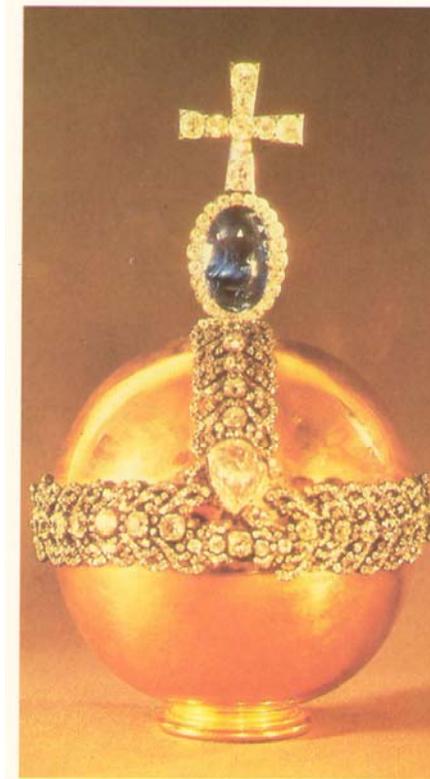


Diamant





Der Shah (88,7 Karat) hat seine ursprüngliche Form behalten, nur die Kanten und Spitzen sind leicht angeschliffen. Deutlich erkennbar sind die eingravierten Schriftzüge.





Vergleich

Diamant

Graphit

Farbe

farblos, stark lichtbrechend

schwarz-silbrig

elektr. LF

Isolator

guter Leiter

Wärme-LF

5 x besser als Cu

den Metallen

vergleichbar

Härte (n. Mohs)

10

0,5

Dichte (g/cm³)

3,52

2,25

Bau

räuml. Tetraedernetz

Schichtengitter

Reaktion mit Na

./.

viele Verb.



Elementarer Kohlenstoff existiert in 3 Modifikationen

Graphit



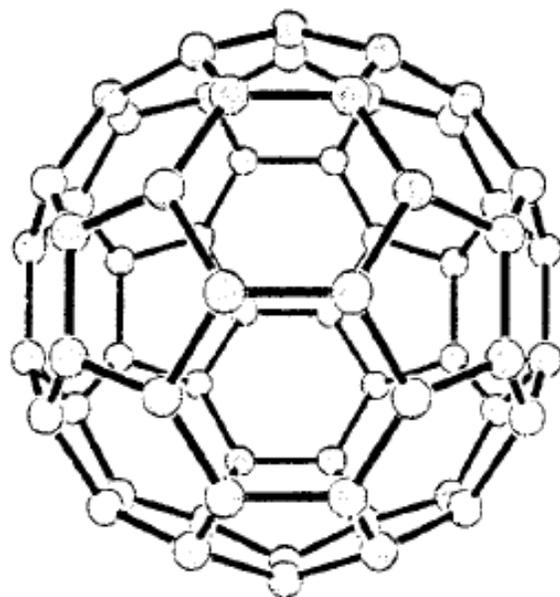
Diamant



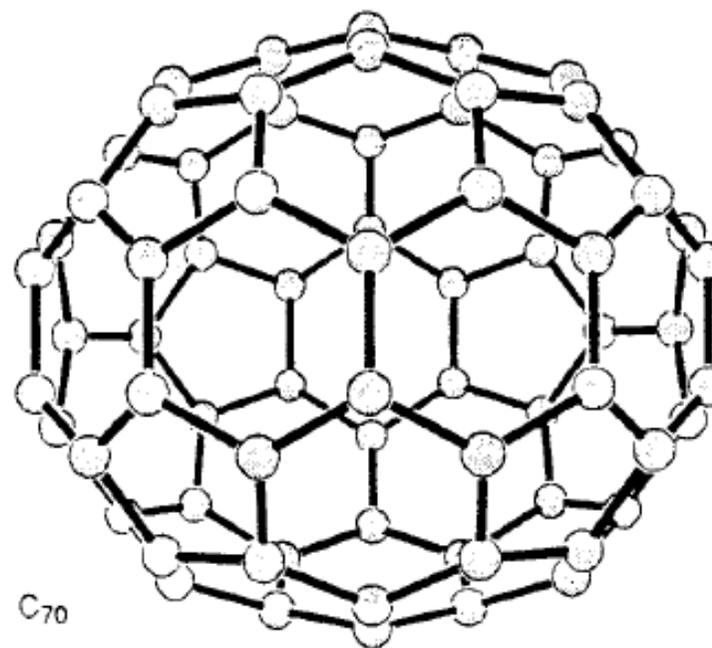


Buckminsterfullerene

Struktur der Fullerene C_{60} (Fußball) und C_{70} (Rugby-Ball)



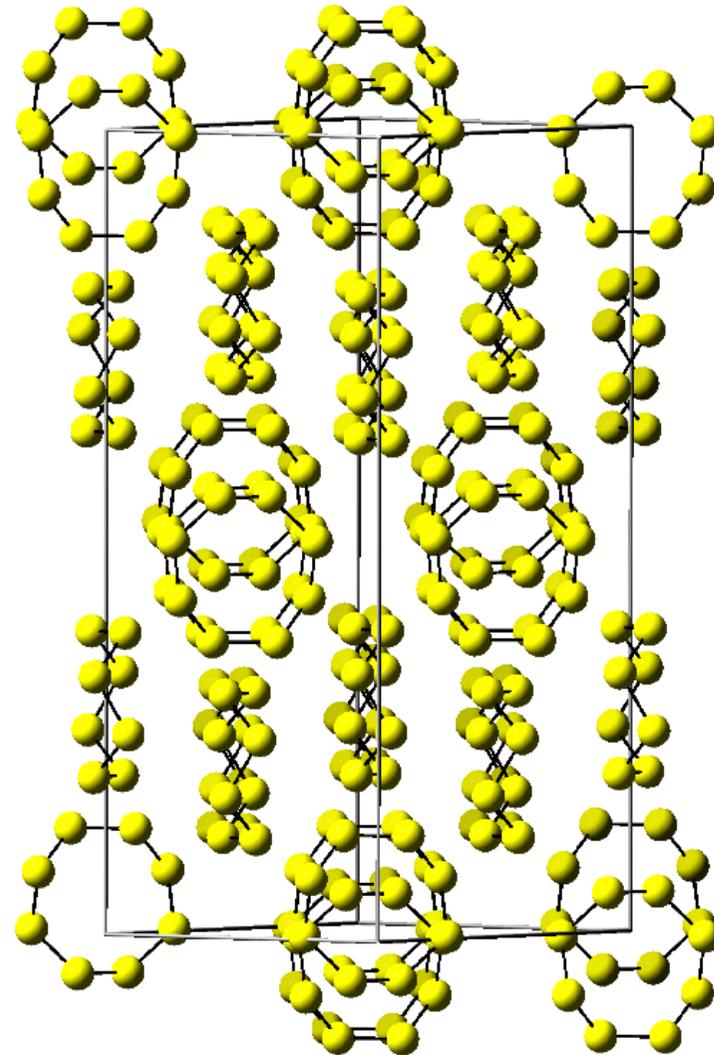
C_{60}



C_{70}



Ein Beispiel für einen molekularen
Feststoff: Schwefel S_8 -Ringe





Der metallische Zustand – Metallbindung

80% der Elemente im Periodensystem sind Metalle.

In den Hauptgruppen - links der Grenze B, Si, Ge, Sb, At

In den Nebengruppen - alle Elemente sind Metalle.

Halbmetalle sind : B, Si, Ge, As, Sb, Se, Te und bestimmte Modifikationen einiger Elemente,

z. B. graues Zinn ($T < + 13 \text{ °C}$), schwarzer Phosphor

Schmelzpunkte: Von -39 °C Quecksilber bis 3410 °C Wolfram

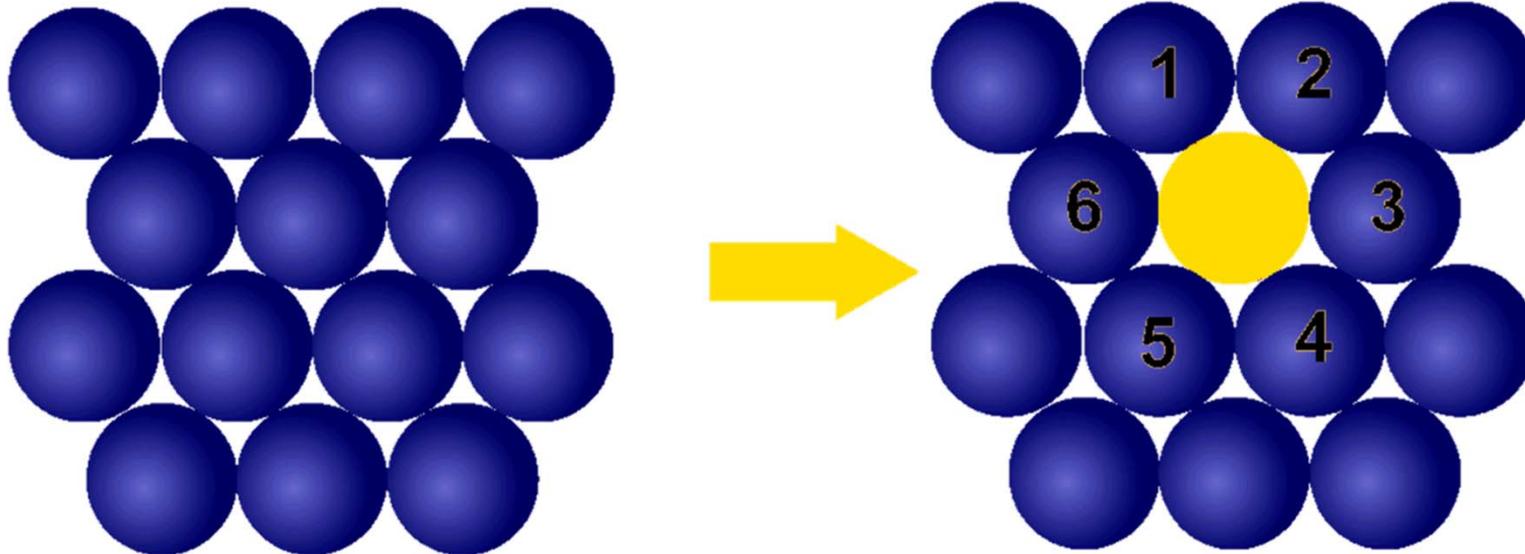
Eigenschaften

- Metallischer Glanz der Oberfläche, Undurchsichtigkeit
- Verformbarkeit
- Elektrische Leitfähigkeit ($> 10^6 \text{ } \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$) Cu: 65, Ag: 66, Au 49 ($10^6 \text{ } \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$)
- Hohe thermische Leitfähigkeit
- geringe Wärmekapazität
- geringe Ionisierungsenergie $< 10 \text{ eV}$, leichte Ausbildung von Kationen



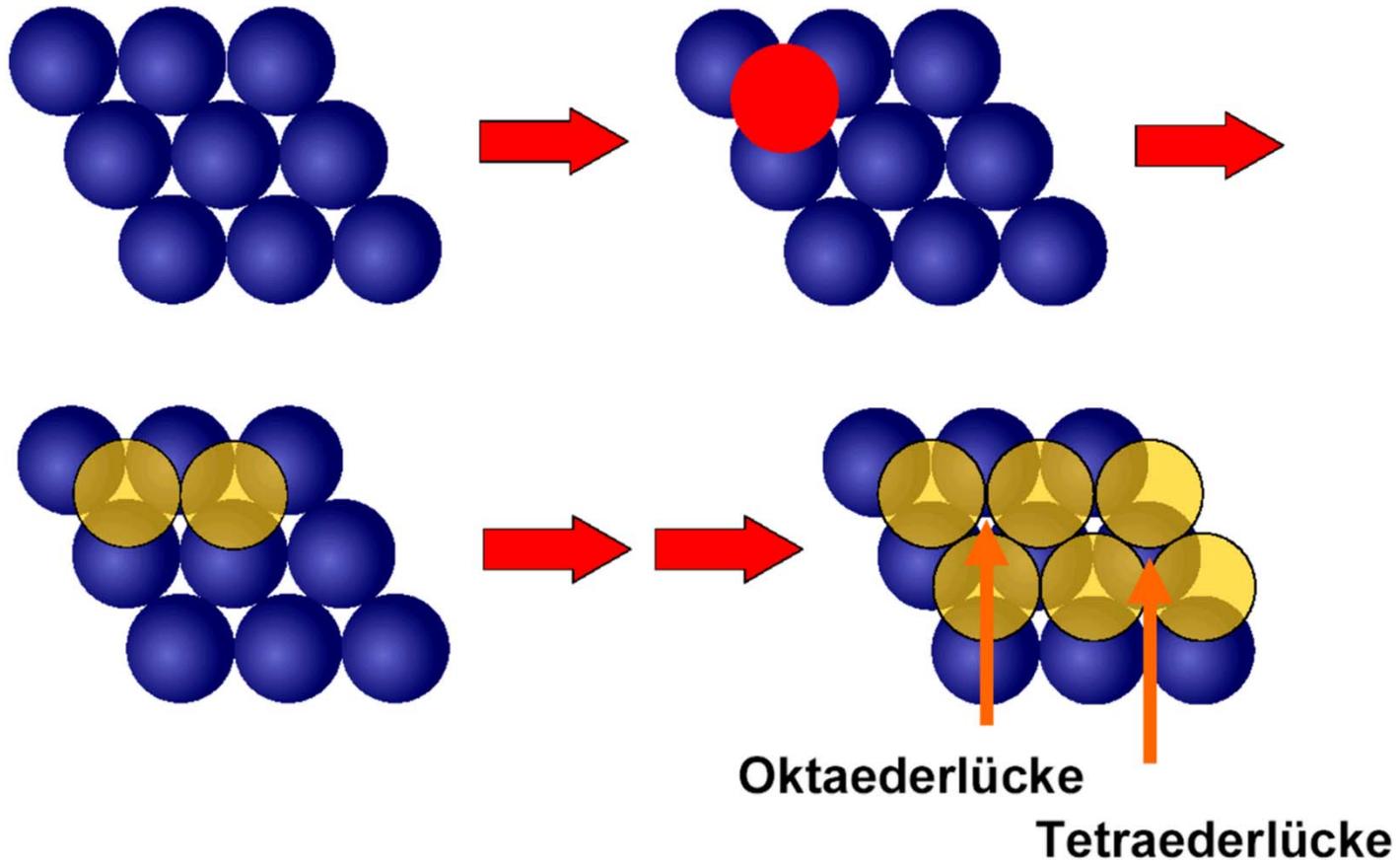
**Die wichtigsten Metallstrukturen: Wie die Metallatome
im festen Zustand angeordnet sind
Dichtestpackungen - Metallstrukturen**

Kugelpackungen



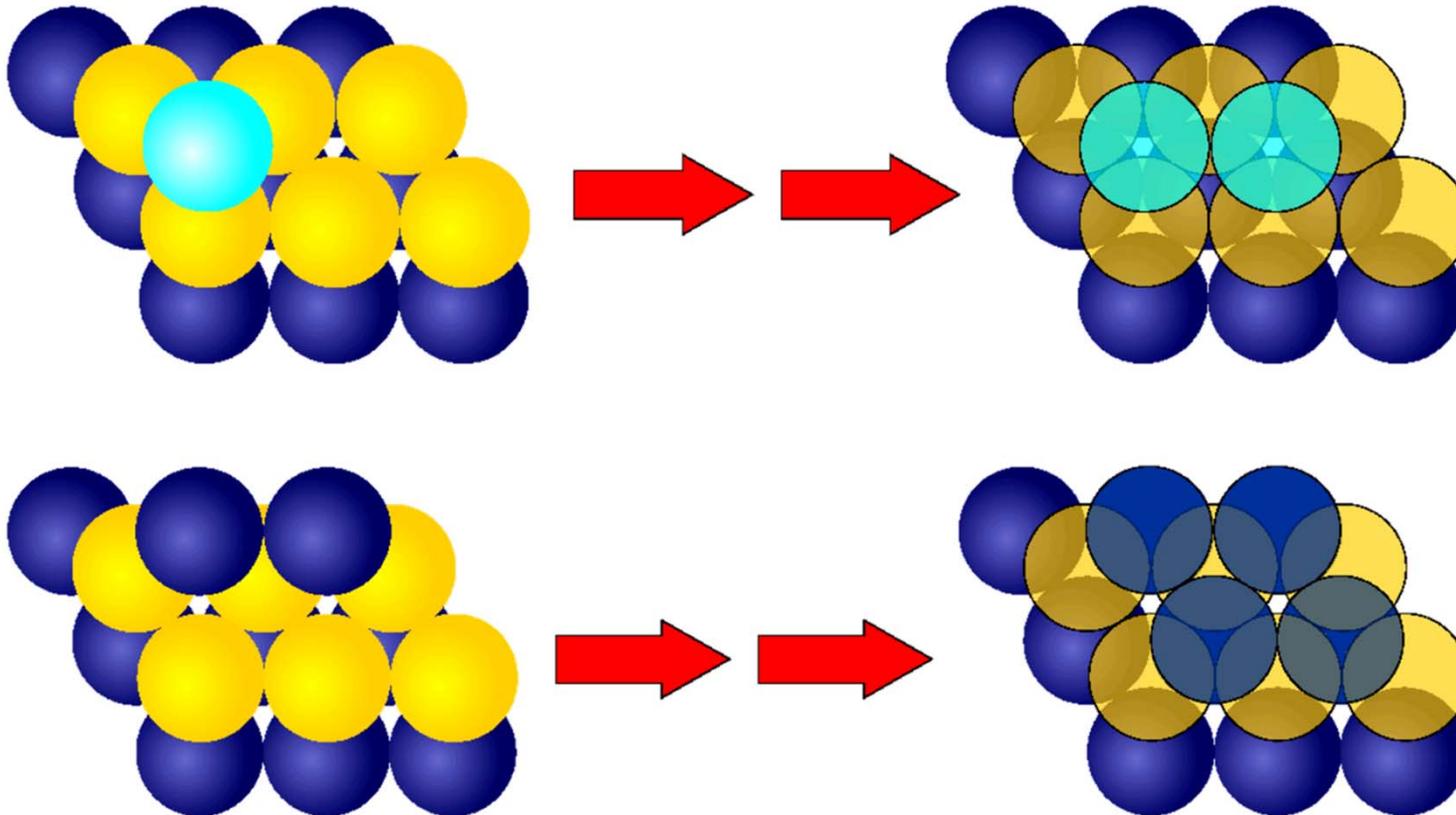


Kugelpackungen





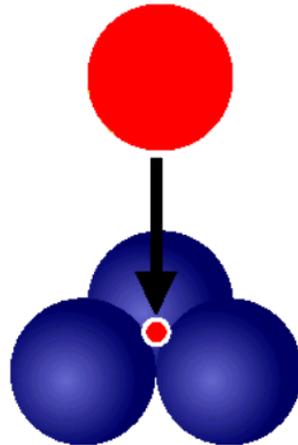
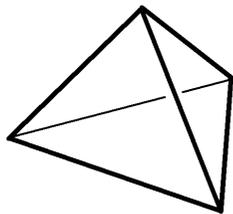
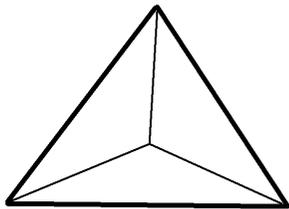
Kugelpackungen



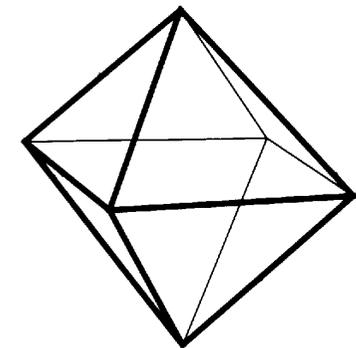
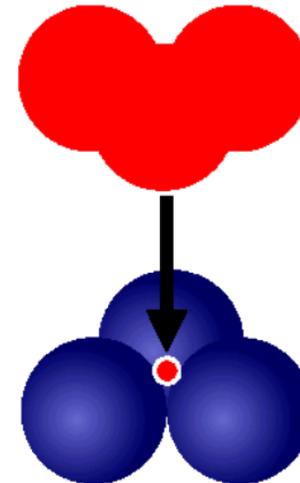


Tetraedrische und oktaedrische Lücken

Tetraeder-
lücke

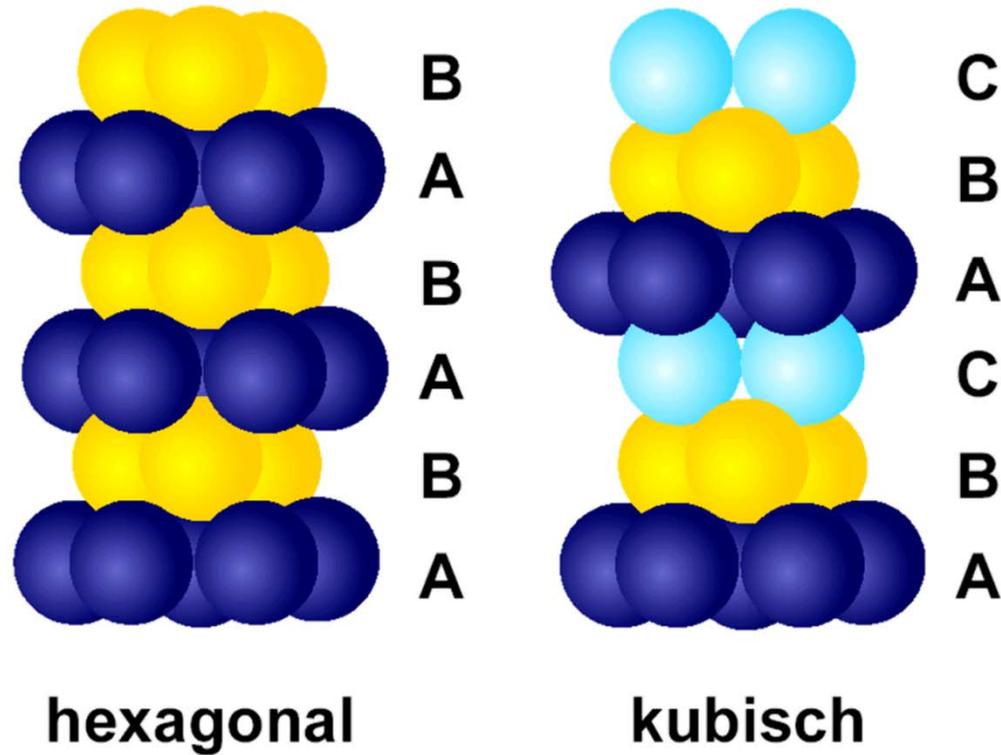


Oktaeder-
lücke



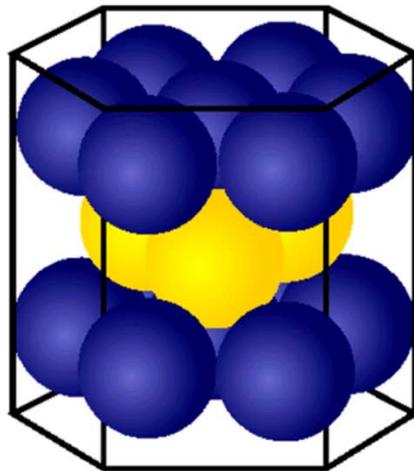


Kubisch und hexagonal dichteste Kugelpackung

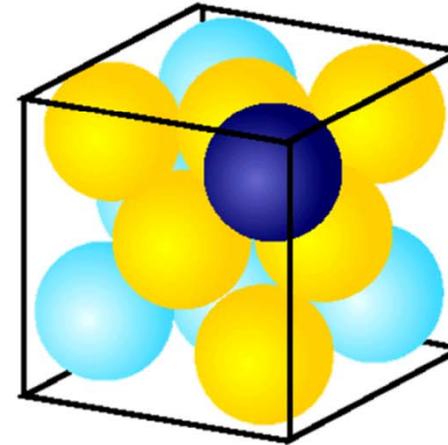




Wo kommen die Bezeichnungen her ?

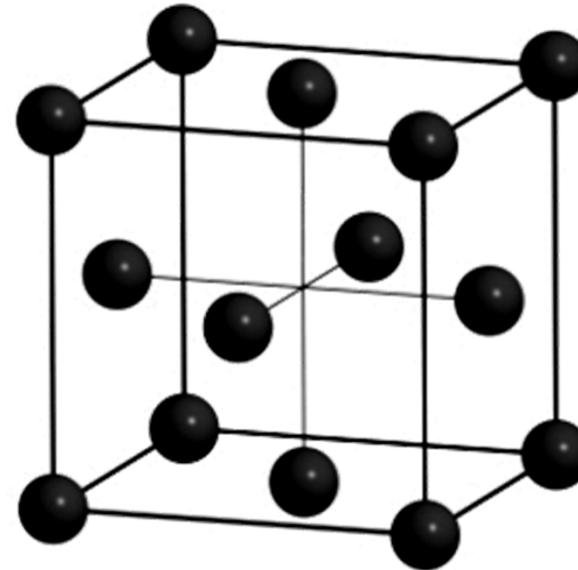
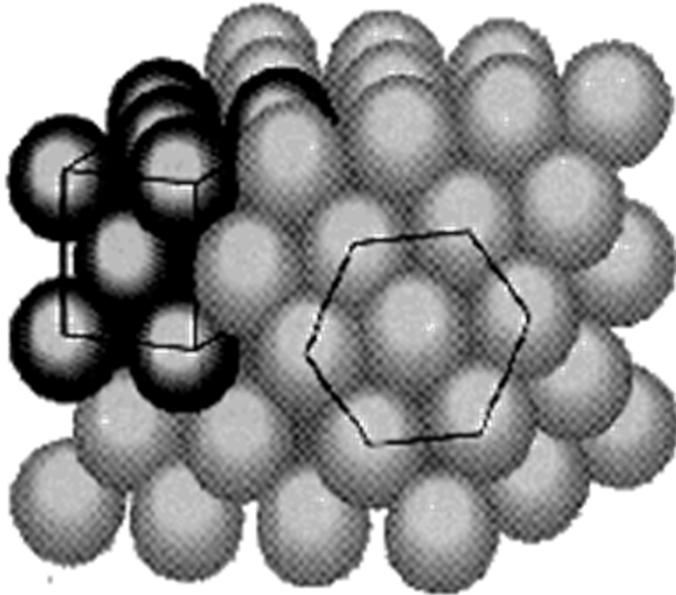


hexagonal



kubisch

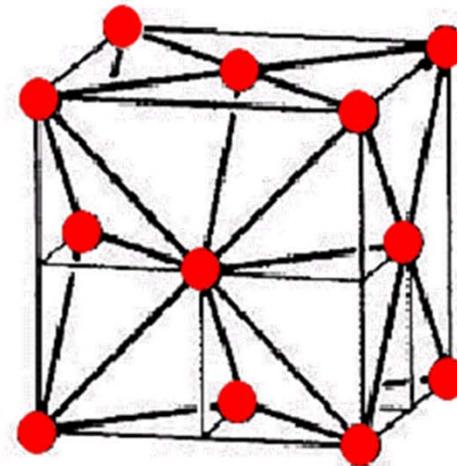
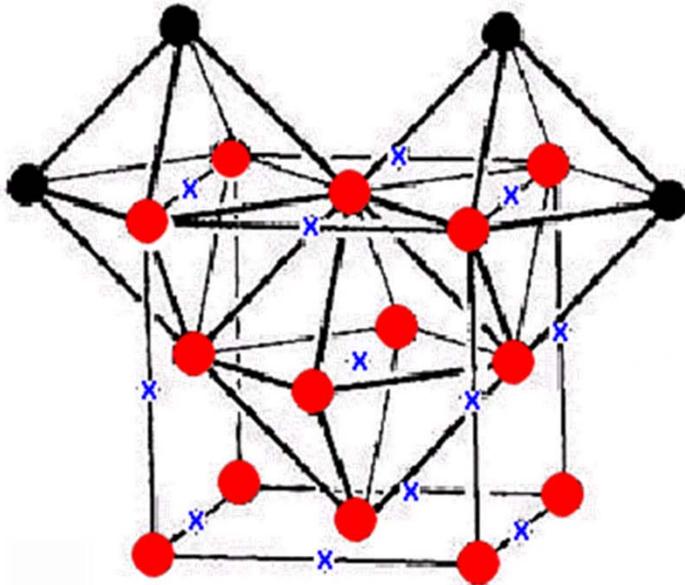
Hexagonal dichte Packung mit ABAB-Schichtfolge: Hexagonale Elementarzelle mit Gittervektoren parallel bzw. senkrecht zu den Atomschichten. (Magnesium-Typ, englisch *hexagonal closed packed*, hcp).



Der Name „kubisch dichte Kugelpackung“ leitet sich von der kubisch-flächen-zentrierten Elementarzelle ab, mit der die hexagonale Schichtfolge von Kugel- (oder Atom-) anordnungen ABCABC beschrieben werden kann. Die Richtung der Gittervektoren liegt weder in noch senkrecht zu den hexagonalen Schichten! (Kupfer-Typ, englisch *cubic closed packed, ccp*).



Lage der Oktaeder- und Tetraederlücken in der kubisch-flächenzentrierten Elementarzelle:



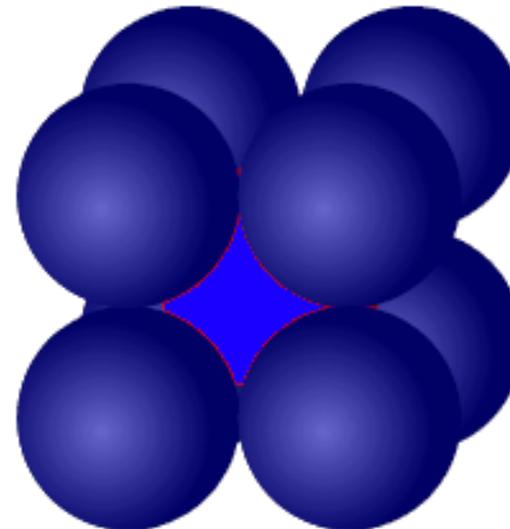
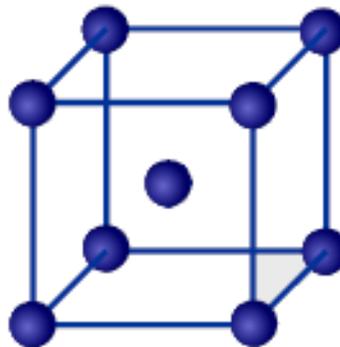
N Atome koordinieren in den dichtesten Kugelpackungen $2N$ Tetraederlücken und N Oktaederlücken. Die gezeigte Elementarzelle enthält insgesamt 4 Atome, demzufolge befinden sich in der Elementarzelle 4 Oktaederlücken und 8 Tetraederlücken.



Kubisch-Innenzentrierte Packung

Als dritter Packungstyp existiert die kubisch innenzentrierte Packung. Die Koordinationszahl eines jeden Atoms ist hier nur $KZ = 8$. Der Raum ist bei dieser Anordnung zu 68 % durch Kugeln erfüllt. Daher ist es keine Dichtestpackung. Dieser Strukturtyp wird auch als Wolfram-Typ bezeichnet (engl. *body centered cubic, bcc*).

kubisch
innenzentriert





Bei den beiden dichtesten Kugelpackungen (kubisch und hexagonal dicht) wird eine Raumerfüllung durch die gleichgroßen (Atom-) Kugeln von 74 % erreicht. Dichteste Kugelpackungen ergeben sich durch Stapelung von hexagonalen Kugelschichten. In diesen Kugelpackungen hat jedes Atom eine Koordinationszahl (= Anzahl nächster Nachbarn) von 12 (6 benachbarte Kugeln in dergleichen hexagonalen Schicht, 3 darüber und 3 darunter).

hexagonal-dichteste Kugelpackung (hdp)
hexagonal closed packing (hcp)

74% Raumerfüllung

kubisch-dichteste Kugelpackung (kdp)
face centered cubic (fcc)

74% Raumerfüllung

kubisch innenzentrierte Kugelpackung
body centered cubic (bcc)

68% Raumerfüllung

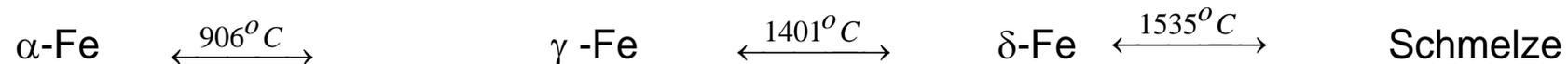


Einige Metalle können auch in mehreren Strukturformen vorkommen. Dieses Phänomen bezeichnet man als Polymorphie. Eisen z. B. kommt in drei Modifikationen vor:

α -Eisen, kubisch innenzentriert (bcc), bis 906°C stabil

γ -Eisen, kubisch flächenzentriert (fcc), bis 1401°C stabil

δ -Eisen, kubisch innenzentriert (bcc), bis 1535°C (Schmelzpunkt)



Durch diese unterschiedlichen Modifikationen wird deutlich, warum es von sehr großem Vorteil ist Metalle wie z. B. Eisen zur mechanischen Bearbeitung auf eine bestimmte Temperatur zu erhitzen. Die Duktilität von Metallen (Ziehen, Walzen, Hämmern) beruht darauf, dass in ausgezeichneten Ebenen eine Gleitung möglich ist. Gleitebenen sind vor allem Ebenen dichtester Packung, da innerhalb der Ebenen der Zusammenhalt stark ist.

In der kubisch flächenzentrierten Struktur (fcc) existieren senkrecht zu den vier Raumdiagonalen der kubischen Elementarzelle vier Scharen dicht gepackter Ebenen. Bei der hexagonal dichtesten Packung (hcp) existiert nur eine solche Ebenenschar. Deshalb sind Metalle mit kubisch dichtester Packung (fcc) relativ weiche, gut zu bearbeitende, also duktile Metalle, während Metalle mit hexagonal dichtester Packung (hcp) und besonders kubisch innenzentrierte Metalle (bcc) eher spröde sind.