



UNIVERSITÄT ROSTOCK

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Chemie

Abteilung Anorganische Chemie/Festkörperchemie

Prof. Dr. Martin Köckerling

Vorlesung

Anorganische Chemie III - Festkörperchemie



Festkörperchemie (solid state chemistry) – Chemie des festen (Aggregat-) Zustandes

3D-verknüpfte Bausteine, z.B. in Metalloxiden, Salzen, Chalkogeniden, „kovalenten“ Verbindungen (Graphit, Diamant, Phosphor, Schwefel), Halogeniden, Metallen, Legierungen u.v.m.

Konsequenzen der 3D-Verknüpfung:

- **hohe Schmelzpunkte**  hohe Reaktionstemperaturen



Hohe Schmelzpunkte



hohe Reaktionstemperaturen





- spezielle Eigenschaften:

- Härte
- elektrische Leitfähigkeit
- Wärmeleitfähigkeit
- Elastische Eigenschaften
- Magnetismus insb. Ferromagnetismus
- spezielle optische Eigenschaften z.B. Doppelbrechung



Werkstoffe, Materialwissenschaften, Physik





Werkstoffe

„Ein Werkstoff ist ein Material, das technisch genutzt wird.“

Einteilung in

- Metallische Werkstoffe
- Nichtmetallische, anorganische Werkstoffe, (Keramiken, Gläser)
- Polymere (Kunststoffe)
- Verbundwerkstoffe

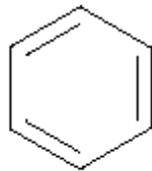
Makroskopische Eigenschaften von Werkstoffen, die ständig verbessert werden (Beispiele):

- Härte
- Temperaturbelastbarkeit
- Optische Eigenschaften
- Gewicht
- Temperaturleitfähigkeit
- Wärmeleitfähigkeit
- Wiederverwertbarkeit

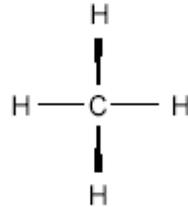


Vergleich: Molekülverbindungen – Festkörperverbindungen Exemplarisch einige Eigenschaften:

Discrete molecules

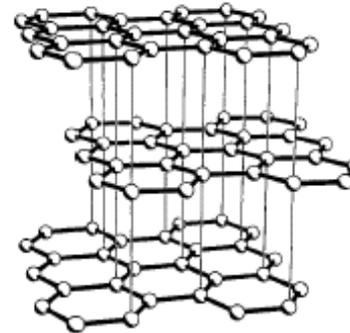


aromatic

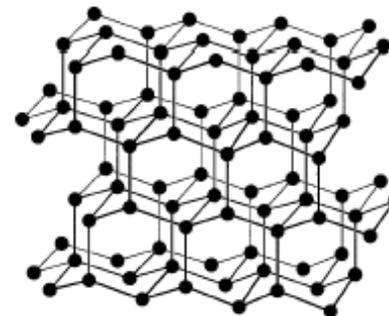
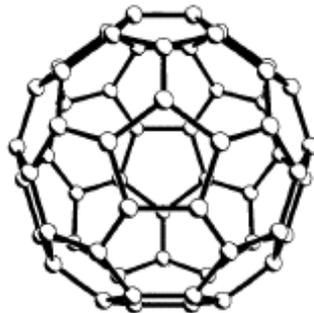


aliphatic

Covalent solids



conducting



insulating,
thermally
conducting
hard



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/cm ³)	3,52	2,25
Bau	räuml. Tetraedernetz	Schichtengitter
Reaktion mit Na	./.	viele Verb.



Elementarer Kohlenstoff existiert in 3 Modifikationen

Graphit



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.





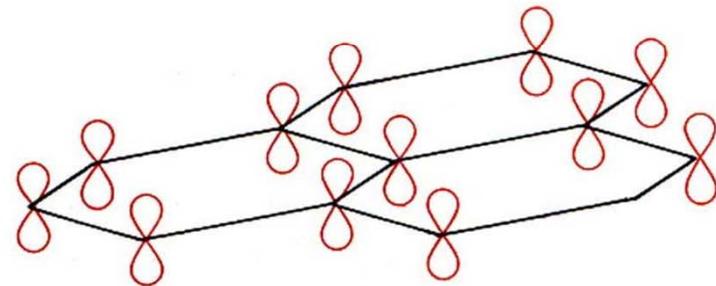
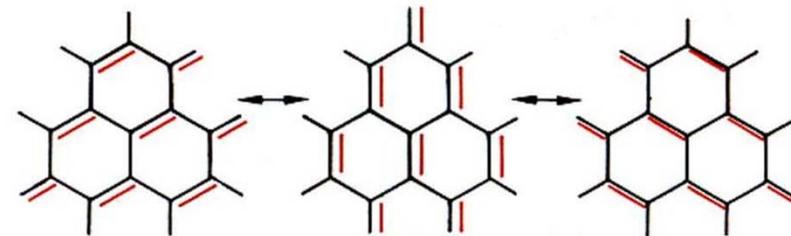
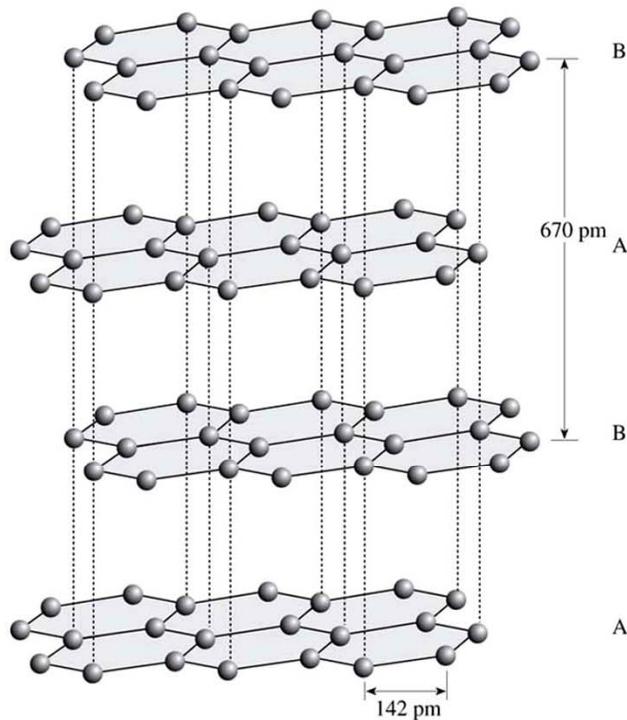
Graphit: Struktur und Bindung

Schichtstruktur; Schichtabstand 335 pm

anisotrope Leitfähigkeit;

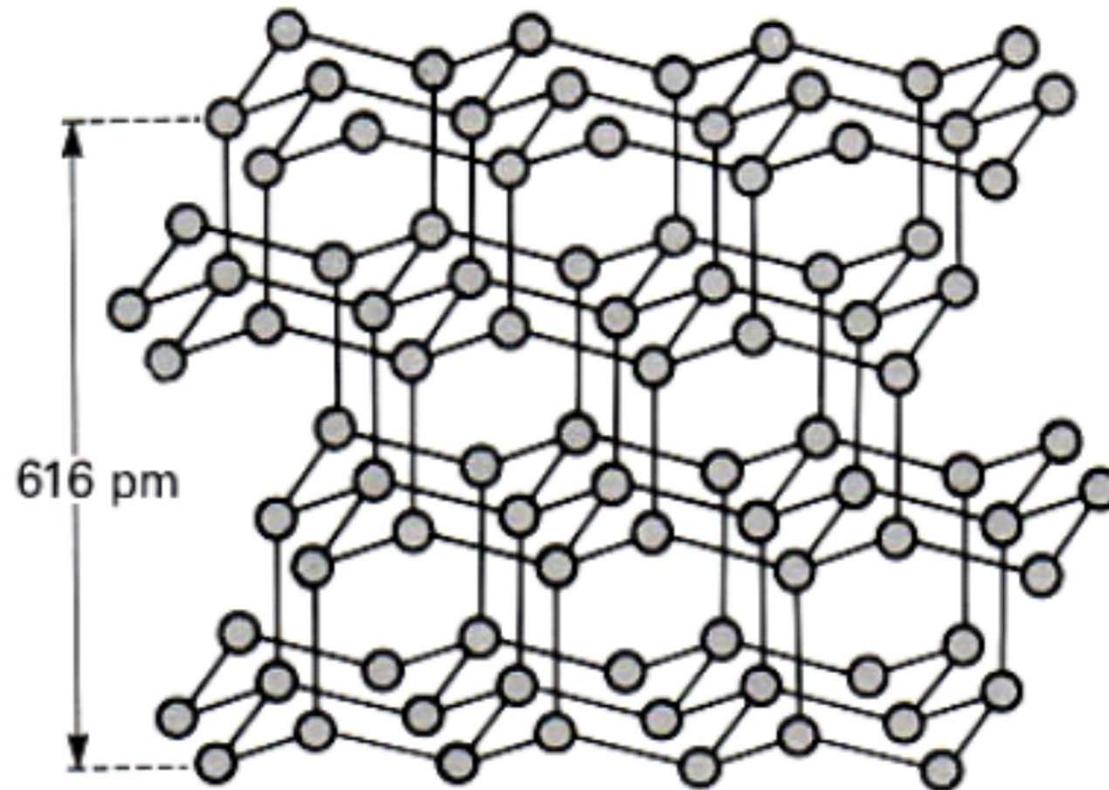
Leitfähigkeit: parallel zur Schicht: $10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

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



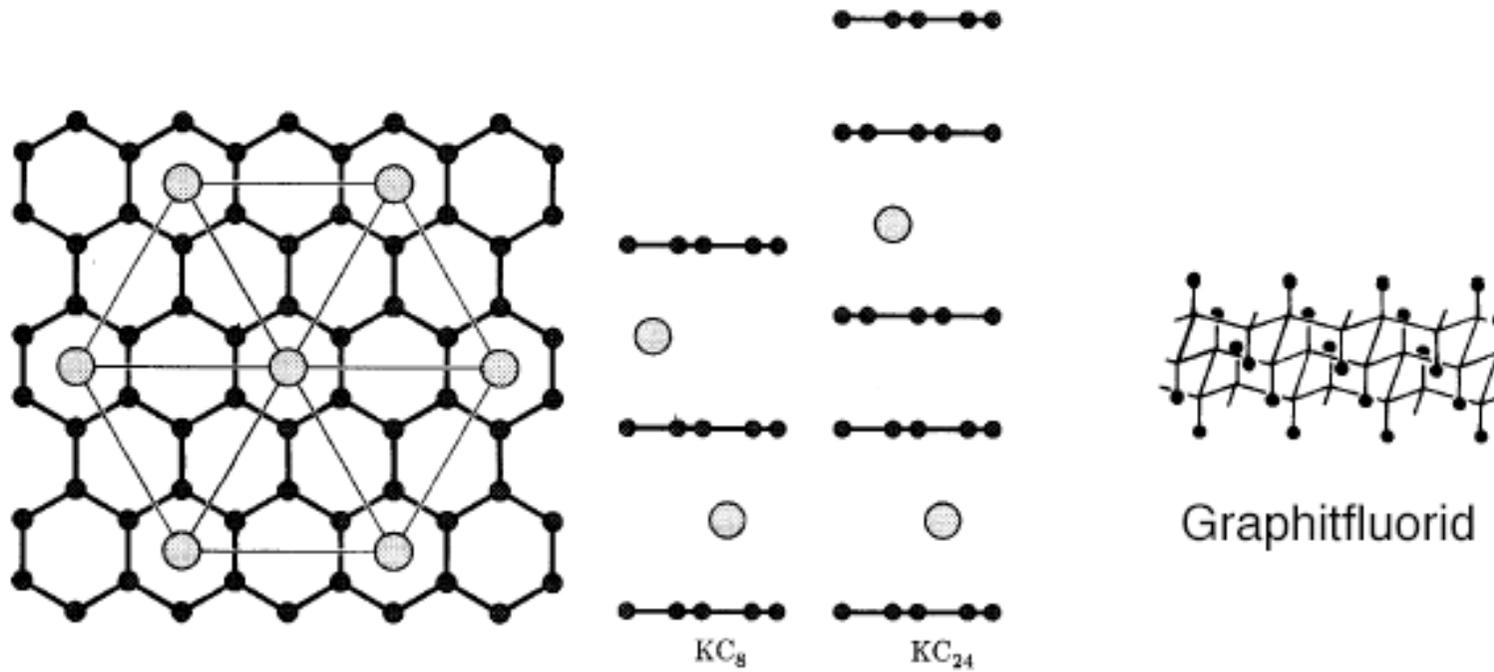


Diamant





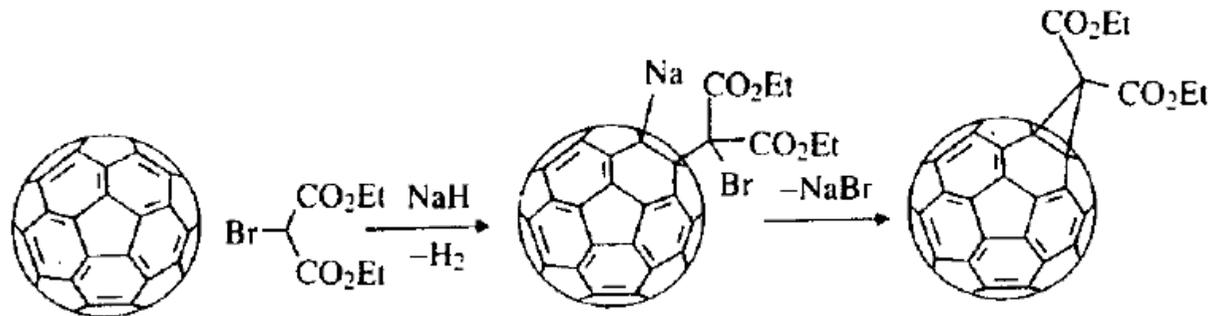
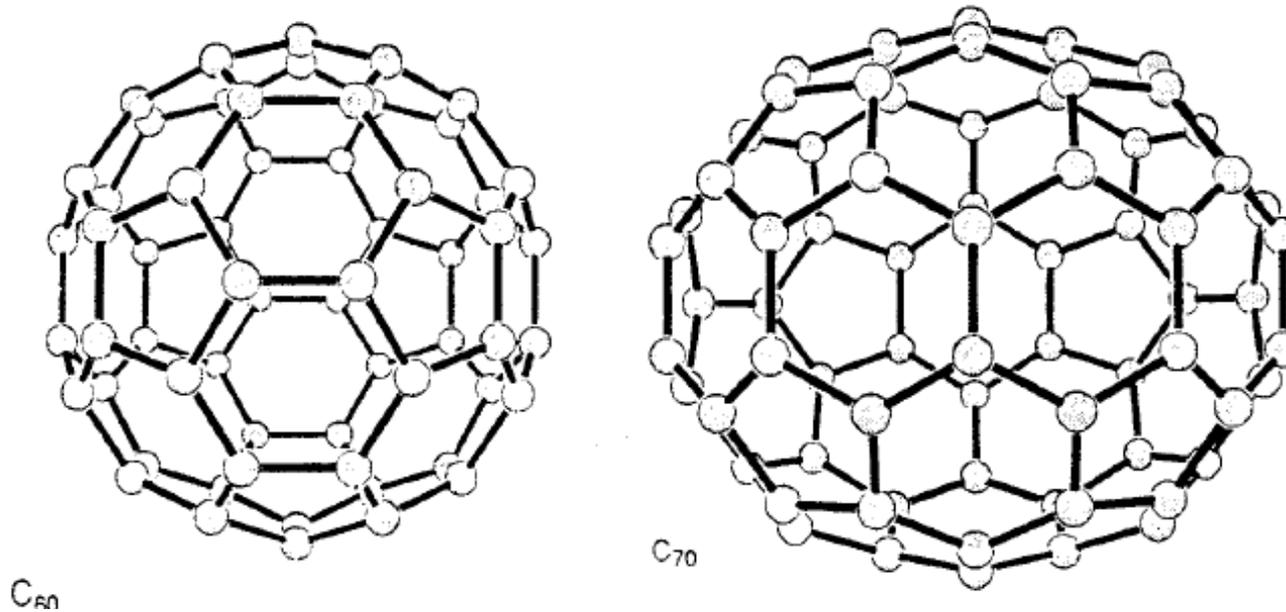
Reaktionsprodukte des Graphit



Alkalimetallinterkalationsverbindungen



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





Moleküle in Verbindungen wie z.B. HCl, C₆H₆ oder C₆₀ sind immer identisch und stöchiometrisch!

Dagegen können Festkörper **nichtstöchiometrisch** sein:

Beispiel „FeO“ ist tatsächlich Fe_{1-x}O. (Fe_{1-x}O · FeO_{1+x}) oder Na_xWO₃, WO_{3-x}

Dazu zählen auch „Feste Lösungen“ (solid solutions), die vielfach technisch genutzt werden und deren Eigenschaften stark von der tatsächlichen Zusammensetzung anhängen!

Beispiele:

- Dotierte Halbleiter: n-Si/p-Si
- Laser Al₂O₃(Cr³⁺)
- Dielektrika Ba_{1-x}Ca_xTiO₃
- Pigmente TiO_{2-x}F_x, CdS_{1-x}Se_x
- Stahl Fe/C



„blue NaCl“

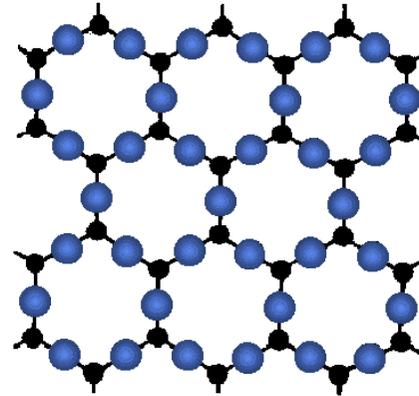


„mailbox yellow“

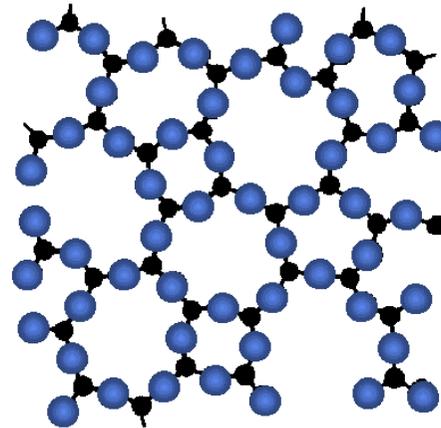


Unterscheidung: Kristalliner – amorpher Zustand

kristalliner Zustand
mit definierter Fernordnung
für jedes Atom
hohe Symmetrie

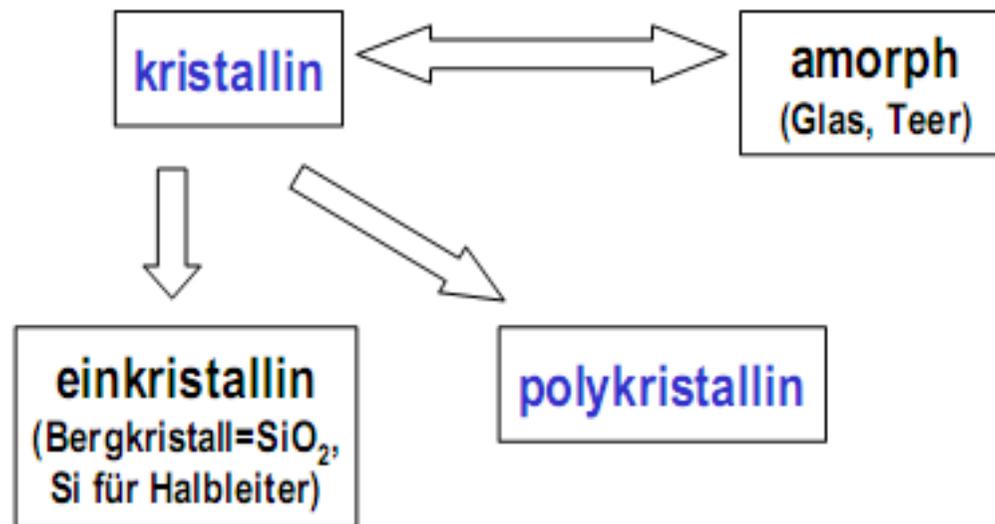


amorpher (glasartiger)
Zustand
Jedes Atom hat eine gleiche
Nahordnung, aber keine
Fernordnung





Festkörper (kristalline Festkörper)





Kristallographie und Symmetriellehre

Spezielle Literatur zum Thema Kristallographie:

W. Borchard-Ott, Kristallographie - Eine Einführung für Naturwissenschaftler
Springer Lehrbuch, 5. Aufl., Springer 1997

- W. Kleber, Bautsch, Bohm, Einführung in die Kristallographie, Verlag Technik, Berlin, 1990
- C. Giacovazzo (Ed.), Fundamentals of Crystallography, IUCr Texts on Crystallography 2, Oxford Science Pub. 1992
- Wichtige Organisationen:
 - Deutsche Gesellschaft für Kristallographie, DGK
 - Deutsche Mineralogische Gesellschaft, DMG
 - Deutsche Gesellschaft für Kristallwachstum und Kristallzüchtung, DGKK
- International Union of Crystallography, IUCr



Historische Entwicklung

Kristalle: Besonderes Ordnungsprinzip, gleichmäßiger Habitus der Kristalle

- Strabo (64 v. Chr.): Bergkristalle; κρυσταλλοσ (griechisch) = Eis
- J. Kepler 1611: Erste Hinweise auf ein Bauprinzip aus der Beobachtung von Schneeflocken: Beschreibung der Entstehung von hexagonalen Schneekristallen durch Anlagerung "kugelförmiger Dunströpfchen,"
- Huygens (1690): Wellennatur, Ellipsoidteilchen.
- T. Bergmann (1773) und R.-J. Haüy (1782): Parallelepipeditartige Ziegelanordnung.
- M. von Laue, W. Friedrich, P. Knipping (1912): Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen, periodische Atomanordnung.
- M. von Laue, P. P. Ewald, W.H. Bragg, W. L. Bragg (1912): Theoretische Beschreibung der Beugung, Kristallstruktur von NaCl.



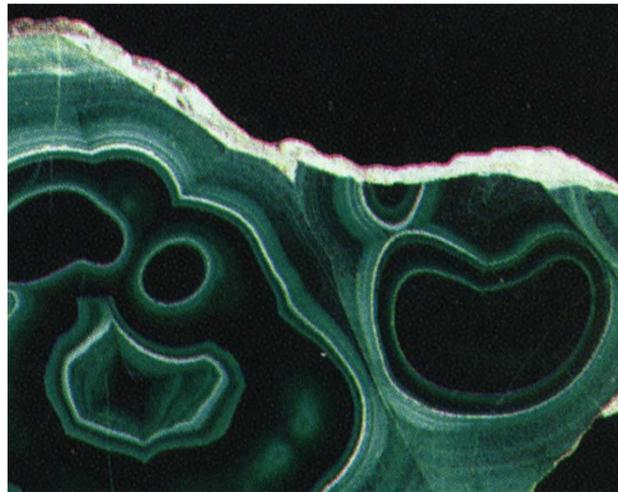
Kristallographie - Einige Beispiele für Kristalle





Amorphe Feststoffe:

z.B. Gläser, Feuerstein, Opal, Malachit.



Anschliff von Malachit ($\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$)

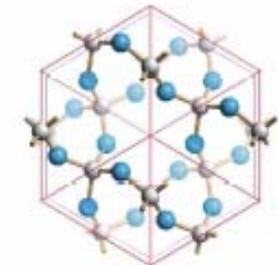


Die Kristallographie/Mineralogie ist die Lehre von Kristallen.

Sie beschäftigt sich mit

- Erscheinungsformen (Morphologie)
- Eigenschaften (Farbe, Härte, Leitfähigkeit ...)
- Innerer Aufbau (Struktur)
- Entstehung (natürliche Mineralien, Kristallzucht)
- ablaufende Vorgänge (Wachstum, Zersetzung, Umwandlung ...)
- Wechselwirkung mit anderer Materie (Festkörperreaktionen ...)

von Kristallen





Definition: „Ein Kristall ist ein anisotroper, homogener Körper, der eine dreidimensional periodische Anordnung der Bausteine besitzt“

→ Symmetrie

→ als Folge davon einfache Beschreibung

→ Zusammenhang Struktur – Eigenschaften

→ Reaktivitäten im Vgl. zu amorphen Stoffen



Escher-Bilder