



UNIVERSITÄT ROSTOCK

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Chemie

Abteilung Anorganische Chemie/Festkörperchemie

Prof. Dr. Martin Köckerling

Vorlesung

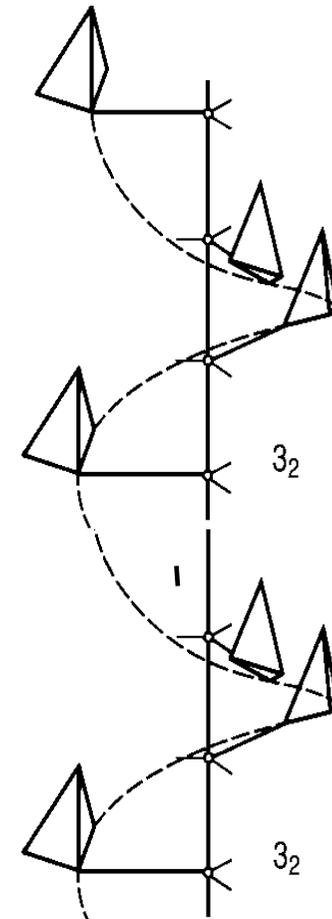
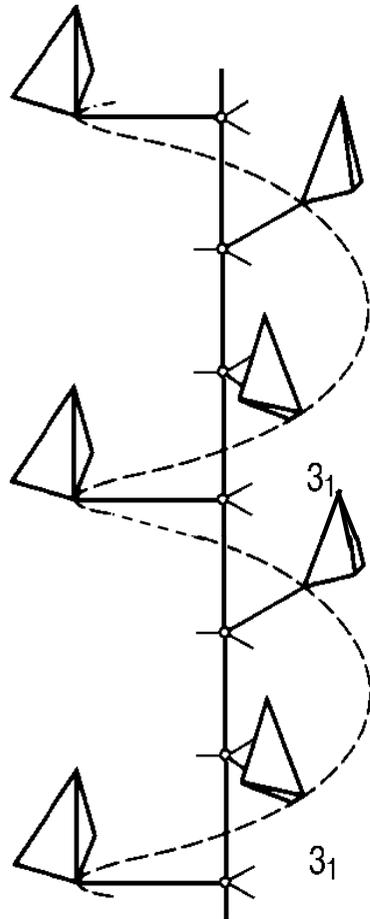
Anorganische Chemie III - Festkörperchemie



Wiederholung der letzten Vorlesungsstunde

Gitterpunkte, Gittergeraden, Gitterebenen, Weiß'sche Koeffizienten, Miller Indizes

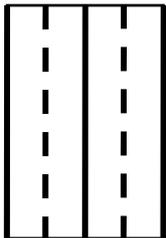
**Symmetrie in Festkörpern, Symmetrieelemente, Symmetrieoperationen, Punktgruppenymmetrie, Identität E, Inversionszentrum i, Spiegelebene m, Drehachsen 2, 3, 4, und 6-zählig, Drehinversionsachsen, 32 Kristallklassen
Gleitspiegelebenen, Schraubenachsen,
230 Raumgruppen**



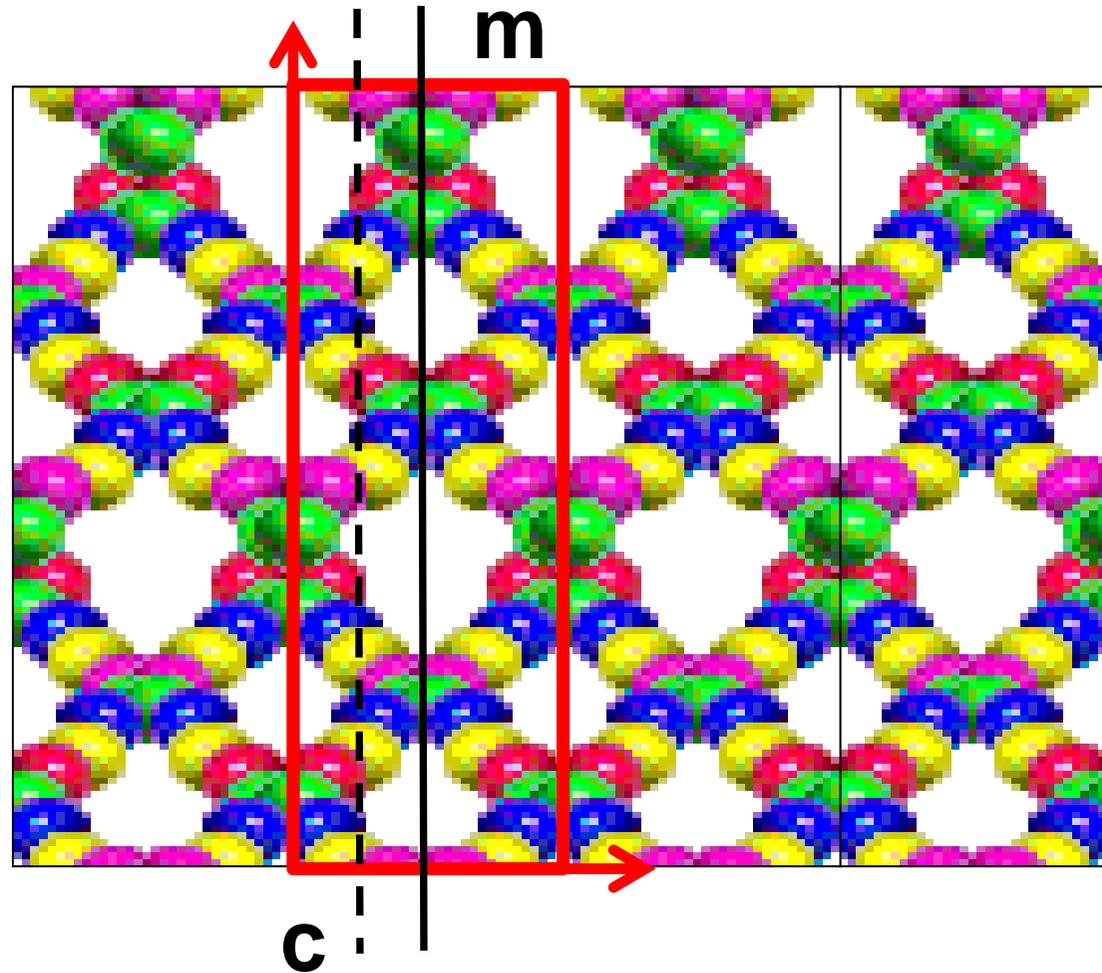


Beispiel einer 2-dimensionalen Raumgruppe (Ebenengruppe)

c m



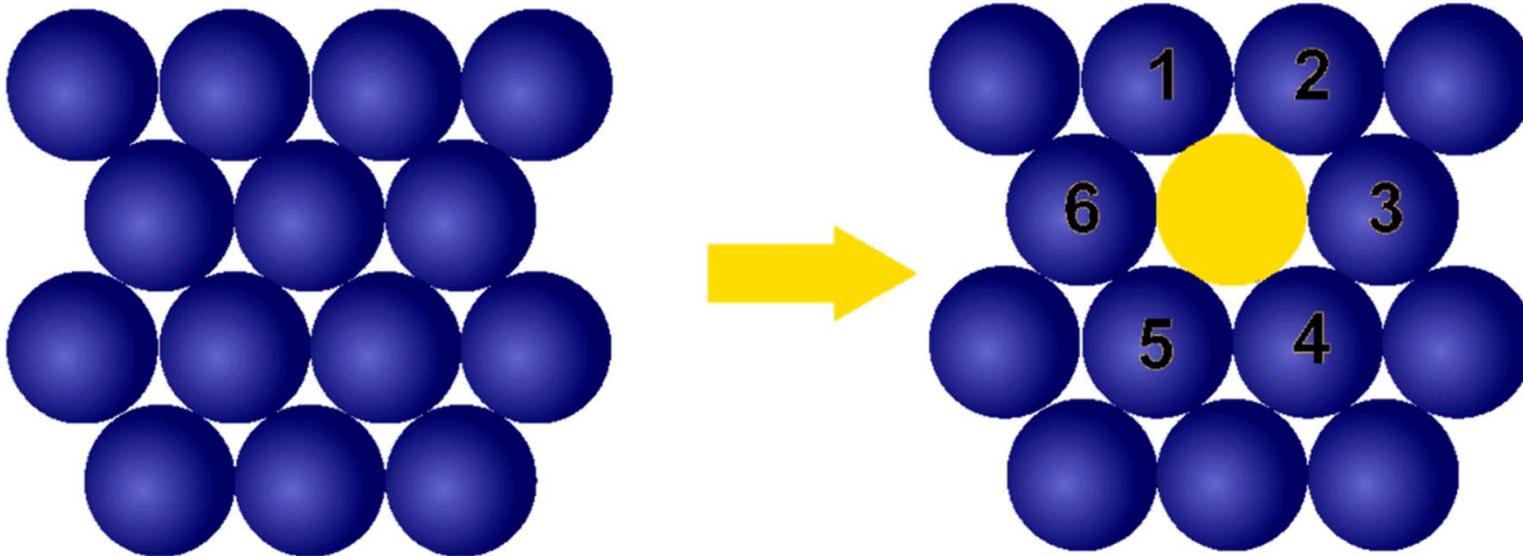
Asymmetrische
Einheit





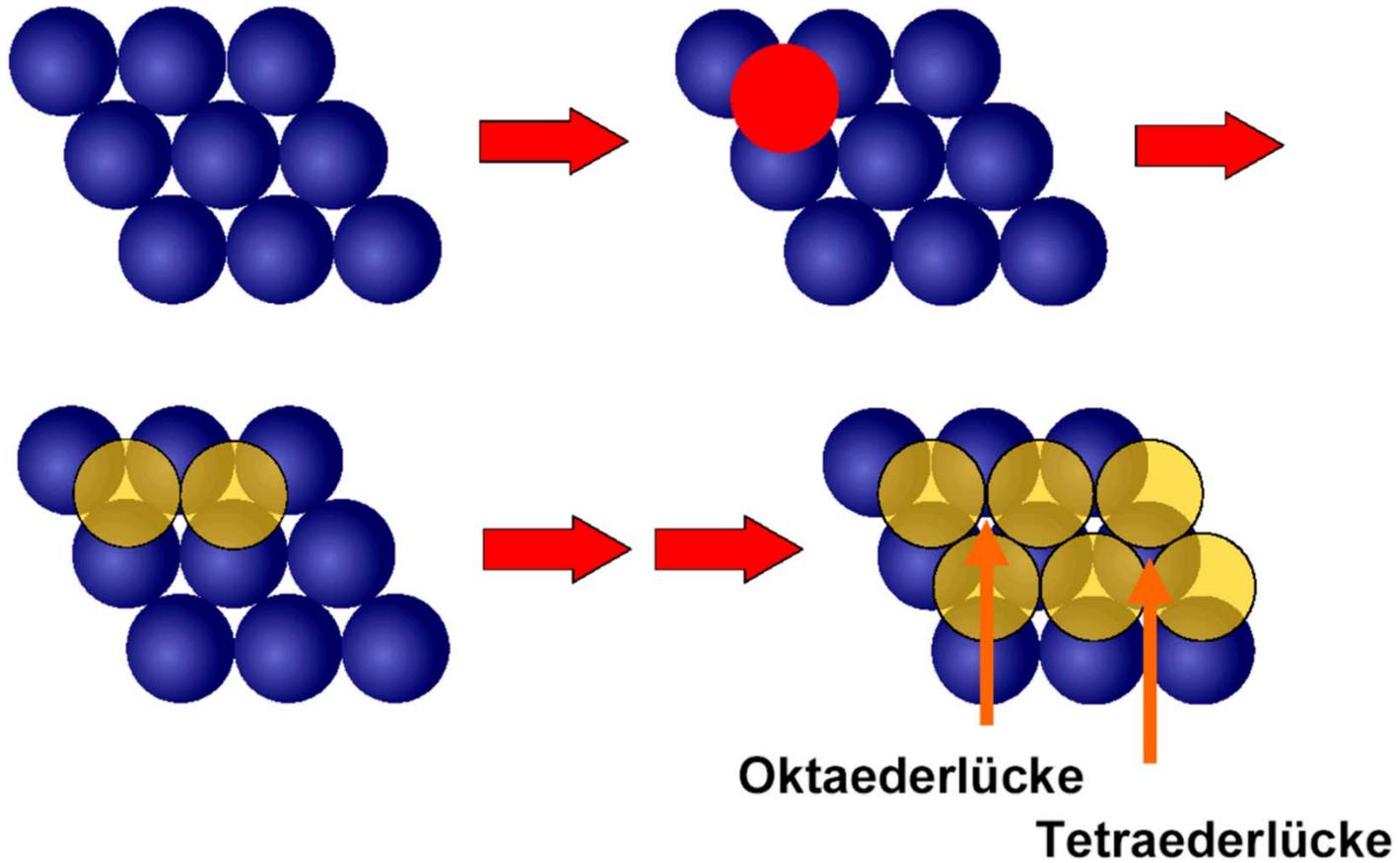
Einfache Metallstrukturen - Dichtestpackung von Atomen

Kugelpackungen



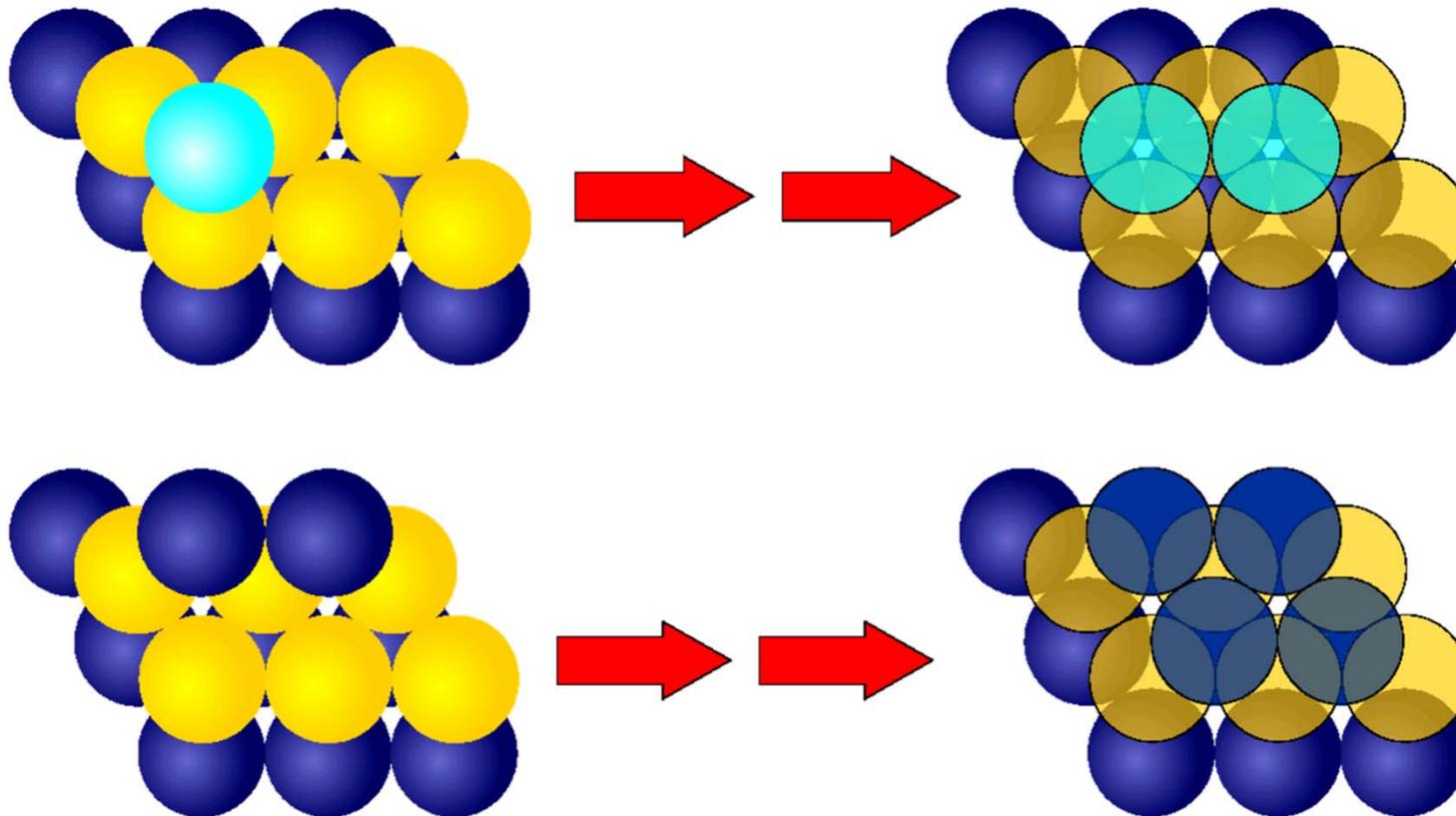


Kugelpackungen



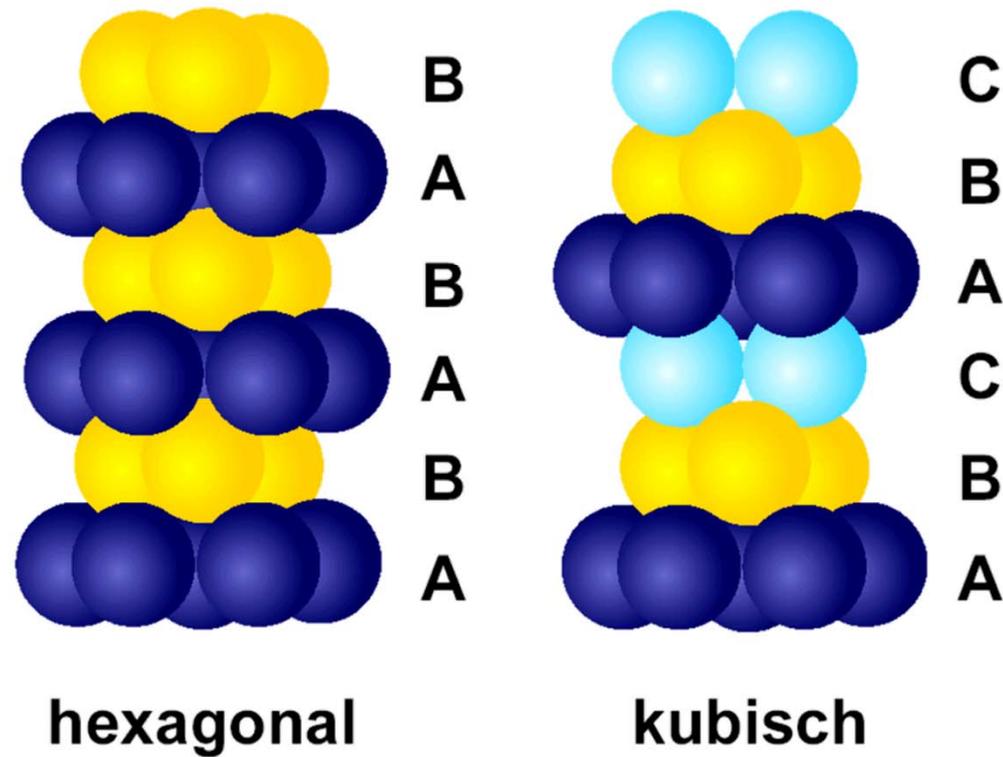


Kugelpackungen



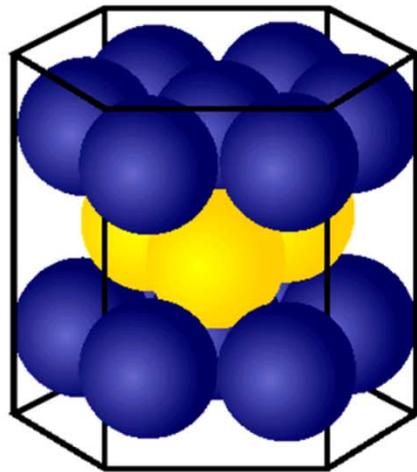


Kubisch und hexagonal dichteste Kugelpackung

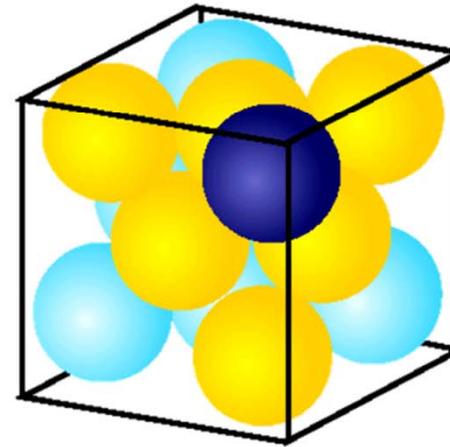




Wo kommen die Bezeichnungen her ?

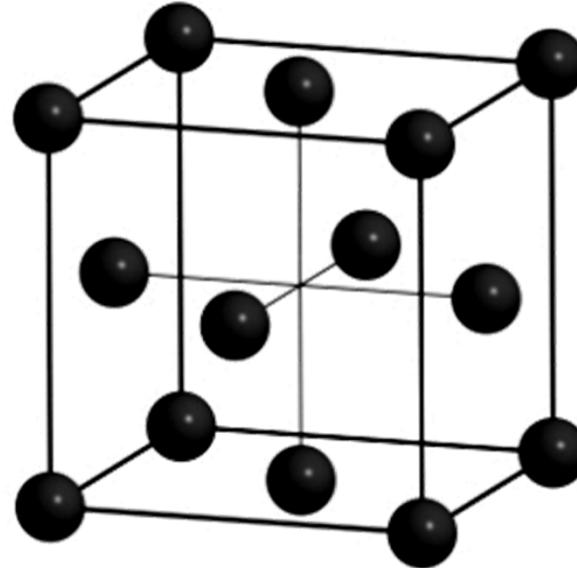
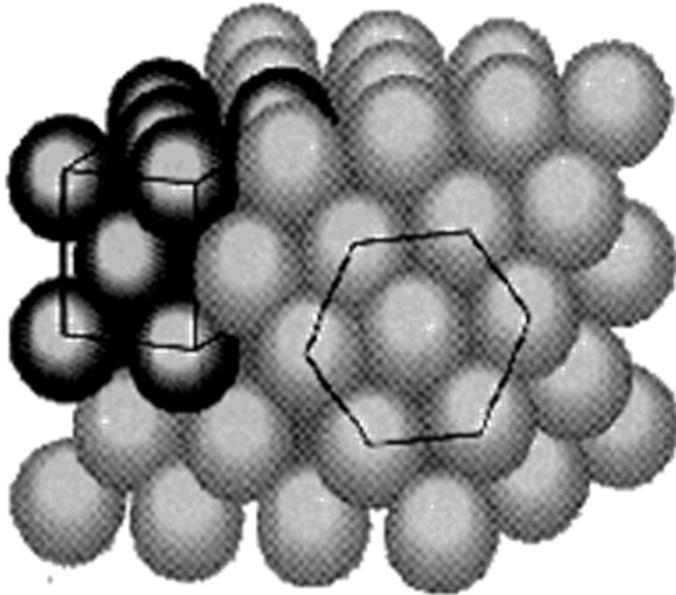


hexagonal



kubisch

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

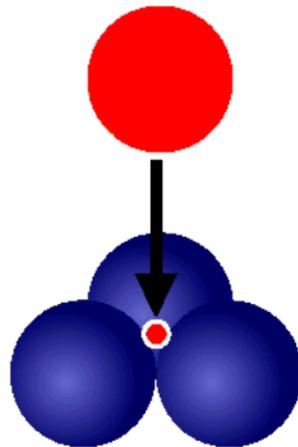
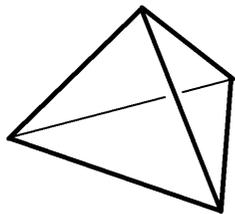
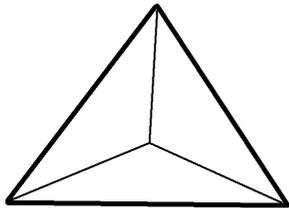


Der Name „kubisch dichte Kugelpackung“ leitet sich von der kubisch-flächenzentrierten Elementarzelle ab, mit der die hexagonale Schichtfolge von Kugel- (oder Atom-) anordnungen ABCABC beschrieben werden kann. Die Richtung der Gittervektoren liegt weder in noch senkrecht zu den hexagonalen Schichten!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

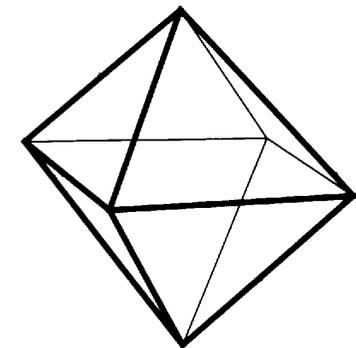
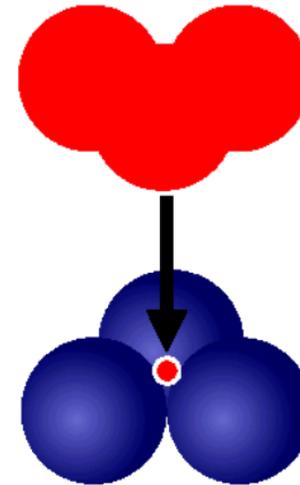


Tetraedrische und oktaedrische Lücken

Tetraeder-
lücke

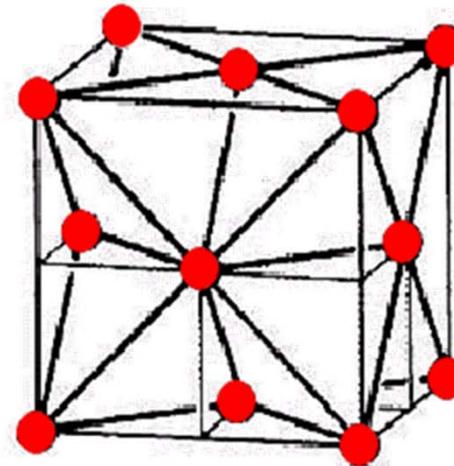
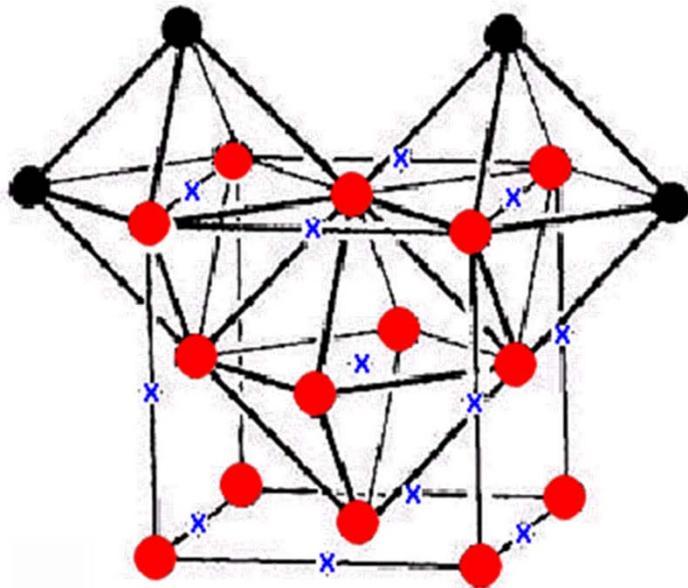


Oktaeder-
lücke





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



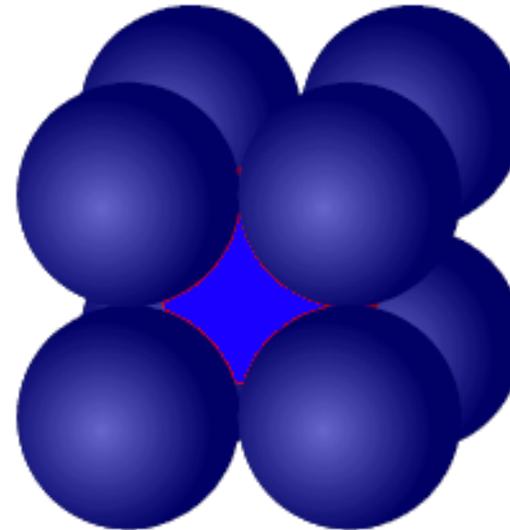
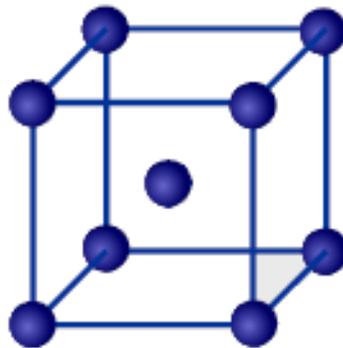
N Atome koordinieren in den dichtesten Kugelpackungen $2N$ Tetraederlücken und N Oktaederlücken. Die gezeigte Elementarzelle enthält insgesamt 4 Atome, demzufolge befinden sich in der Elementarzelle 4 Oktaederlücken und 8 Tetraederlücken.



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 der gleichen 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

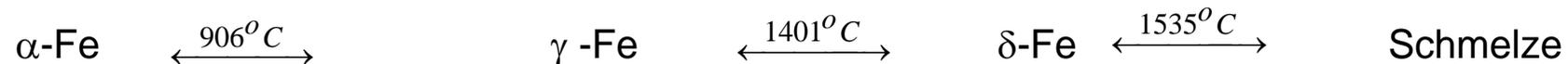


Einige Metalle können auch in mehreren Strukturformen vorkommen. Dieses Phänomen bezeichnet man als **Polymorphie**. Eisen z. B. kommt in drei **Modifikationen** vor:

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)

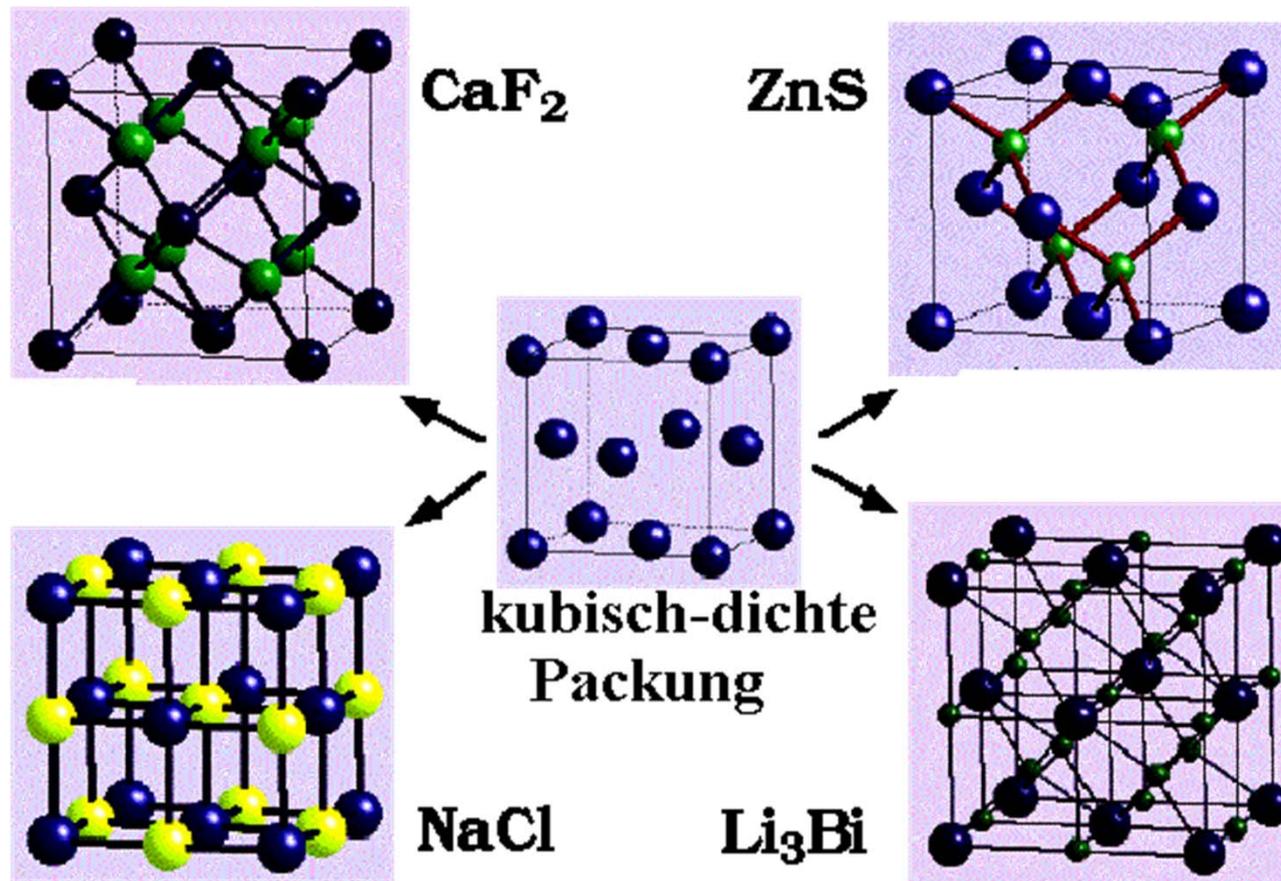


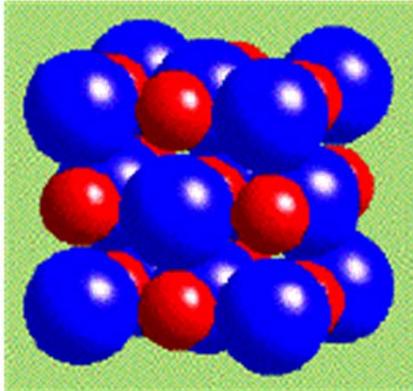
Durch diese unterschiedlichen Modifikationen wird deutlich, warum es von sehr großem Vorteil ist Metalle wie z. B. Eisen zur mechanischen Bearbeitung auf eine bestimmte Temperatur zu erhitzen. Die Duktilität von Metallen (Ziehen, Walzen, Hämmern) beruht darauf, dass in ausgezeichneten Ebenen eine Gleitung 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.

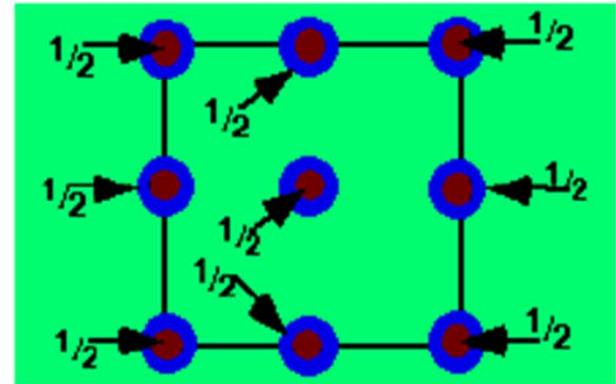
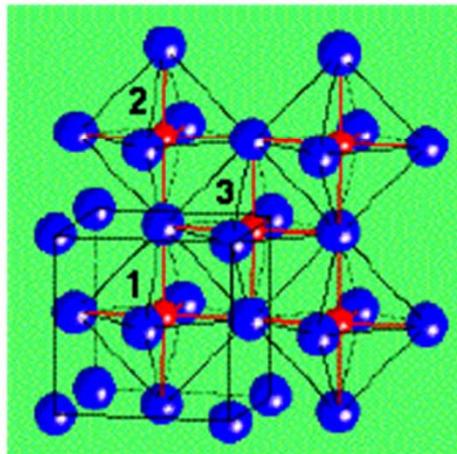
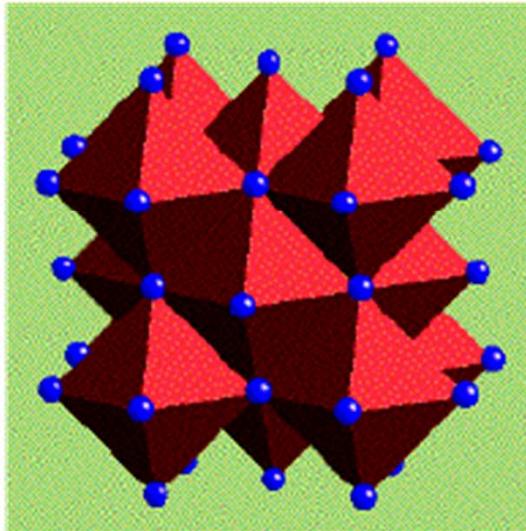
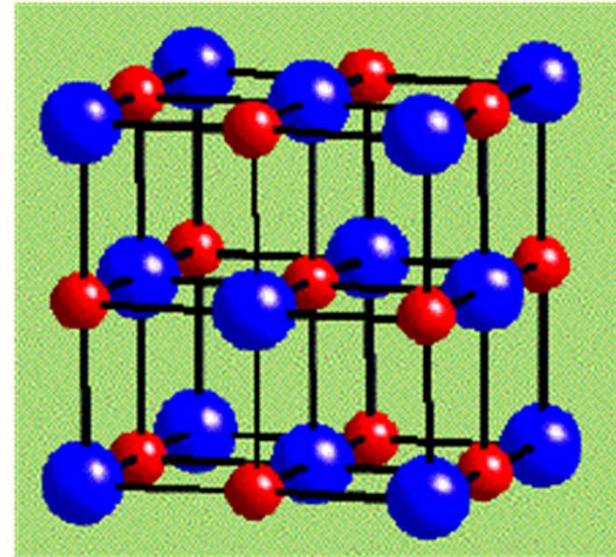


Einfache Ionengitter Strukturen, abgeleitet von einem kubisch-dichten (ccp) Gitter

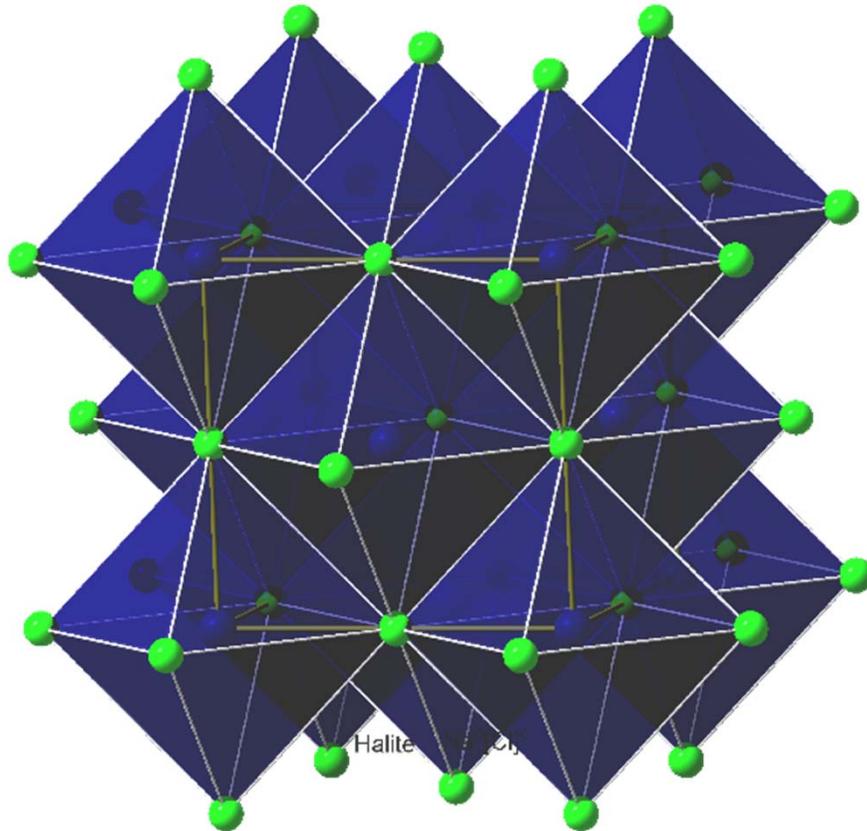




NaCl







Raumgruppe: $Fm\bar{3}m$

$F 4/m \bar{3} 2/m$

Gitterkonstante

$a = 5.6402 \text{ \AA}$

Beispiele

WrmI-Bild-Symmetrie

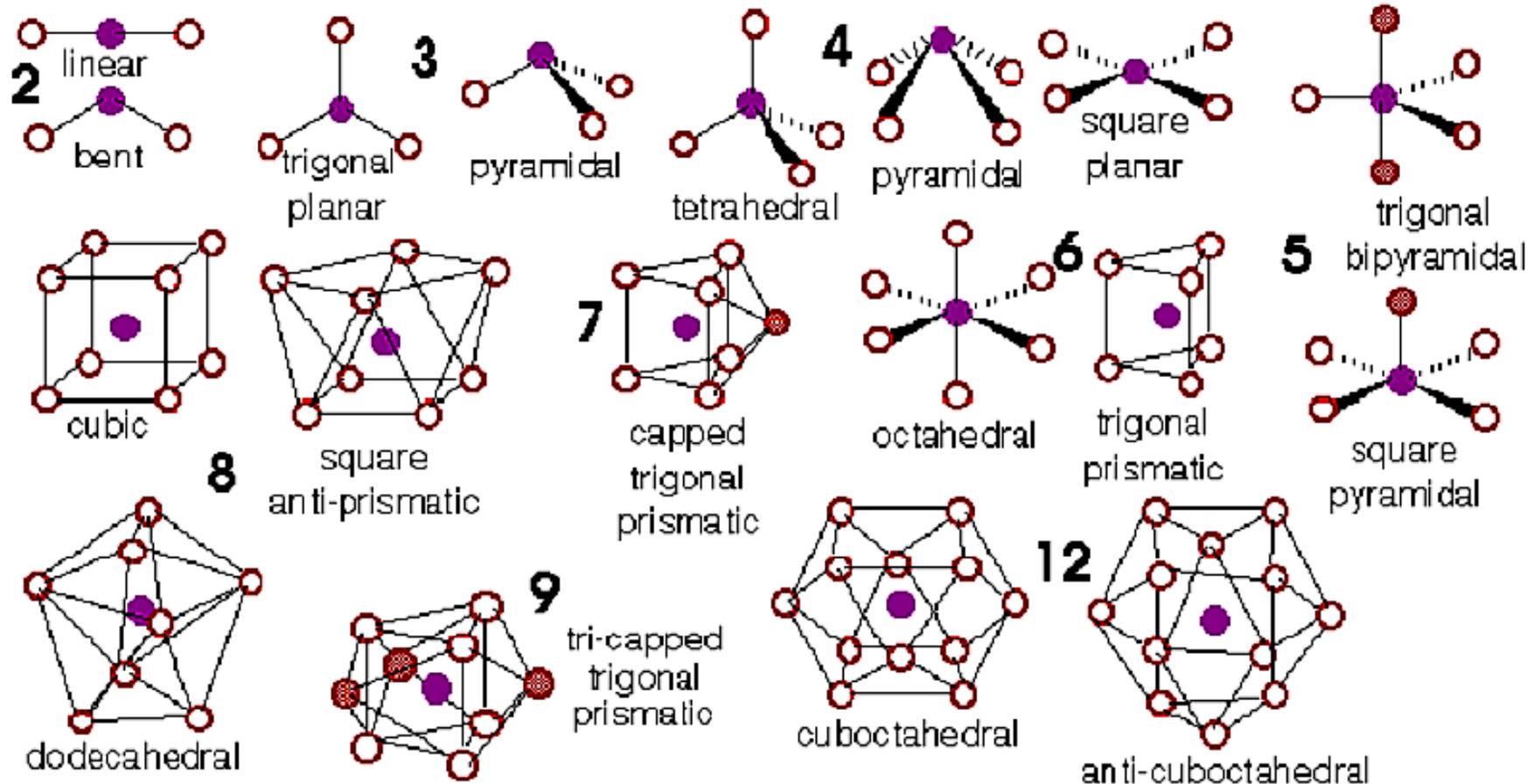


Einteilung / Beschreibung von Strukturen durch

- Art und Auffüllung der Lücken von Kugel packungen
- Elementarzellen
- Koordinationspolyeder: Beschreibung der Koordinationsumgebung eines Ions durch einen Polyeder. Ein Koordinationspolyeder von Anionen liegt um jedes Kation vor (und ebenso umgekehrt). Anionenkristalle können aufgefasst werden als Anordnung verknüpfter Polyeder. Der Kationen-Anionen-Abstand wird als Summe der Ionenradien aufgefasst.



Zentralatom, Winkel, Symmetrieelemente!





NaCl (Natriumchlorid, Steinsalz, Kochsalz, engl.: sodium chloride, rock salt, halite:

- 1) **kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle, Gitterkonstanten $a_0 = 0,562767$ nm, d.h.: $a_0 = b_0 = c_0 = 0,562767$ nm (5,62767 Å) und $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, 4 Ionen Na⁺ und Cl⁻ in der Elementarzelle, $Z = 4$.**

Die Basis ist: Cl⁻ : 0,0,0 $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0 $\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$ 0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$

Na⁺ : $\frac{1}{2}$,00 0, $\frac{1}{2}$, 0 0,0, $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$

- 2) **Kubisch-dichte Anordnung von Cl-Anionen, Na-Kationen in allen Oktaederlücken.**
- 3) **Kantenverknüpfte Cl-Oktaeder, die jeweils die Na-Kationen umgeben. Koordinationszahlen: 6:6**

3 unterschiedliche Beschreibungsmöglichkeiten!