



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

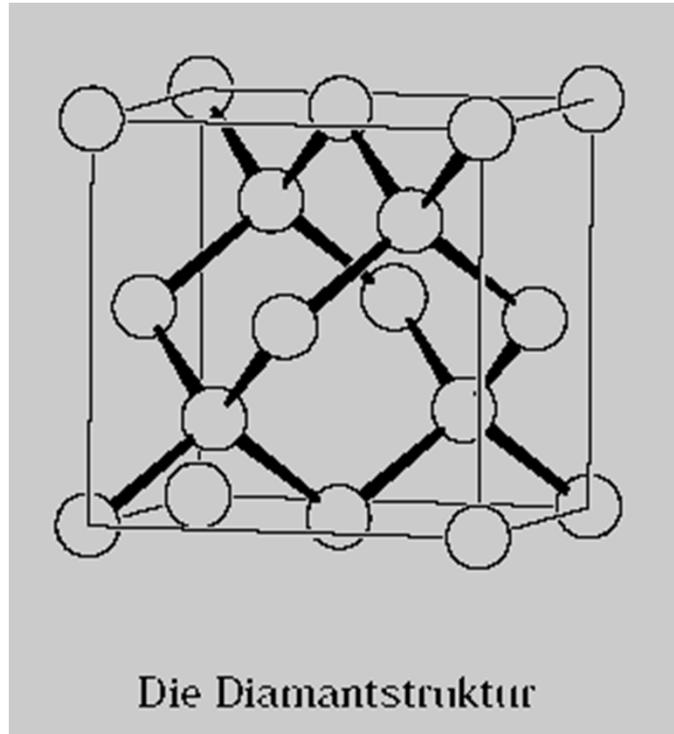
Einfache Ionengitter, abgeleitet von kubisch-dichten Ionenpackungen:
NaCl, CaF₂, Li₂O, inverse Strukturtypen, ZnS (Zinkblende), Li₃Bi,
Strukturvarianten: FeS₂, SrO₂, K₂[Pt(CN)₆],

Einfache Ionengitter, abgeleitet von hexagonal-dichten Ionenpackungen:
Wurtzit (hexagonales ZnS),
NiAs

Thema heute: Weitere Grundlegende Strukturen



Die kubische Diamantstruktur



Kubisch-dichte Packung von C, eine Hälfte der Tetraederlücken ebenfalls mit C gefüllt, → tetraedrische Koordination.

In diesem Strukturtyp kristallisieren auch Si und Ge.

Es existiert auch eine hexagonale Modifikation des Diamant



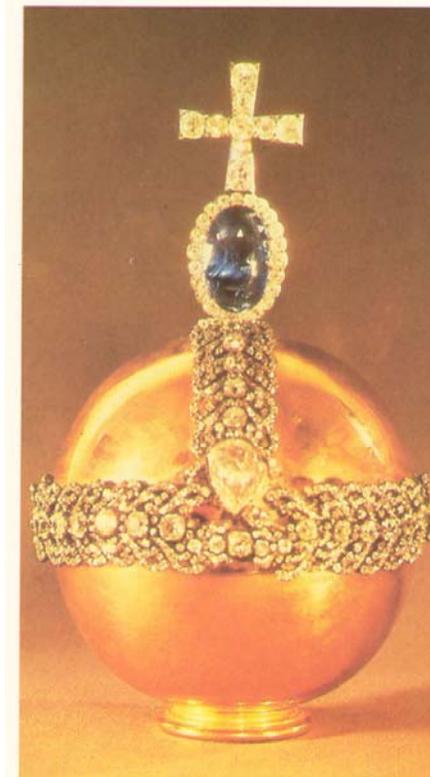
Diamant

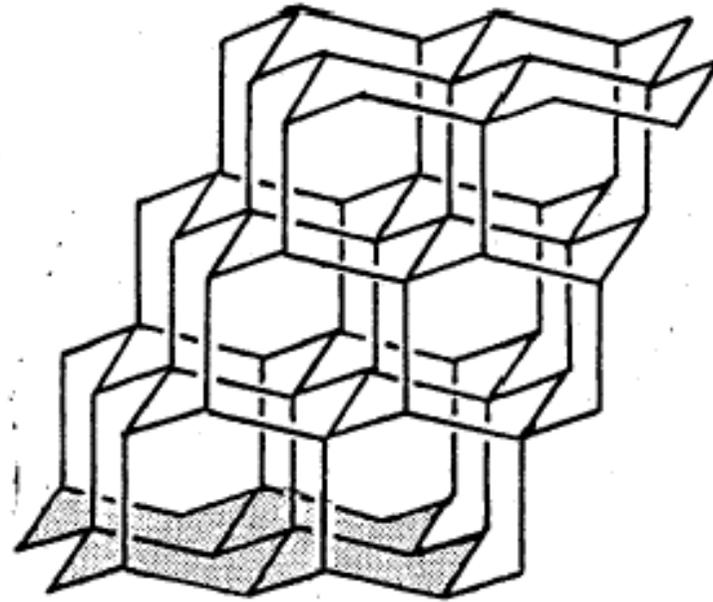
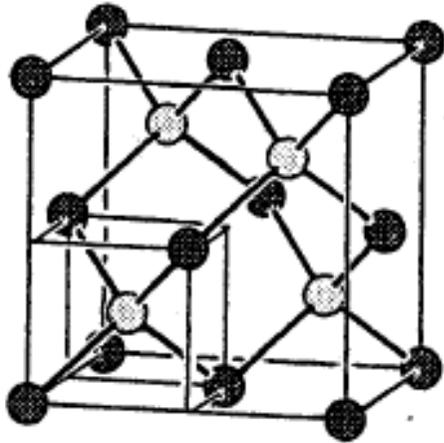
- Abbau untertage oder aus bestimmten Meeresregionen
- 80% des Industriebedarfs nicht über natürlich gewonnene Diamanten abzudecken
- Eigenschaften
 - 10 Mohs
 - Dichte $3,52 \text{ g/cm}^3$
 - Smp. 3550°C
 - Wärmeleitfähigkeit $1000\text{-}2500 \text{ W/K m}$
 - Nicht magnetisch; perfekter Isolator
 - Löslich in Metallschmelzen (Fe, Ni, Cr)
 - Inert bis 837°C - angreifbar durch H_2 , O_2 , F_2





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



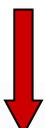




Ersetzt man eine Hälfte der C-Atome durch Zn und die andere durch S, so erhält man die kubische- Sphalerit-Struktur.

Analog kristallisieren viele Verbindungen, deren Atome über die gleiche Anzahl von Valenzelektronen verfügen.

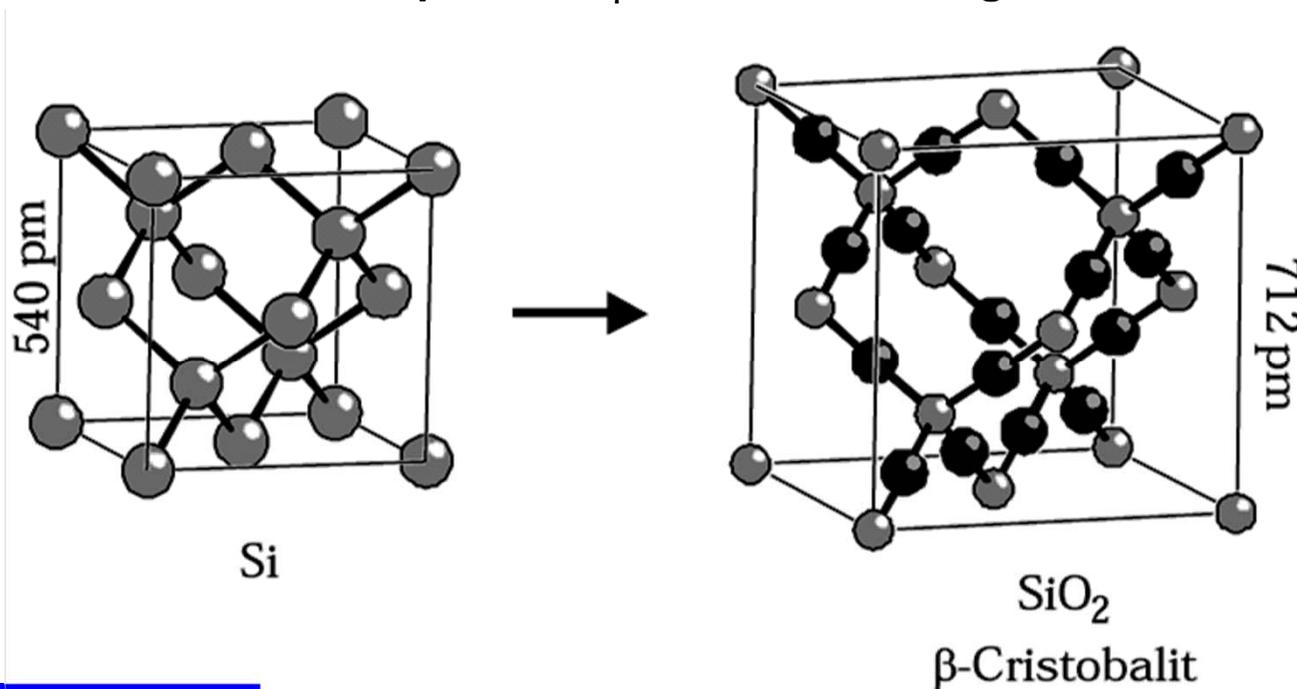
Beispiele: AlP, BN, GaP, GaAs, CdS, CuCl, AgCl....

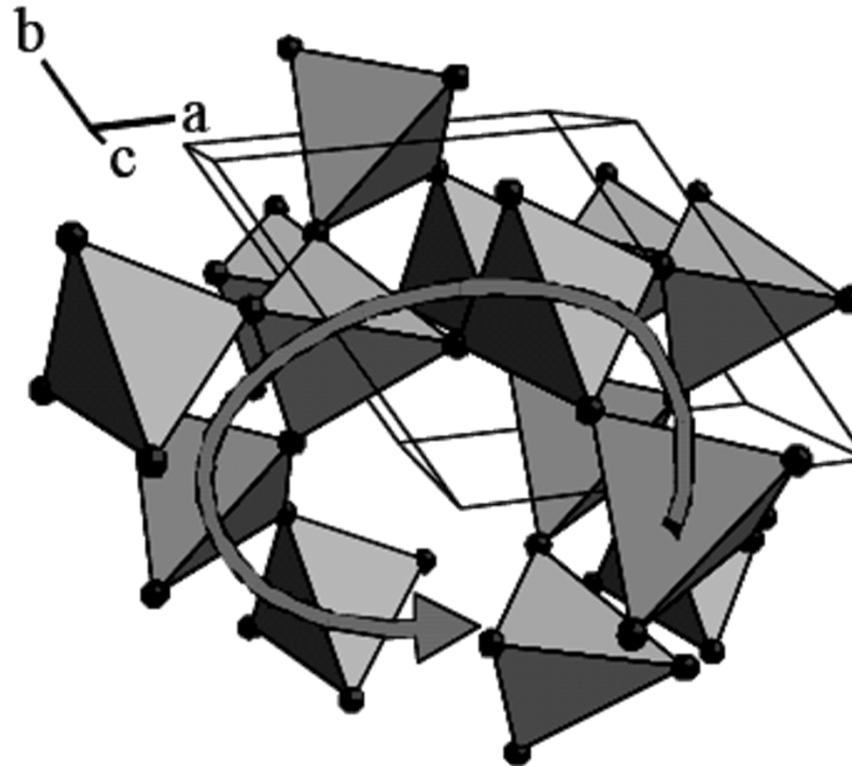


			13	14	15	16	17	2			
			5	6	7	8	9	10			
			B	C	N	O	F	Ne			
			13	14	15	16	17	18			
			Al	Si	P	S	Cl	Ar			
10	11	12	28	29	30	31	32	33	34	35	36
			Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
			46	47	48	49	50	51	52	53	54
			Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
			78	79	80	81	82	83	84	85	86
			Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn



Fügt man in die Struktur des Si (Diamant-Typ) zwischen alle Si-Atome je ein O-Atom ein, so gelangt man zur Struktur der Hochtemperaturform des Cristobalits (β -Cristobalit). In allen SiO_2 -Modifikationen, außer der Hochdruck-form Stishovit, die im Rutil-Typ mit KZ=6 für Si kristallisiert, liegen über alle vier Ecken verknüpfte SiO_4 -Tetraeder vor. Tridymit hat eine hexagonale Struktur, zugrunde liegt der hexagonale Diamant. Die Quarz-Struktur läßt sich nicht von der Diamant-Struktur ableiten, obwohl auch hier ein Netzwerk von eckenverknüpften SiO_4 -Tetraedern vorliegt.

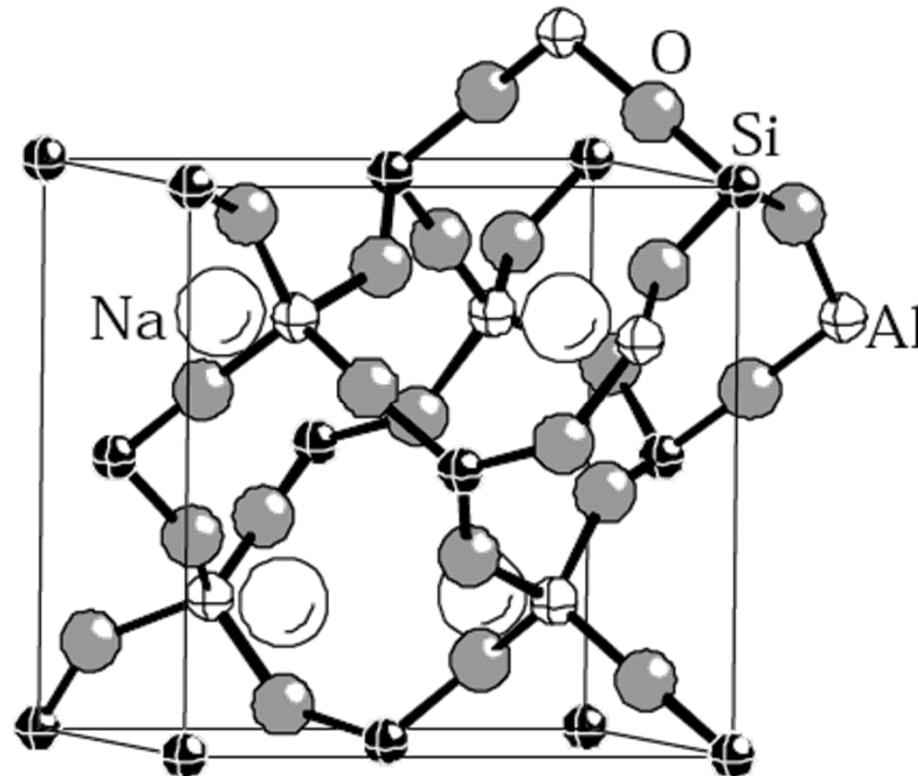




Die α -Quarz-Struktur enthält 3_1 - bzw. 3_2 -Schraubenachsen entlang der kristallographischen c-Achse. Es gibt deshalb links und rechts-Quarze mit unterschiedlichem Drehsinn in der Anordnung der SiO_4 -Tetraeder.

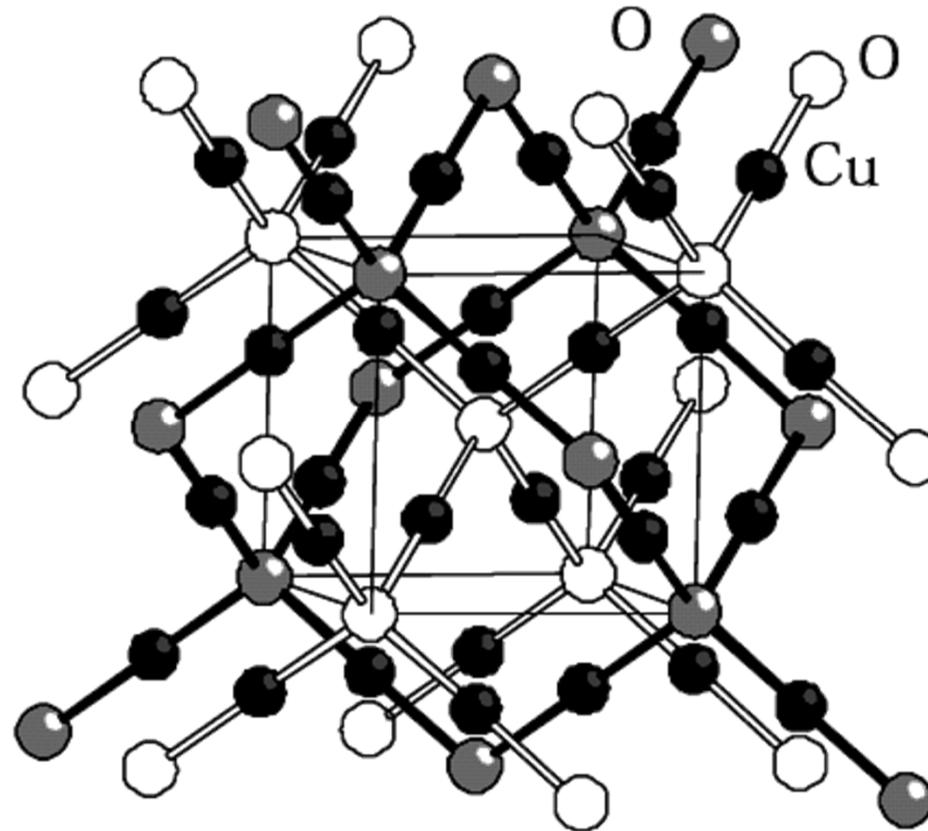


Der Carnegieit, NaAlSiO_4 , ein Alumosilikat, hat eine enge Beziehung zum Cristobalit. Die Hälfte der Si^{4+} ist durch Al^{3+} ersetzt, zum Ladungsausgleich befinden sich in der Hälfte der Lücken Na^+ -Ionen.





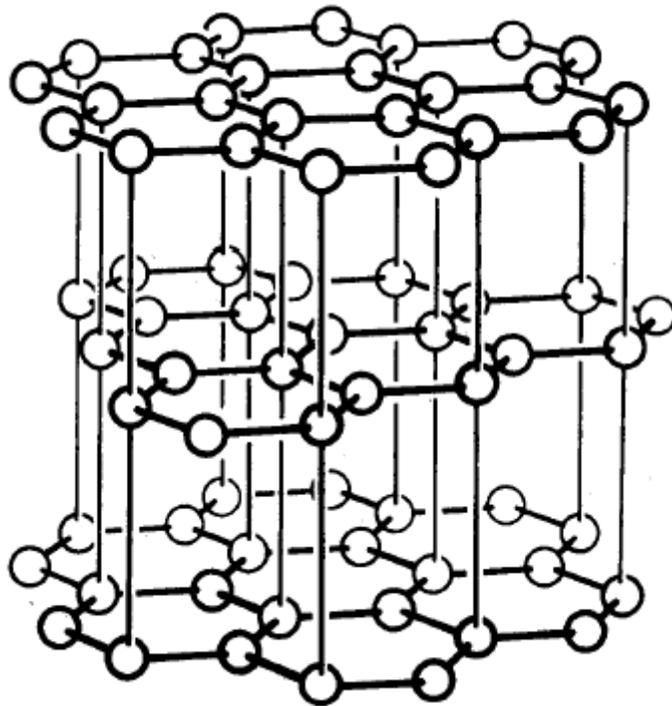
In der Struktur des Cuprits, Cu_2O , sind die Hohlräume des Cristobalitgitters durch ein identisches, zweites, verschobenes Netzwerk gefüllt. Zwischen den beiden Teilstrukturen gibt es keine chemischen Bindungen.





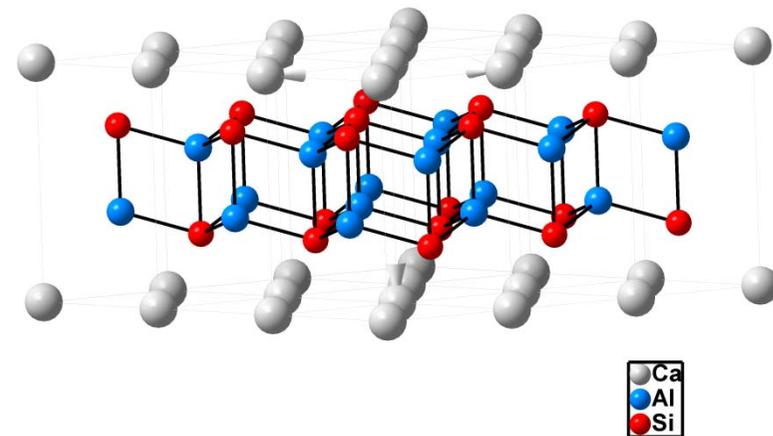
Die Graphit-Struktur (II)

(s. a. 1. Vorlesungsstunde)



- Intercalationsverbindungen
- Zintl-Verbindungen mit graphitartigen Teilstrukturen

Beispiel: Hexagonales Bornitrid oder CaAl_2Si_2 :





Elementarer Kohlenstoff existiert in 3 Modifikationen

Graphit



Diamant



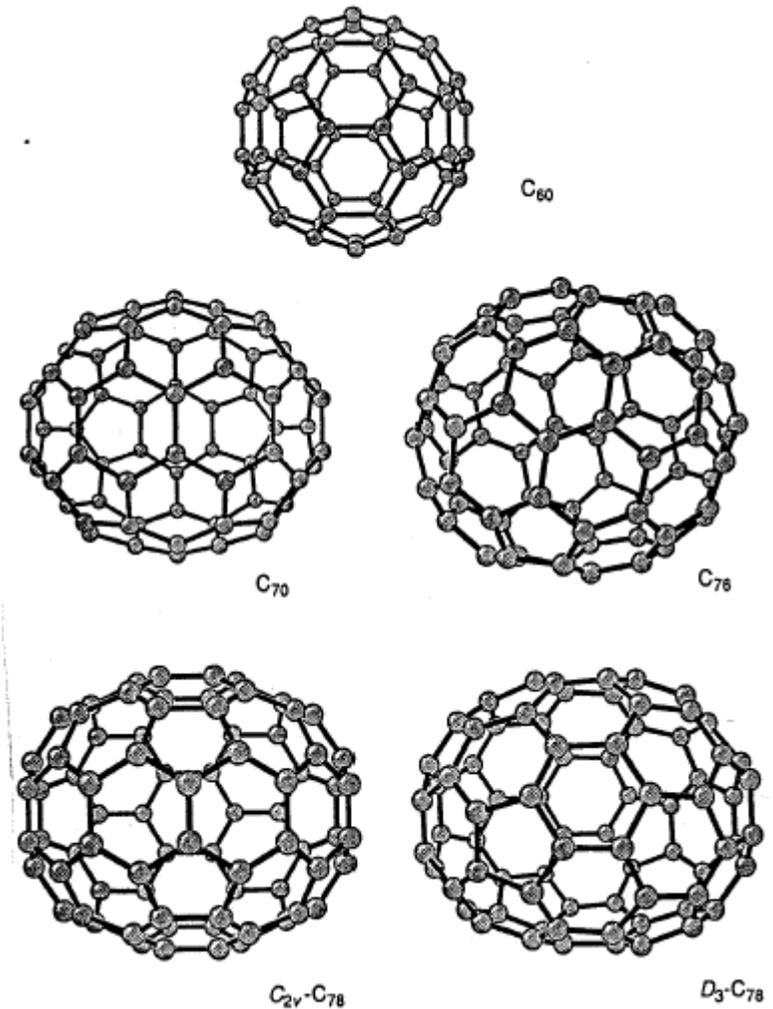


Vom Graphit abgeleitete Strukturen: Fullerene

Die Fullerene stellen eine praktisch unbegrenzte Zahl von metastabilen Modifikationen zwischen Dodecahedran und Graphit dar.

Alle Fullerene enthalten 12 Fünfringe und eine variable Zahl von Sechsringen.

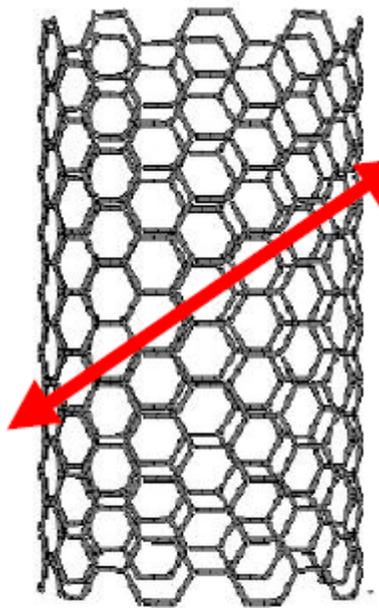
C60 - das kleinste Fulleren - ist um ca. 0.4 eV/Atom weniger stabil als Graphit.





Vom Graphit abgeleitete Strukturen: Fullerene

Zylinderförmig, tubular aufgerollte Graphitschichten: Nanoröhren, Nanotubes



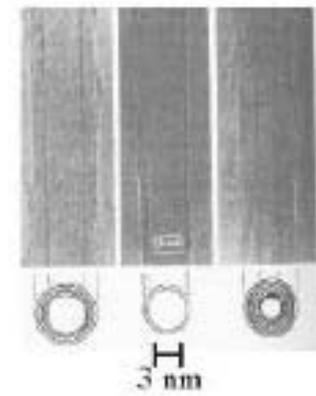
a)



b)



c)

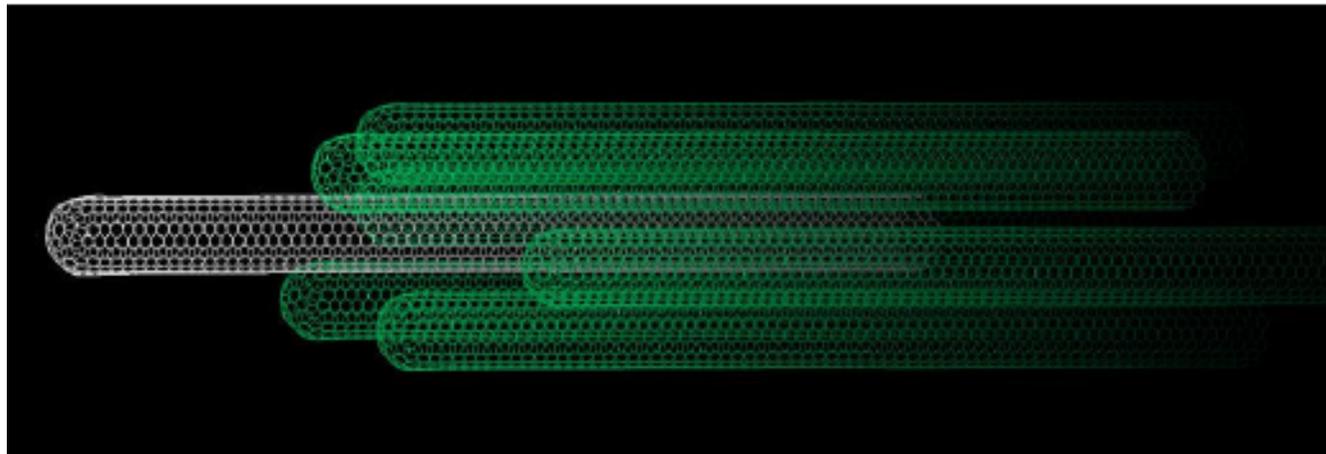


d)



Vom Graphit abgeleitete Strukturen: Fullerene

Zylinderförmig, tubular aufgerollte Graphitschichten: Nanoröhren, Nanotubes



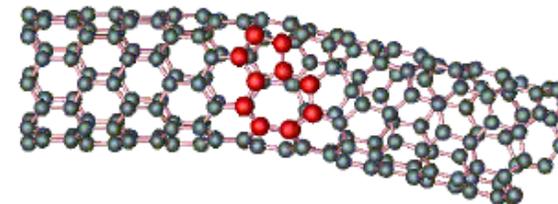
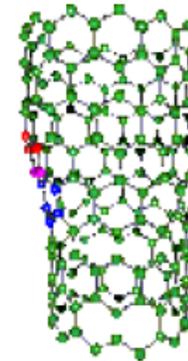


Vom Graphit abgeleitete Strukturen: Fullerene

Kohlenstoff-Nanoröhren (carbon nanotubes = CNT)

haben ganz ausgezeichnete Eigenschaften :

- höchste mechanische Festigkeit
- Halbleiter- oder Metalleigenschaften
- geringer Widerstand (hohe Stromdichten)
→ ballistische Elektronen
- Speicherfähigkeit
- Sensorfähigkeit





Vom Graphit abgeleitete Strukturen: Fullerene

Emissionsspitzen für Flachbildschirme

Spitzen für Tunnelmikroskope

