



Stex-Vorbereitung für Chemie- Lehramt nicht-vertieft studiert

Dr. Magdalena Rusan

Wintersemester 2022/2023

AC/PC Teil

Kugelpackungen



Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

Gitterstrukturen von ionischen und metallischen Verbindungen

Obwohl in Salzen und Metallen unterschiedliche Bindungsarten vorliegen, kann man zur *Beschreibung der Strukturen* folgende Annahmen machen:

- Atome und Ionen können als starre, nicht kompressible Kugeln angesehen werden
- Zwischen den Kugeln wirken ungerichtete (omnidirektionale) Kräfte
→ d.h. sie wirken in alle Raumrichtungen gleich
- Kugeln lagern sich dicht zusammen
- Ionen umgeben sich mit möglichst vielen Ionen entgegengesetzter Ladung
→ Kationen sind im Allgemeinen kleiner als Anionen
- Das Anzahlverhältnis zwischen Kationen und Anionen entspricht der Summenformel des Salzes

Einfaches Kugelmodell reicht aus, um Festkörperstrukturen zu beschreiben!

Kugelpackungen



Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

Fast alle Metalle kristallisieren in einem der drei folgenden Strukturtypen

Kubisch innenzentrierte (raumzentrierte) Packung	Hexagonal dichteste Kugelpackung	Kubisch dichteste Kugelpackung/ Kubisch flächenzentrierte Packung
body centered cubic	hexagonal close packed	face centered cubic
b.c.c.	h.c.p.	f.c.c.

Die drei Strukturtypen bauen auf zwei Anordnungen von Kugeln in der Ebene auf:

- **I.** Einer **quadratisch dichten Packung (kubisch raumzentriert)** von Kugeln in der Ebene im Fall der b.c.c.-Struktur
- **II.** Einer **hexagonal dichtesten Packung** von Kugeln in der Ebene im Fall der h.c.p.- und der f.c.c.-Struktur

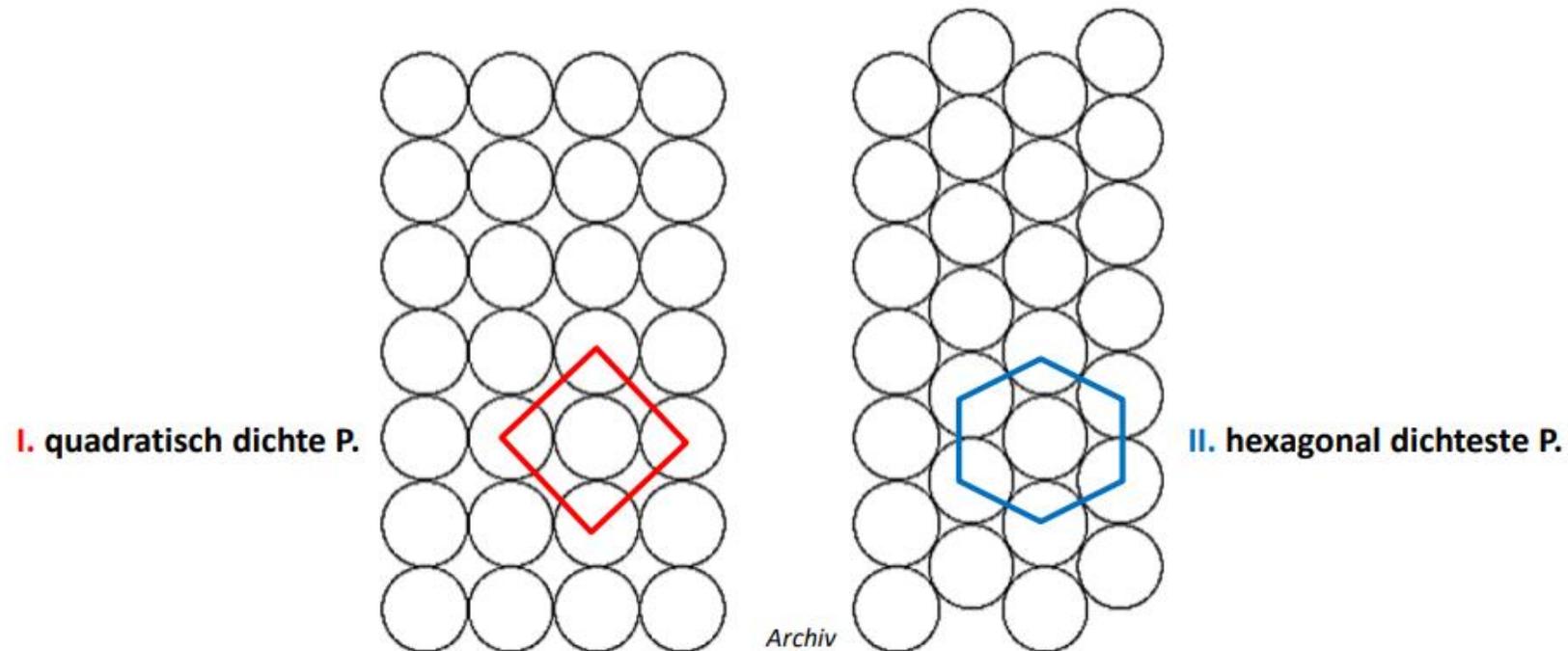
Kugelpackungen



Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

Dichteste Kugelpackungen

Zwei Möglichkeiten beim Legen mehrerer Reihen sich berührender Kugeln:



- Weniger dichte Anordnung
- Jede Kugel **berührt vier weitere**
- **Dichteste** Anordnung
- Jede Kugel **berührt sechs weitere**

Kugelpackungen

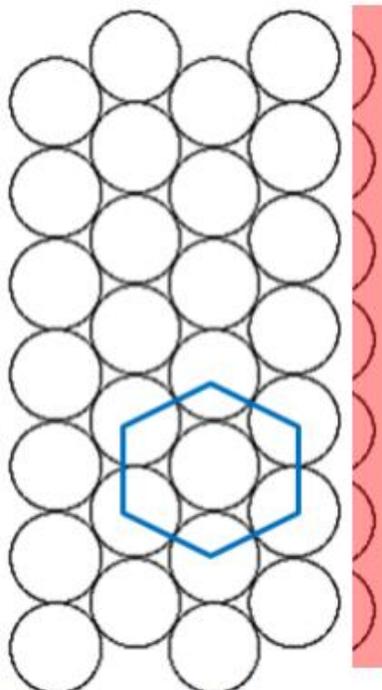


Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

Dichteste Kugelpackungen

Zwei Möglichkeiten beim Legen mehrerer Reihen sich berührender Kugeln:

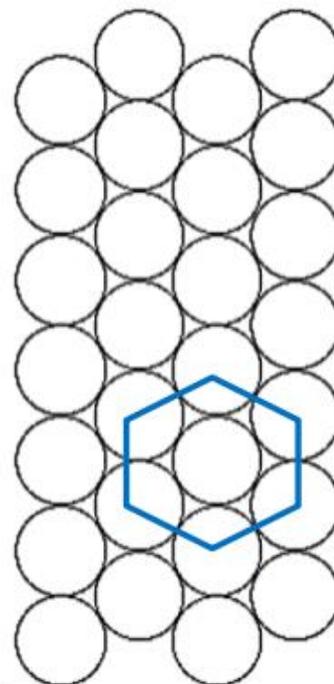
I. quadratisch dichte P.



- Weniger dichte Anordnung
- Jede Kugel **berührt vier weitere**

Archiv

II. hexagonal dichteste P.



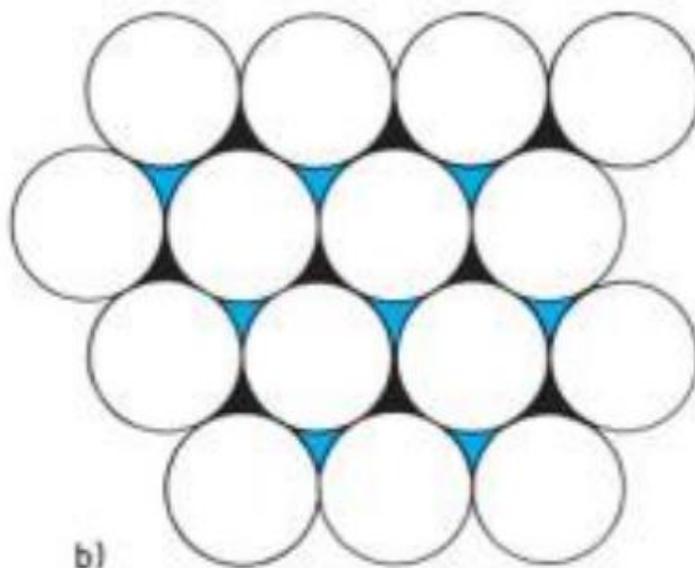
- **Dichteste** Anordnung
- Jede Kugel **berührt sechs weitere**

Kugelpackungen



Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

Mögliche Stapelfolgen bei dichtesten Kugelpackungen



Riedel

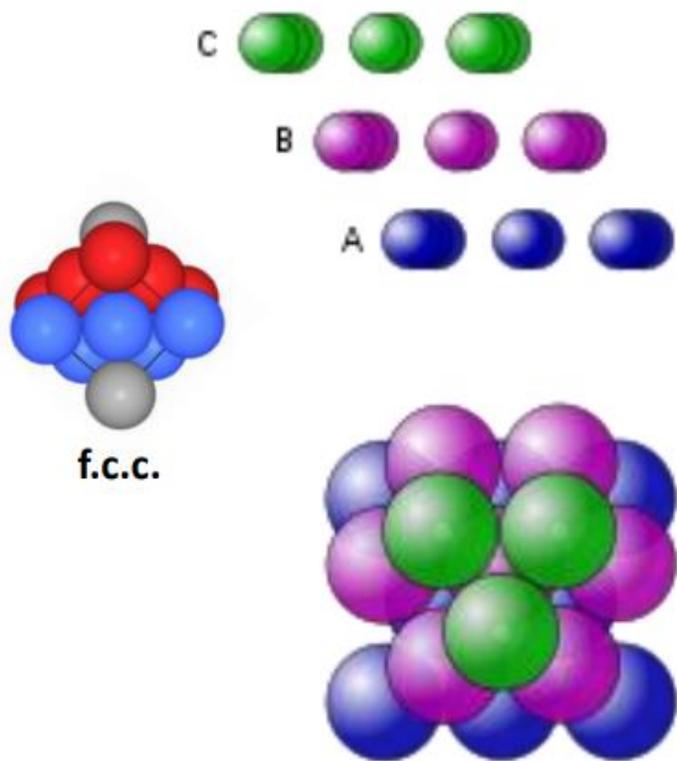
- Eine Schicht dichtest gepackter Kugeln hat zwei verschiedene Lücken, in die die nächste Schicht Kugeln gelegt werden kann
- Lücken sind gekennzeichnet mit **schwarz** und **blau**

Kugelpackungen

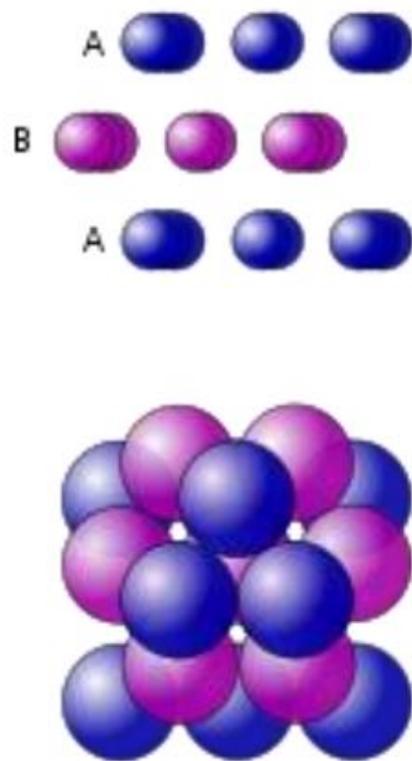


Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

Mögliche regelmäßige Stapelfolgen: ABC und AB



Kubisch dichteste Kugelpackung (kdP)
Stapelfolge: ABC



Hexagonal dichteste Kugelpackung (hdP)
Stapelfolge: AB

Archiv

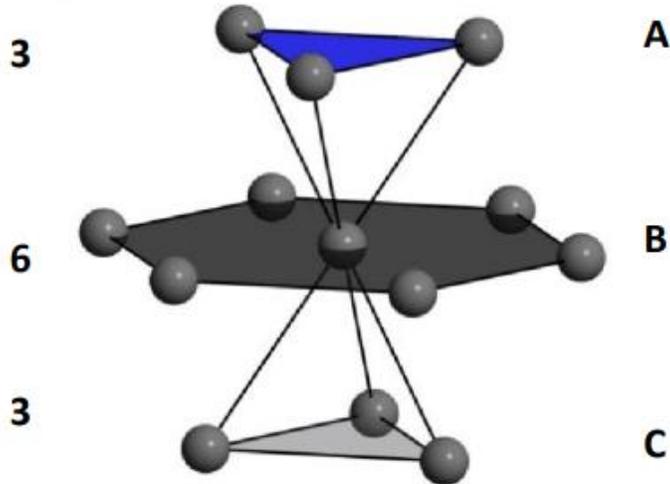
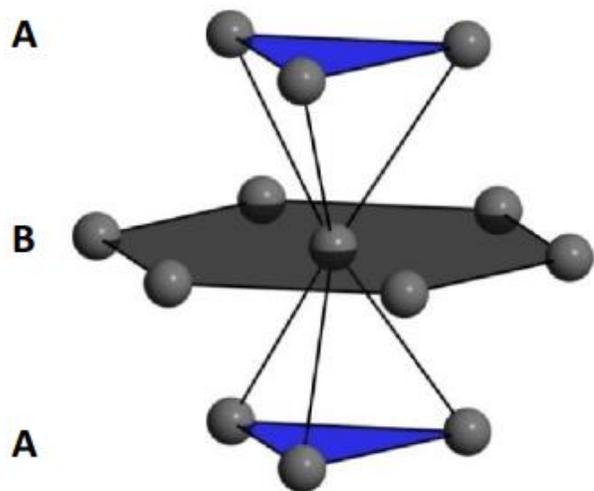
Kugelpackungen



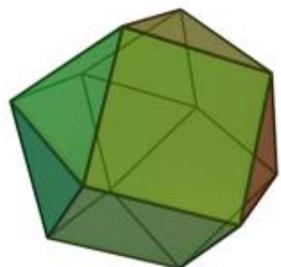
Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

Stapelfolge AB und ABC: Koordinationszahl 12

Eckenabfolge

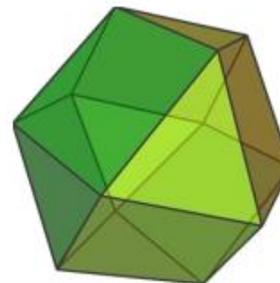


Archiv



Kuboktaeder
KZ 12
hdP

Antikuboktaeder
(Disheptaeder)
KZ 12
kdP

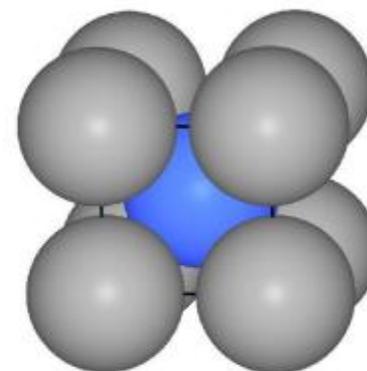
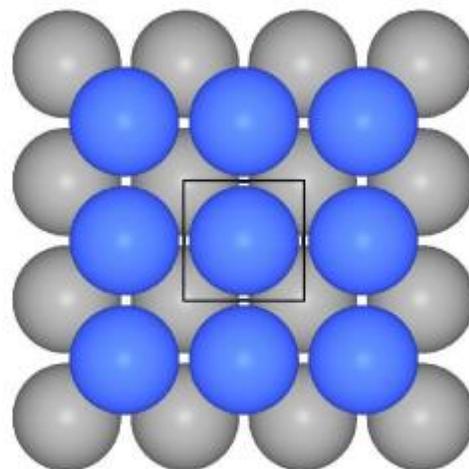
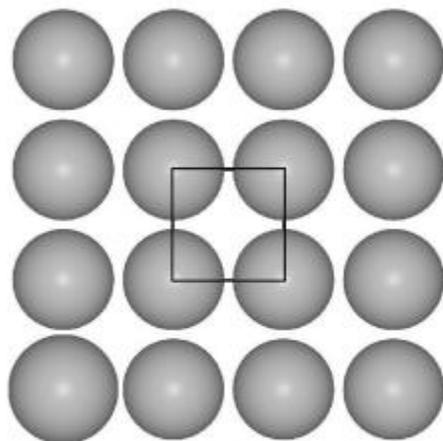


Kugelpackungen



Stapelfolge bei quadratisch dichter Packung

Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic



http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/strukturchemie_3_2.html

KZ 8+6

kubisch innenzentrierte (raumzentriert) Packung

b.c.c.

Stapelfolge: AB

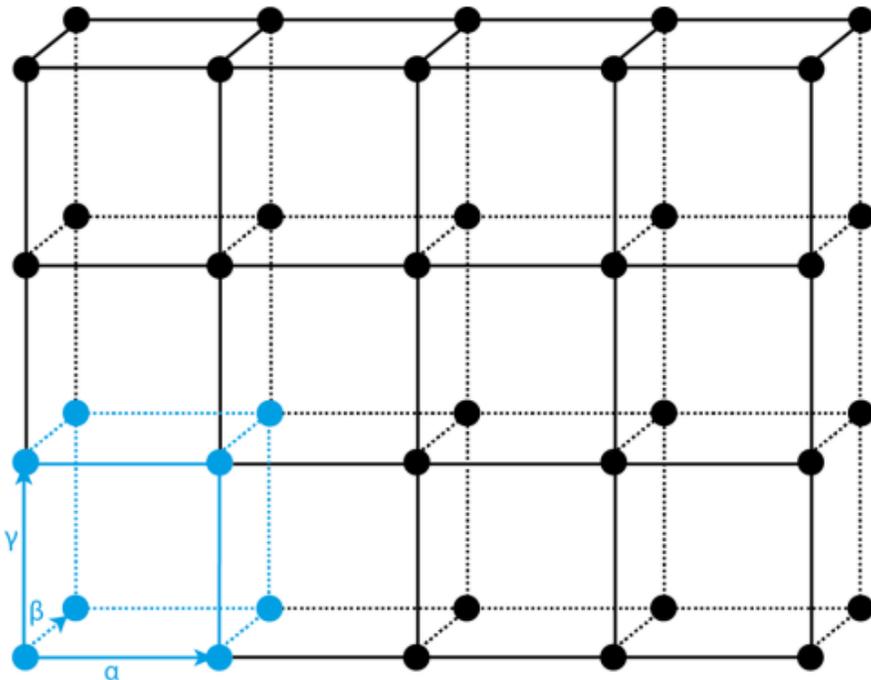
Kugelpackungen



Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

Elementarzelle

- Kleinste geometrische Einheit eines Kristallgitters, durch deren Translation das Kristallgitter aufgebaut werden kann
- Kenntnis der Elementarzelle reicht aus zur vollständigen Beschreibung des Gitters



$a=b=c$
alle Winkel: 90°
Kubische Elementarzelle

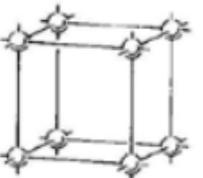
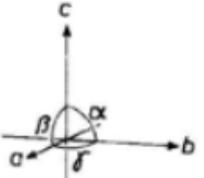
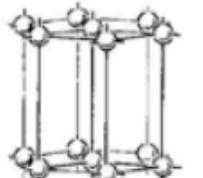
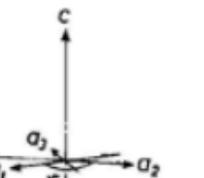
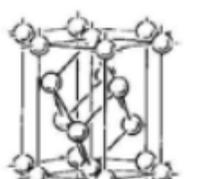
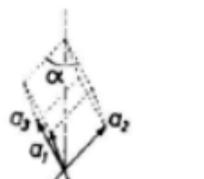
Kugelpackungen

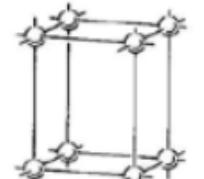
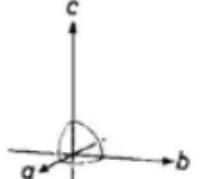
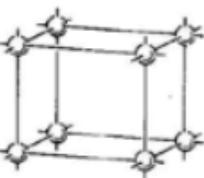
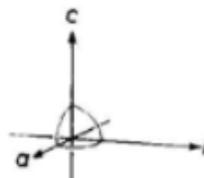
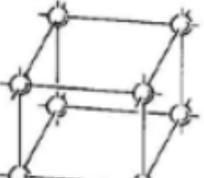
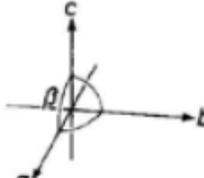
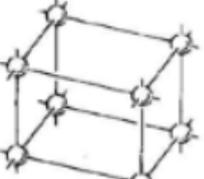
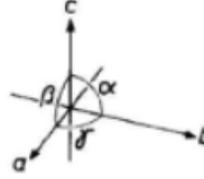


Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

7 Kristallsysteme

festgelegt durch Winkel und Achsenabschnitte eines Koordinatensystems

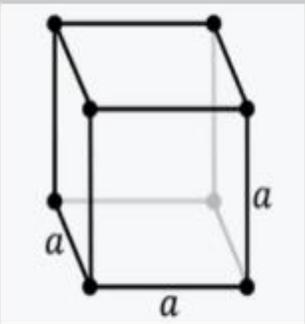
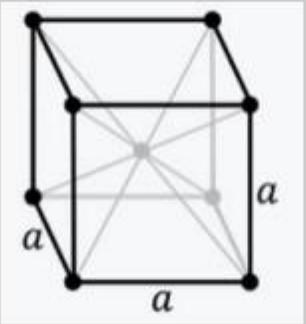
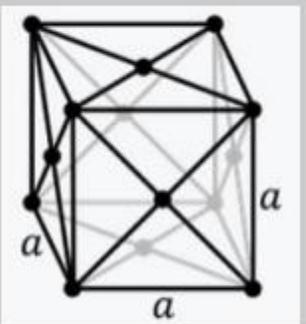
		<p><i>Kubisch:</i> $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>
		<p><i>Hexagonal:</i> $a_1 = a_2 = a_3 \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$</p>
		<p><i>Rhomboedrisch:</i> $a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 \neq 90^\circ$</p>

		<p><i>Tetragonal:</i> $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>
		<p><i>Orthorhombisch:</i> $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>
		<p><i>Monoklin:</i> $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$</p>
		<p><i>Triklin:</i> $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$</p>

Kugelpackungen

Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

In der Regel werden neben den Ecken noch weitere Positionen besetzt, z.B. in einer kubischen Zelle:

kubisch primitiv	kubisch raumzentriert	kubisch flächenzentriert
		
(sc: simple cubic)	(bcc: body centered cubic)	(fcc: face centered cubic)

Bildquelle: Wikipedia

Metallstrukturen

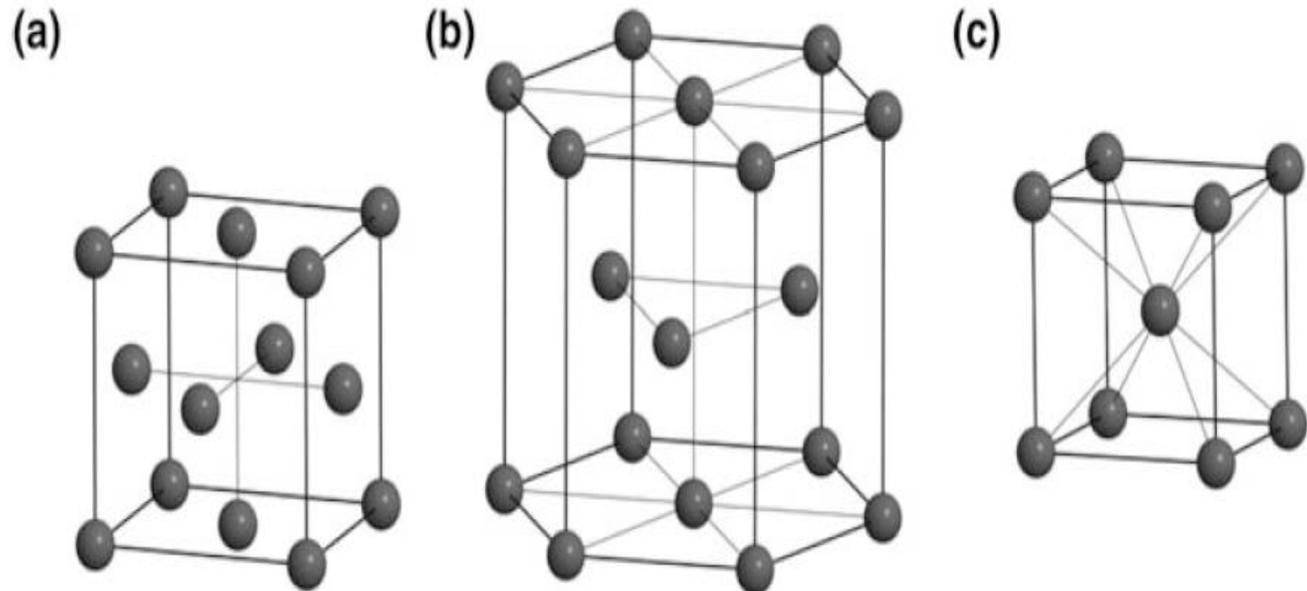


Abb. 10.1 Metallstrukturen. **a** kubisch-dichteste Packung, **b** hexagonal-dichteste Packung, **c** kubisch-raumzentriertes Gitter

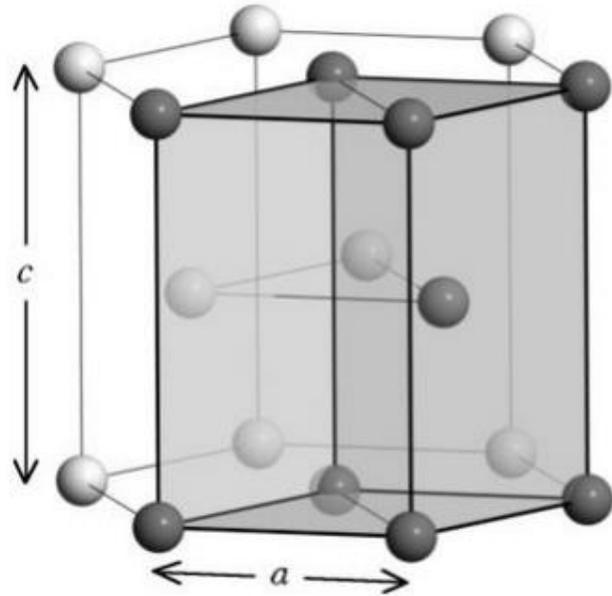
- Kubisch dichtest = Kubisch flächenzentriert
- Hexagonal dichtest
- Kubisch raumzentriert = kubisch innenzentriert

Kugelpackungen



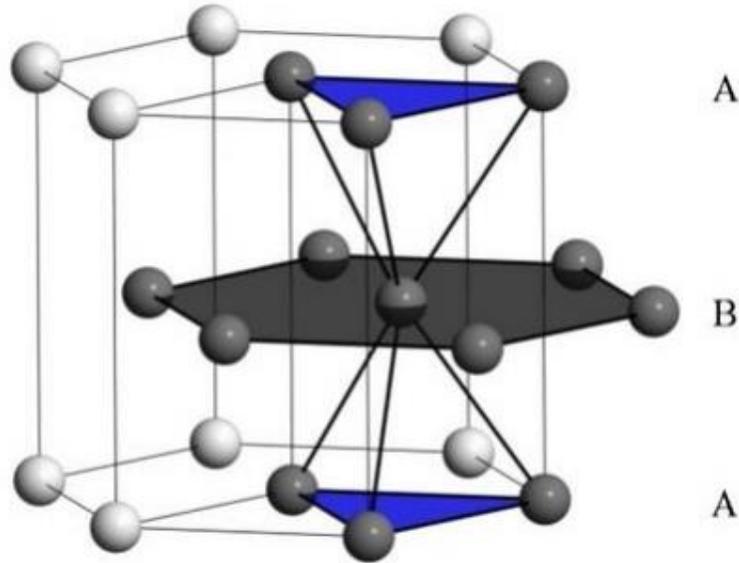
Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

Elementarzelle der hexagonal dichtesten Kugelpackung



Hexagonale Elementarzelle

$$\begin{aligned} a &= b \neq c \\ \alpha &= \beta = 90^\circ \\ \gamma &= 120^\circ \end{aligned}$$



Kuboktaeder

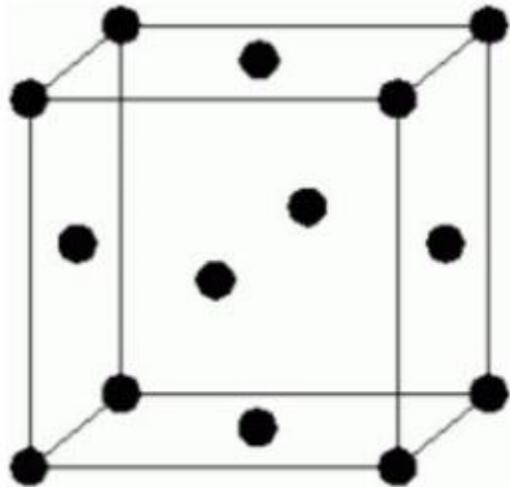
Archiv

Kugelpackungen



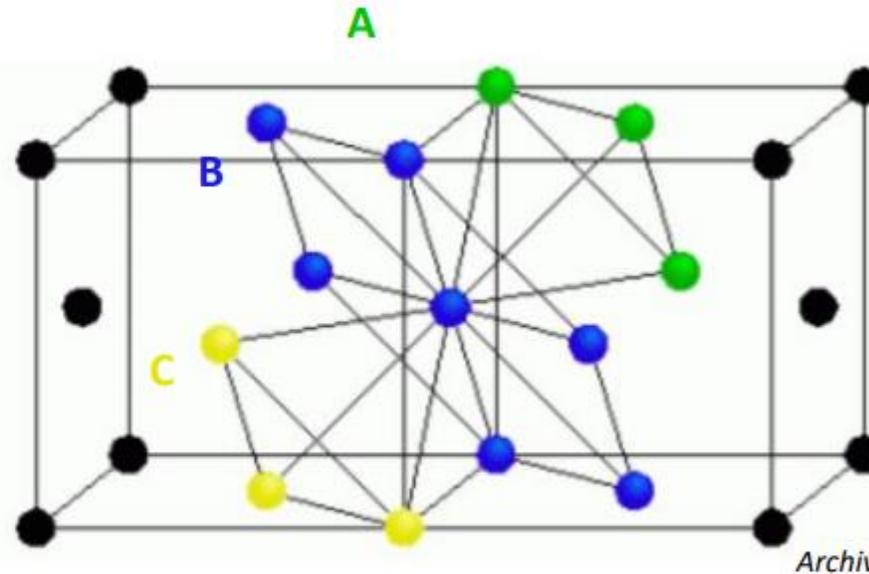
Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

Elementarzelle der kubisch dichtesten Kugelpackung



Kubische flächenzentrierte Elementarzelle

$$a=b=c$$
$$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$



Antikuboktaeder

Kugelpackungen

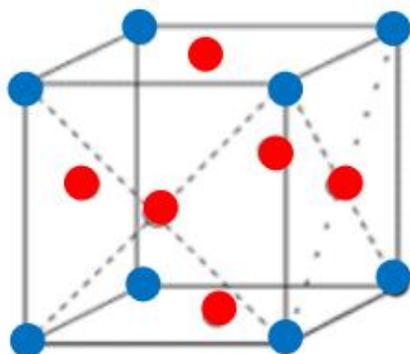


Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

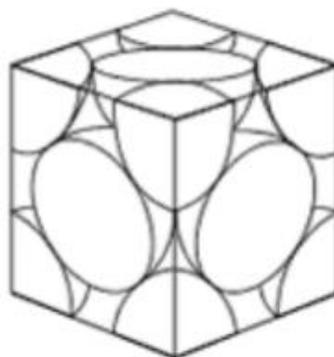
Anzahl der Atome in einer Elementarzelle

Elementarzelle der kdP

- Kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle
(alle Ecken und alle sechs Flächen des Würfels sind besetzt)
- Im Kristallgitter schließen sich weitere Elementarzellen an
- Teilchen auf der Fläche gehört zu insgesamt zwei Zellen
- Teilchen auf der Ecke gehört zu insgesamt acht Zellen
- Gesamtzahl der Atome: 4



Archiv



$$\text{Anzahl der Atome} \\ (8 \times 1/8) + (6 \times 1/2) = 4$$

Kugelpackungen



Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

Raumerfüllung von dichtesten Kugelpackungen

- Dichteste Kugelpackung: größtmögliche Raumerfüllung
- Teil des Raumes trotzdem nicht von Kugeln belegt

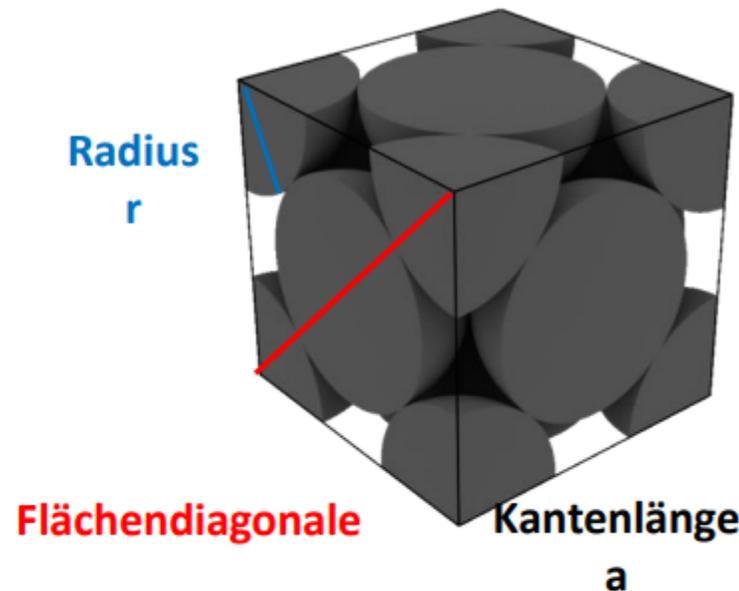
Beispiel:

Kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle der kdP

- Gesamtvolumen: $V = a^3$
- Flächendiagonale: $a\sqrt{2} = 4r$
- $r = \frac{a}{4}\sqrt{2}$
- Volumen einer Kugel: $V_{\text{Kugel}} = \frac{4}{3}\pi r^3$
- Volumen aller Kugeln in Elementarzelle

$$4 \times \frac{4}{3}\pi \left(\frac{a}{4}\sqrt{2}\right)^3 = 0,74a^3$$

Raumerfüllung in kdP: 74% (gilt auch für hdP)

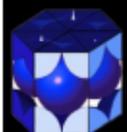


Kugelpackungen



Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

Vergleich der Raumerfüllung

Packungstyp	Packungsdichte [%]	Kugeln/EZ	Beispiel
Kubisch primitive Packung s.c.p.	52,36	1	α -Polonium-Typ 
Kubisch innenzentrierte Packung b.c.c.	68,02	2	Wolfram-Typ 
Kubisch flächenzentrierte Packung f.c.c.	74,05	4	Kupfer-Typ 
Hexagonal dichteste Packung h.c.p.	74,05	2	Magnesium-Typ 

Bildquellen: Archiv

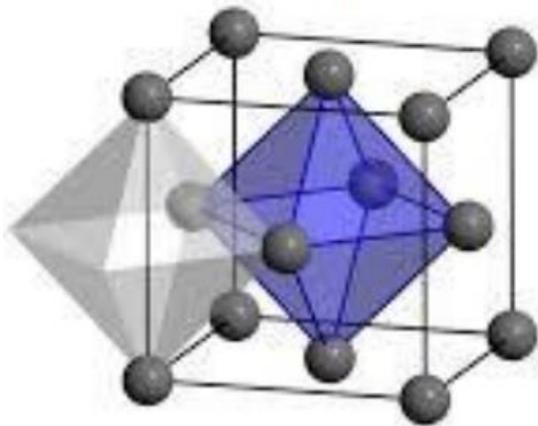
Kugelpackungen

Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

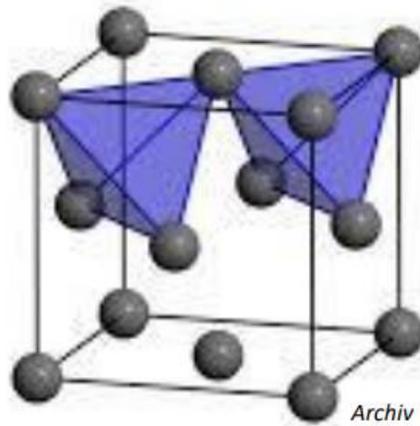
Lücken in dichtesten Kugelpackungen

Beispiel kdP

Oktaederlücke
OL

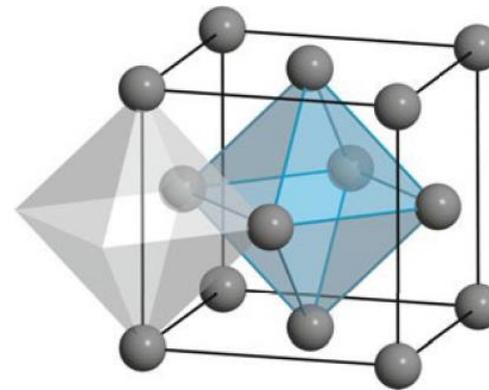


Tetraederlücke
TL

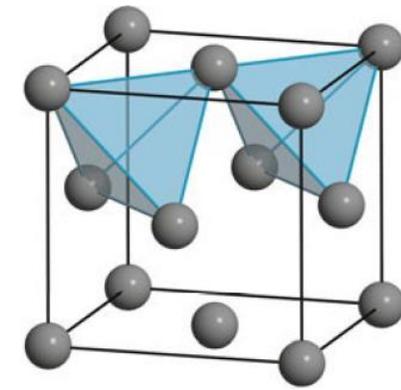


In ionischen Verbindungen bilden die größeren Anionen oft eine dichteste Packung, die Kationen besetzen abhängig von ihrer Größe die jeweiligen Lücken.

- Die kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle besteht, aus insgesamt vier ($8/8 + 6/2$) Teilchen; darauf entfallen vier Oktaederlücken und acht Tetraederlücken.
- Verallgemeinert bedeutet dies: *Eine dichteste Kugelpackung aus n Teilchen enthält n Oktaederlücken und $2n$ Tetraederlücken.*



a



b

Abb. 4.11 Oktaederlücken (a) und Tetraederlücken (b) in der kubisch-dichtesten Kugelpackung

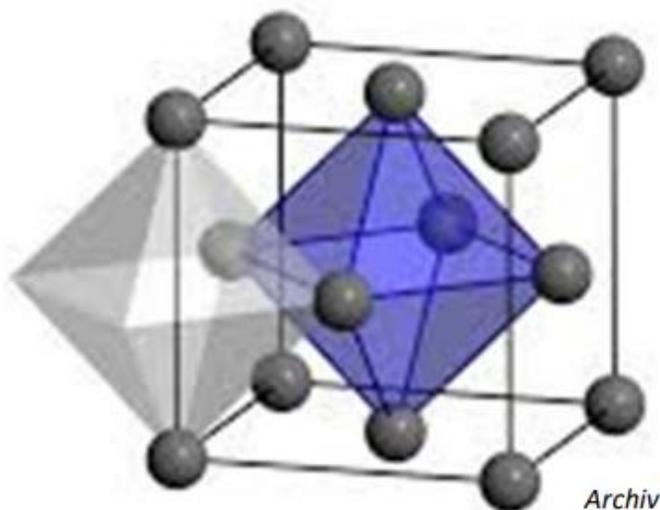
Kugelpackungen



Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

Anzahl der Lücken in dichtesten Kugelpackungen

Oktaederlücke



- OL in der Mitte gehört zu einer Elementarzelle
- 12 weitere OL auf Kantenmitte gehören jeweils nur zu $\frac{1}{4}$ zur Elementarzelle
- $1 + 12/4 = 4$ OL in Elementarzelle (Anzahl der Atome in Elementarzelle: 4)

Eine dichteste Kugelpackung (kdP und hdP) aus n Atomen enthält n OL

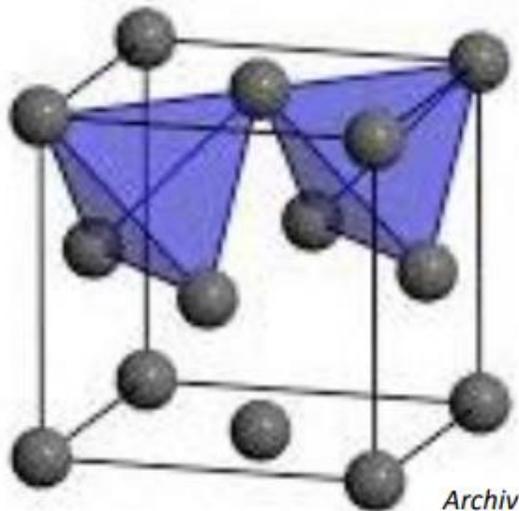
Kugelpackungen



Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

Anzahl der Lücken in dichtesten Kugelpackungen

Tetraederlücke



- In jeder Elementarzelle befinden sich insgesamt 8 TL
- Jeweils 4 in der oberen und 4 in der unteren Hälfte des Würfels
→ hier sind nur 2 eingezeichnet
- 8 TL in Elementarzelle (Anzahl der Atome in Elementarzelle: 4)

Eine dichteste Kugelpackung (kdP und hdP) aus n Atomen enthält $2n$ TL

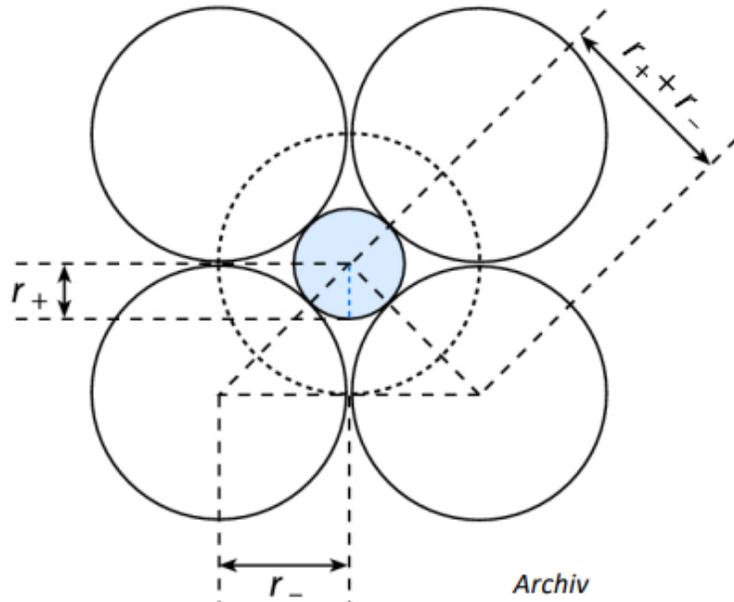
Kugelpackungen



Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

Größe der OL und TL

Radienquotientenregel



- $OL > TL$
- Radienverhältnis r_+/r_- bestimmt, welche Lücke besetzt wird
- Kleine Kationen eher in TL
- Große Kationen eher in OL
- $r_+/r_- > 0,732$: Kubische Koordination

In dichtesten Kugelpackungen gibt es keine würfelförmigen Lücken!
Solche Strukturen können nicht mit hdP oder kdP beschrieben werden!

Größe einer OL

r_+ : Größe des Kations

r_- : Größe des Anions

Kugelpackungen

Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

Radienquotientenregel

Radienquotient r_+/r_-	Bevorzugte Koordinationszahl	Koordination
0,732 – 0,999	8	würfelförmig
0,414 – 0,731	6	oktaedrisch
0,225 – 0,414	4	tetraedrisch

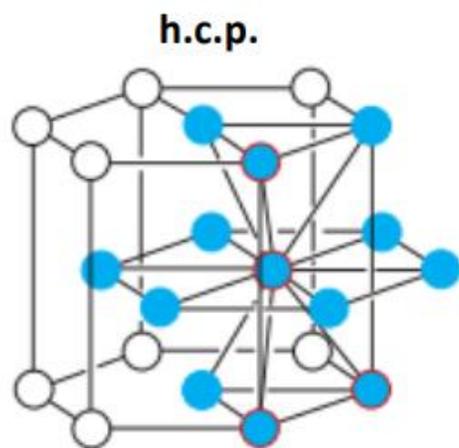
Kugelpackungen



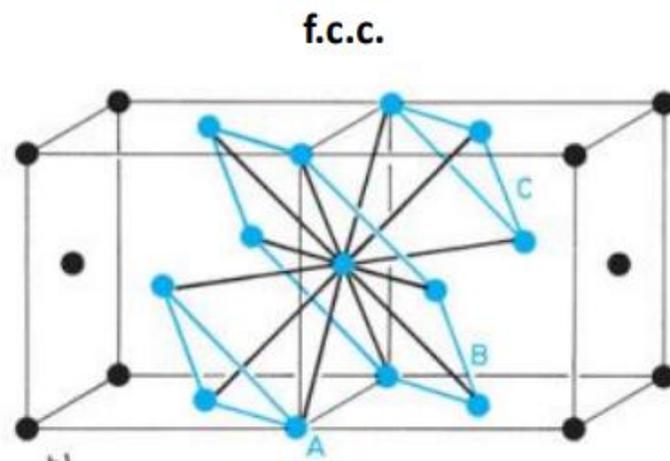
Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

Strukturen von Metallen

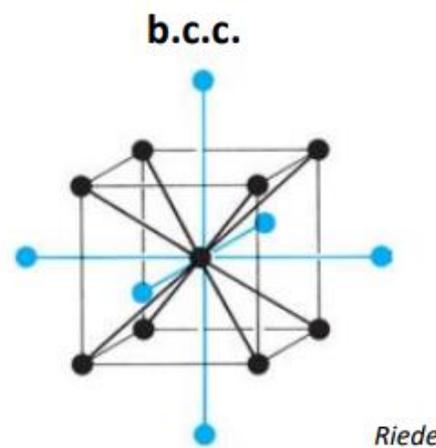
- Aufgrund der ungerichteten Bindungskräfte zwischen gleichgroßen Bindungspartnern beobachtet man bei den Metallen wenige, geometrisch einfache Strukturen mit großen Koordinationszahlen
- 80% der Metalle liegen in drei verschiedenen Strukturen vor



hdP (KZ 12)



kdP (KZ 12)



kubisch raumzentriert (KZ 8) mit
nächsten Nachbarn, die nur 15%
weiter entfernt sind (KZ 14)
→ Raumerfüllung 68%

Raumerfüllung 74%

Kugelpackungen



Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

Strukturen von Nichtmetallen

Auch die Strukturen mancher Nichtmetalle können teilweise mit dem einfachen Kugelmodell beschrieben werden, z.B.

Wasserstoff:

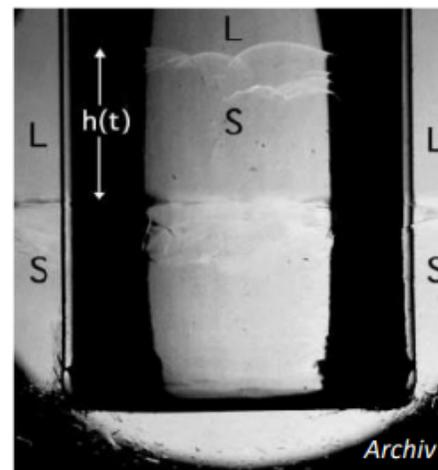
- Schmelzpunkt – 259 °C
- In einer Modifikation bilden frei rotierende H₂-Moleküle eine hdP

Edelgase:

- Ungerichtete van der Waals Kräfte bestimmen den Schmelzpunkt
- Liegen atomar vor und bilden im Festkörper eine hdP (He) oder kdP (Ne, Ar, Kr, Xe)

Festes Helium:

- Schmelzpunkt: – 272,5 °C (0,95 K) bei 2,5MPa
- Einziges Element, dass auch bei 0 K bei Normaldruck nicht fest wird!

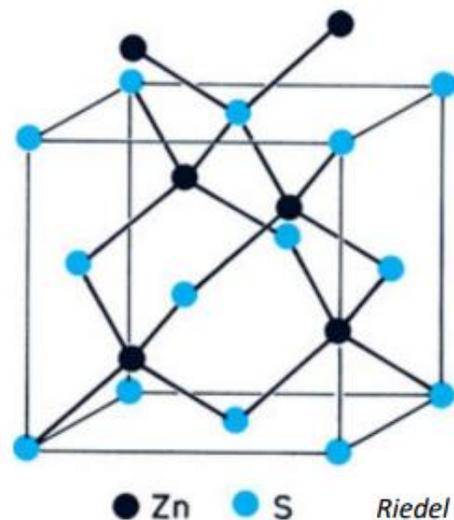


Kugelpackungen



AB-Verbindungen mit Koordinationszahl 4: Zinkblende-Struktur

Immer dann, wenn Kationen sehr viel kleiner sind als Anionen



Beschreibung:

S-Atome bilden eine kubisch-dichteste Kugelpackung, bei der jede zweite Tetraederlücke von Zink-Atomen besetzt ist.

Alternative Beschreibung:

Beide Ionenarten bilden kubisch flächenzentrierte Teilgitter. Die Zn-Atome sind von vier S-Atomen in Form eines Tetraeders umgeben (und umgekehrt).



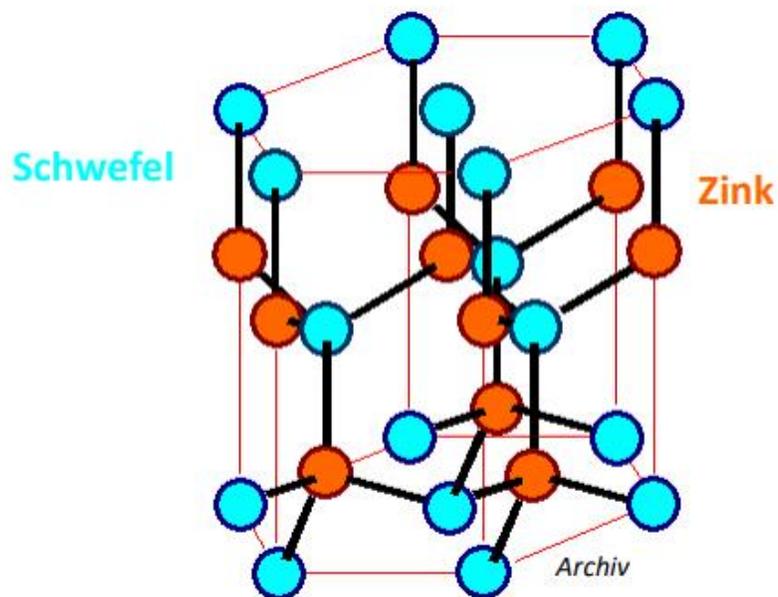
ZnS
BeS
Agl
CuCl
CdTe
Diamant (nur C)

Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

Kugelpackungen



AB-Verbindungen mit Koordinationszahl 4: Wurtzit-Struktur



ZnS
BeO
ZnO
GaN

Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

Beschreibung:

S-Atome bilden eine hexagonal-dichteste Kugelpackung, bei der jede zweite Tetraederlücke von Zink-Atomen besetzt ist.

Alternative Beschreibung:

Beide Ionenarten bilden hexagonale Teilgitter. Die Zn-Atome sind von vier S-Atomen in Form eines Tetraeders umgeben (und umgekehrt).

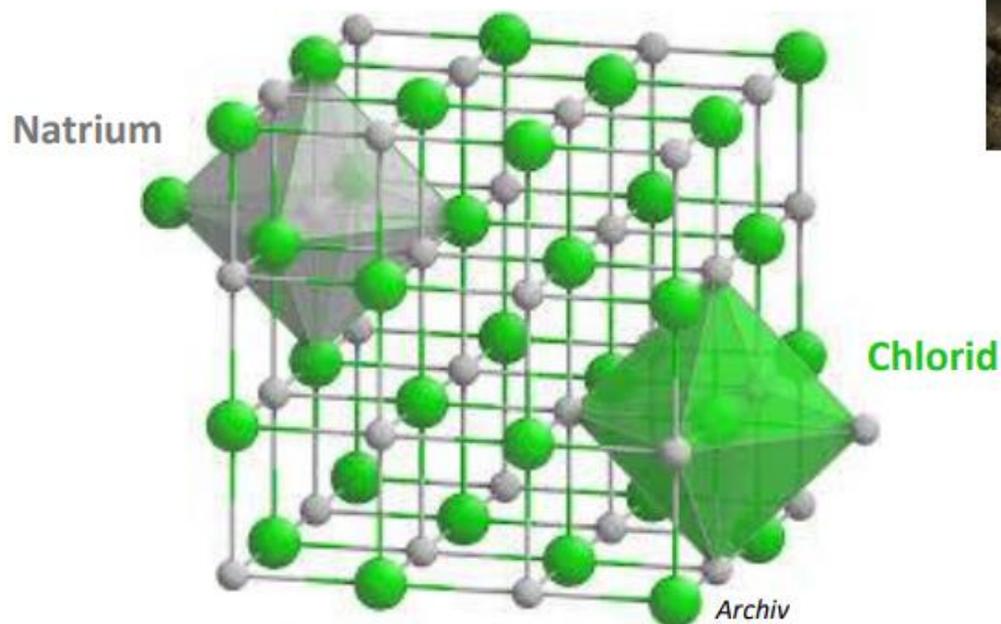
Kugelpackungen



AB-Verbindungen mit Koordinationszahl 6: Natriumchlorid-Struktur

Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

Tritt auf, wenn Kationen und Anionen sich in ihrer Größe annähern



NaCl
KCl
NaH
KH
TiO
VO
FeO
NiO

Beschreibung:

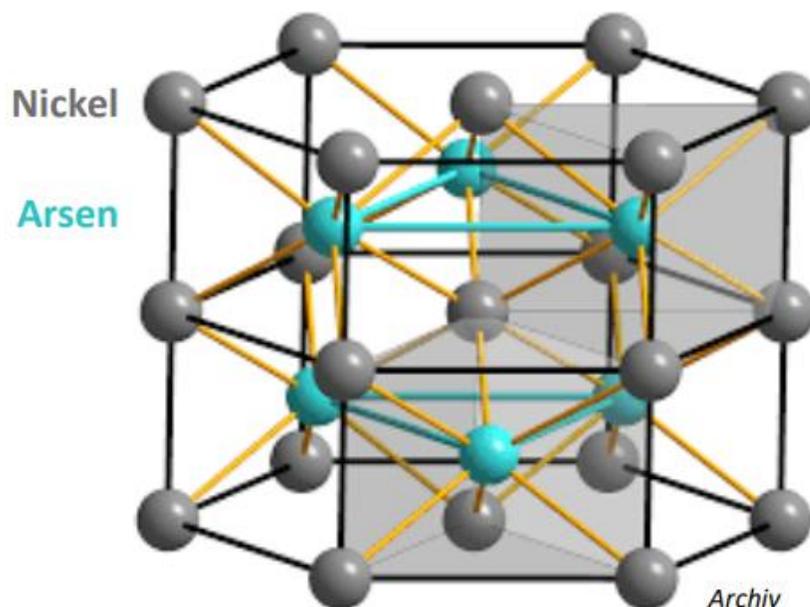
Die Natriumionen besetzen alle Oktaederlücken in einer kubisch-dichtesten Packung von Chloridionen (und umgekehrt).

Kugelpackungen



AB-Verbindungen mit Koordinationszahl 6: Nickelarsenid-Struktur

Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic



NiAs
TiS
TiSe
FeS
CrSe

Beschreibung:

Die Arsenatome bilden eine hexagonal-dichteste Kugelpackung, in der Nickelatome alle Oktaederlücken besetzen. Die Arsenatome sind somit trigonal-prismatisch von sechs Nickelatomen umgeben. Die Nickelatome sind oktaedrisch von sechs Arsenatomen umgeben.

Kugelpackungen

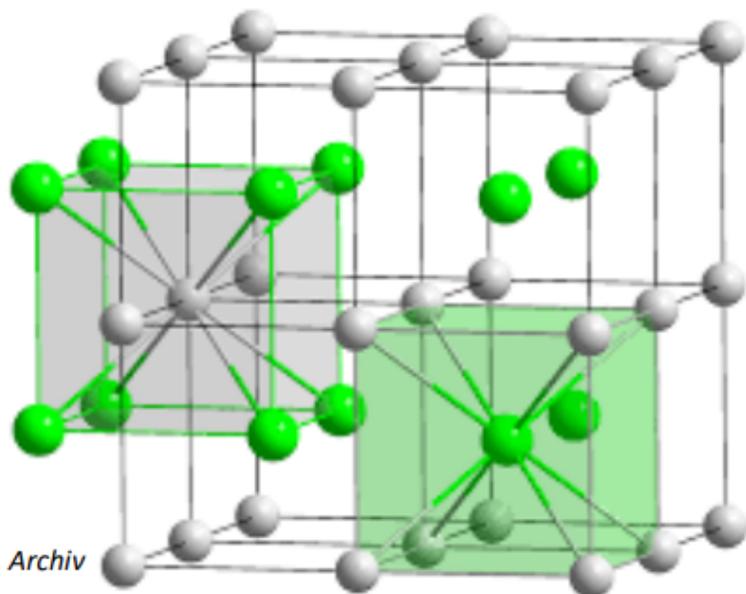


Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

AB-Verbindungen mit Koordinationszahl 8: Caesiumchlorid-Struktur

- bei sehr großen Kationen
- Elektrostatisch günstiger 8 Kationen um ein Anion anzuordnen
- Keine kubischen Lücken in dichtesten Kugelpackungen

CsCl
CsBr
NH₄Cl
TlCl



Beschreibung:

Die Anionen besetzen Ecken in einer kubischen Elementarzelle, das Kation besetzt die Würfelmittle.

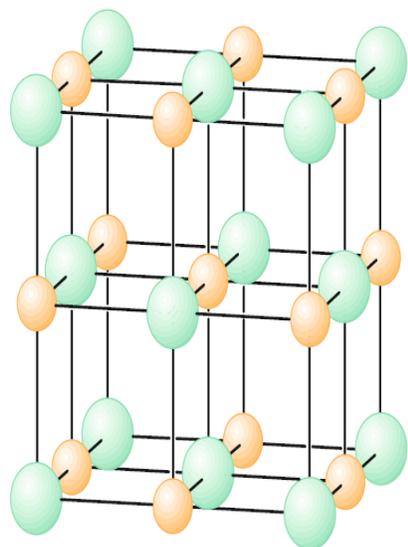
Alternative Beschreibung:

Beide Ionensorten bilden ein kubisch primitives Teilgitter. Die Caesium-Ionen sind von acht Chlorid-Ionen in Form eines Würfels umgeben (und umgekehrt).

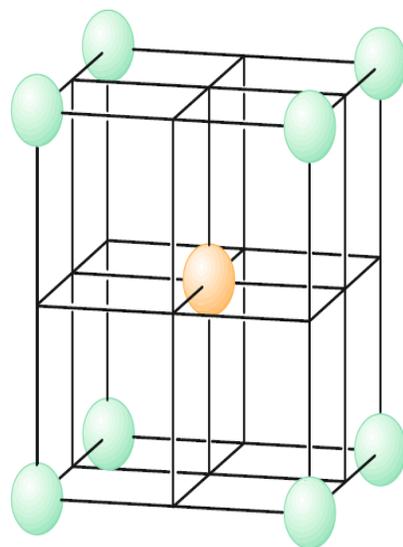
Kugelpackungen

Quelle: Prof. Daumann

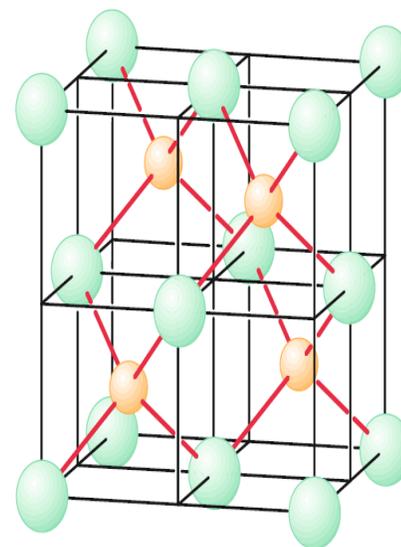
Skizzieren Sie drei verschiedene typische Ionenstrukturen; geben Sie jeweils einen Vertreter an, der diesen Strukturtyp annimmt und erläutern Sie, warum diese Präferenz vorliegt!



Natriumchlorid-Typ (NaCl)



Cäsiumchlorid-Typ (CsCl)



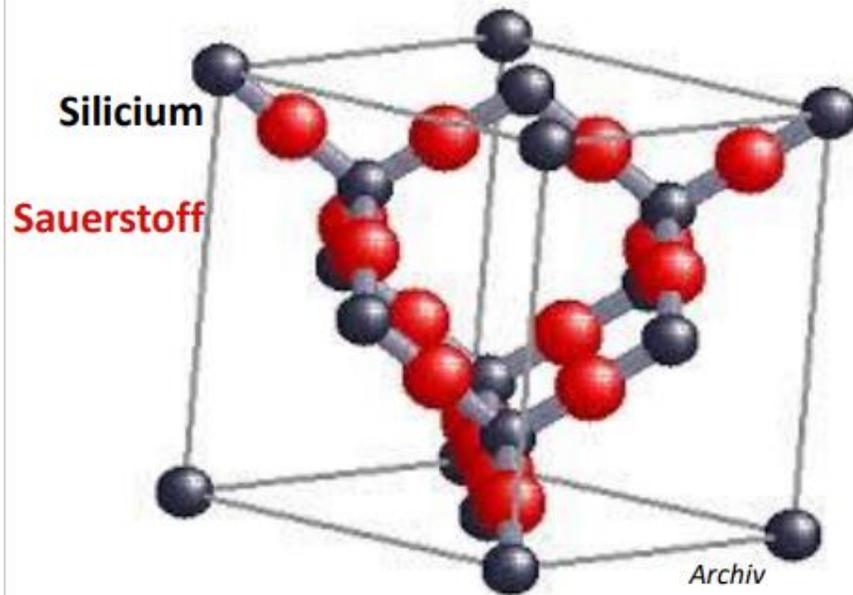
Zinkblende-Typ (ZnS)

Abb. 12.17 Kristallstrukturtypen für Ionenverbindungen der Zusammensetzung MX. Gelbe Atome stellen die Kationen dar. Zur besseren Übersicht sind die Ionen zu klein dargestellt; tatsächlich berühren sich Kationen und Anionen.

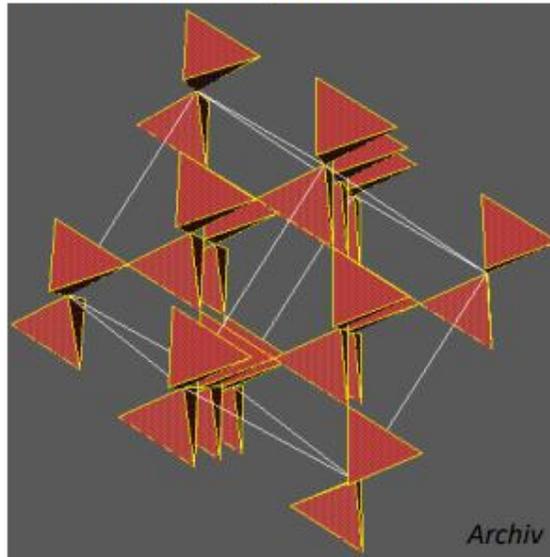
Kugelpackungen



Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

AB₂-Verbindungen mit Koordinationszahl 4: β -Cristobalit-Struktur

Eckenverknüpfte Tetraeder



Archiv

β -SiO₂
BeF₂
(Hochtemperaturform)

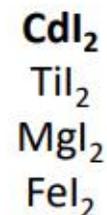
Manchmal ist es hilfreich, Kationen- und Anionen-Teilgitter getrennt zu betrachten:

- Kationen: Si bilden ein Diamantgitter aus (Zinkblende nur mit Si)
- Anionen: O sitzt zwischen zwei Si
- KZ Si = 4 (tetraedrisch)
- KZ O = 2 (linear)

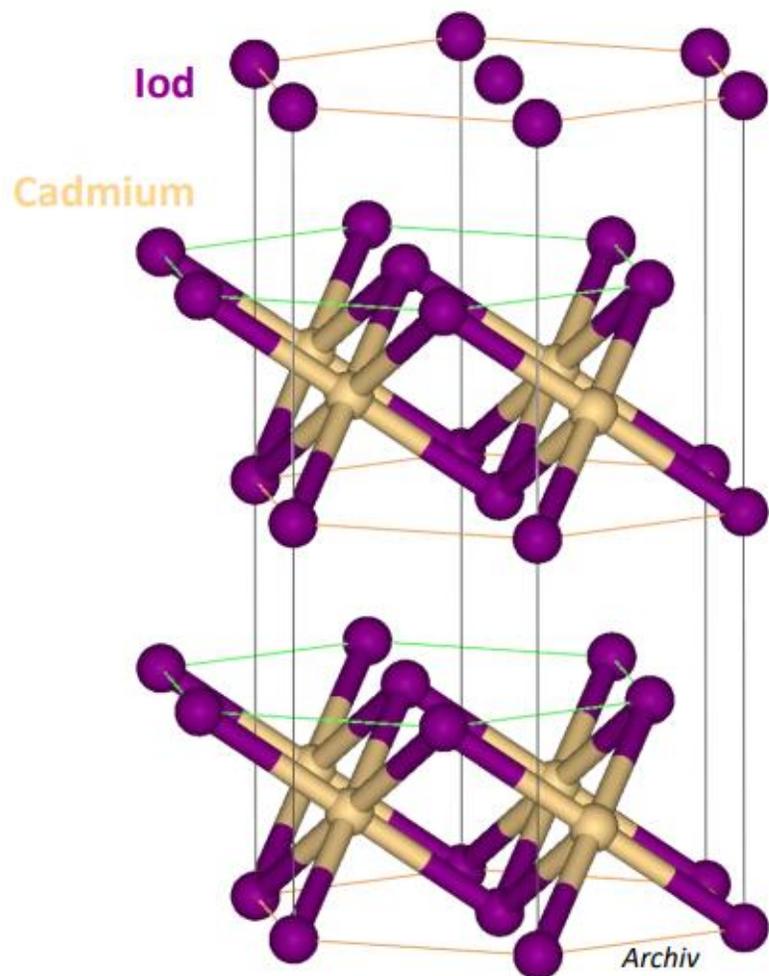
Kugelpackungen



AB₂-Verbindungen mit Koordinationszahl 6: β-Cadmiumiodid-Struktur



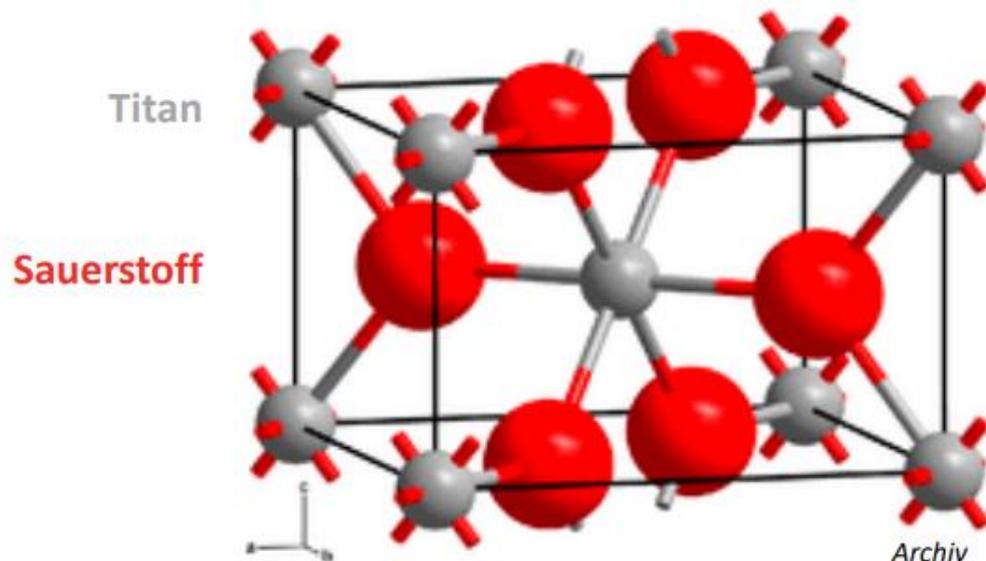
Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic



Beschreibung:

- Die Iodidionen bilden eine hexagonal-dichteste Kugelpackung, in der jede zweite Oktaederlückenschicht vollständig mit Cadmiumionen besetzt ist
- **Schichtstruktur**
→ **gute Spaltbarkeit entlang der Schichten**
- Die Cadmiumionen sind oktaedrisch von sechs Iodidionen umgeben (KZ 6); jedes Iodidion bildet die Spitze einer trigonalen Pyramide mit drei Cadmiumionen als Grundfläche (KZ 3)

Kugelpackungen

AB₂-Verbindungen mit Koordinationszahl 6: Rutil-Struktur

Rutil
verzwilligt
Minas Gerais
Brasilien



© Thomas Seilnacht

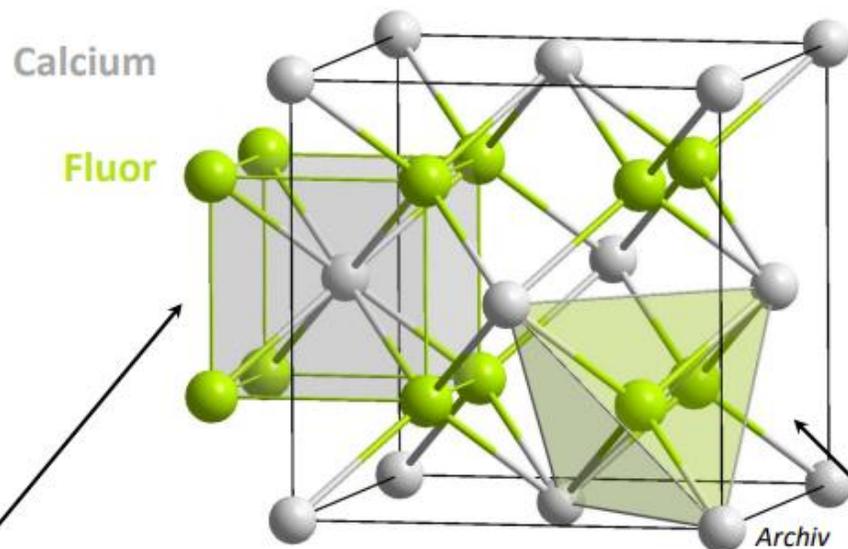
TiO₂
VO₂
CrO₂
MnF₂
FeF₂

Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

Beschreibung:

- Elementarzelle tetragonal $a=b \neq c$
- Ti oktaedrisch von 6 O umgeben (KZ 6)
- O trigonal planar von Ti umgeben (KZ 3)

Kugelpackungen

AB₂-Verbindungen mit Koordinationszahl 8: Fluorit-Struktur**Beschreibung:**

- F besetzt die Ecken eines Würfels
- Ca besetzt jede zweite Würfelmitte
- Ca ist würfelförmig von F umgeben (KZ 8)
- F ist tetraedrisch von Ca umgeben (KZ 4)

Alternative Beschreibung:

- Ca bildet eine kdP
- Fluor besetzt alle TL



CaF₂
SrF₂
BaF₂
PuO₂
UO₂

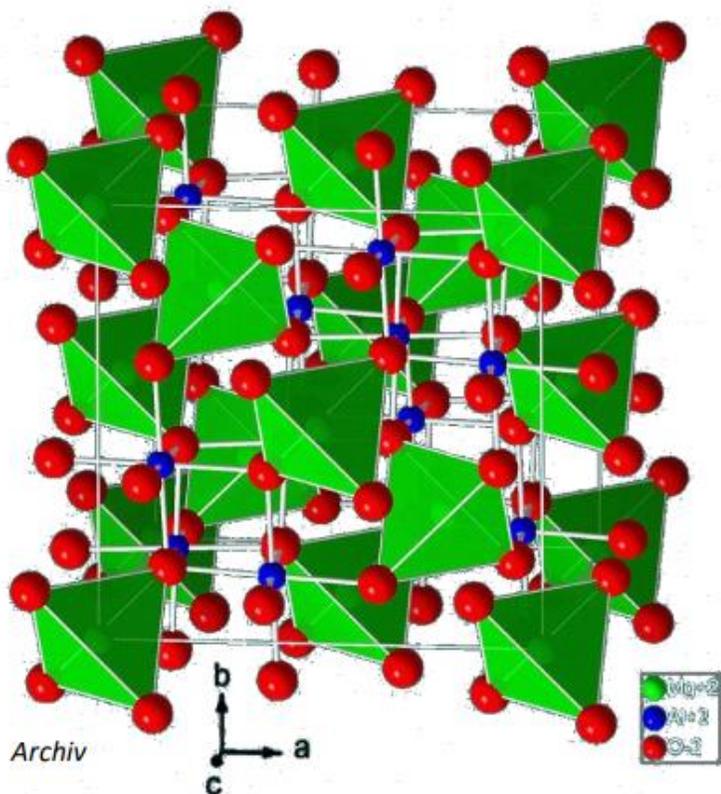
Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

Kugelpackungen



Spinell-Struktur: AB_2O_4

Viele Verbindungen des Typs AB_2O_4 kristallisieren im Spinell-Typ (A^{2+} , B^{3+})



- $MgAl_2O_4$
- Co_3O_4
- $CoAl_2O_4$
- $FeAl_2O_4$
- $FeCr_2O_4$

Normaler Spinell	Inverser Spinell
O^{2-} kdP	O^{2-} kdP
$\frac{1}{8}$ TL: A^{2+} $\frac{1}{2}$ OL: B^{3+}	$\frac{1}{8}$ TL: B^{3+} $\frac{1}{4}$ OL: B^{3+} $\frac{1}{4}$ OL: A^{2+}
$A^T(B^O B^O)O_4$	$A^O(B^T B^O)O_4$

Abhängig von KFSE (siehe später)

Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

Stex-Aufgabenbeispiele



Stex-Aufgabenbeispiele:

Quelle: Prof. Daumann

7/19

1. Atom- und Molekülbau

1.1 Modellvorstellungen

Historisch betrachtet entstand ein neues Modell des Atombaus oftmals dadurch, dass experimentelle Ergebnisse durch das bisher bestehende Modell nicht mehr zu erklären waren.

- 1.1.1 Vergleichen Sie stichpunktartig das Atommodell von Thomson („Rosinenkuchenmodell“) und das später entstandene Atommodell von Rutherford unter Verwendung von Fachbegriffen! Die Experimente von Rutherford ließen sich mit dem Thomsonschen Atommodell nicht vereinbaren. Beschreiben Sie Rutherfords Versuchsdurchführung und Beobachtungen in wenigen Worten!