

Dieses Dokument stellt eine knappe Zusammenfassung der, meiner Meinung nach, wichtigsten Punkte des Scripts von Prof. Dr. W. Tremel dar. In erster Linie soll eine gute Übersicht geschaffen werden.

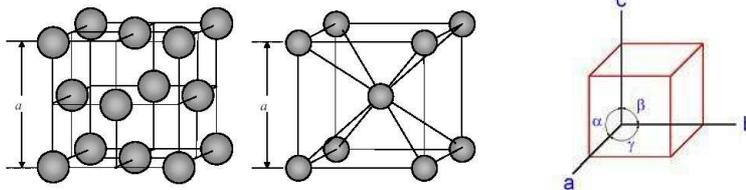
1. **Verschiedene Kristallsysteme**

(a) **kubisches Kristallsystem**

Die kubische Struktur ist die häufigste. Sie hat die Form eines Würfels.

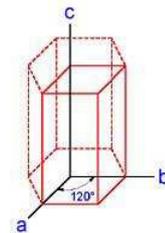
Es wird zwischen drei verschiedenen kubischen Strukturen unterschieden

- (1) kubisch flächenzentriert (kfz) (links)
- (2) kubisch raumzentriert (krz) (Mitte)
- (3) einfach kubisch (sog. primitives Gitter) (rechts)



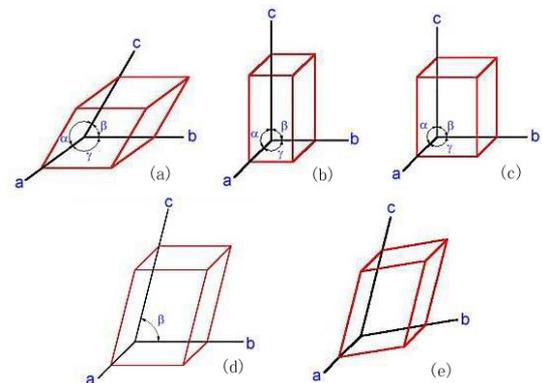
(b) **hexagonales Kristallsystem**

Die hexagonale Struktur ist die zweithäufigste. Es handelt sich um ein schiefwinkliges Achsenkreuz mit $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$



(c) **Andere Strukturen**

- (1) trigonales Kristallsystem (a)
- (2) tetragonales Kristallsystem (b)
- (3) orthorhombisches Kristallsystem (c)
- (4) monoklines Kristallsystem (d)
- (5) triklines Kristallsystem (e)

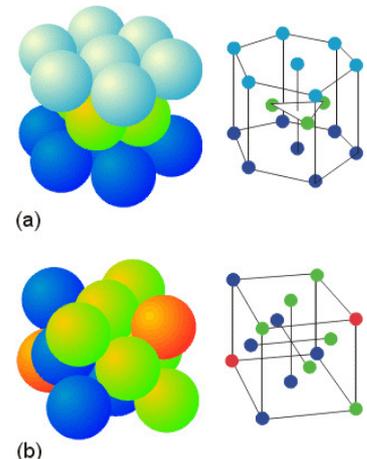


A Metallische Verbindungen

2. **Strukturen der Elemente**

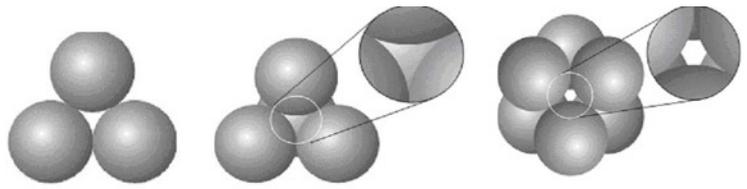
Die kleinste Einheit eines Kristalls ist die **Elementarzelle**. Diese Einheit ist der Grundbaustein eines jeden Kristalls, wodurch diese immer eine hohe geometrische Ordnung aufweisen. Die Füllung der Elementarzellen soll nun im Folgenden betrachtet werden.

2.1 Die gebräuchlichste **Packungsform bei Metallen**, über welche wir im folgenden sprechen wollen, ist die Kugelpackung. Diese führt (am häufigsten) zu den Elementarzellen kubisch flächenzentriert (fcc = face centred cubic), welche der dichtesten Kugelpackung entspricht, und der hexagonal dichtesten Kugelpackung (hcp). Beide Typen treten auf, wenn verschiedene Ebenen von Atomen „aufeinander gestapelt“ werden. Eine Schichtfolge von ABCABC... entspricht dem fcc-Typ (b) und eine Schichtfolge von ABAB... entspricht dem hcp-Typ (a).



- 2.2 Diese **Schichtung von Atomen** ist möglich, da das Aneinanderlagern von Kugeln **Lücken** entstehen lässt. In diese Lücken passen wiederum andere Kugeln. Diese Lücken sorgen auch dafür, dass Elementarzellen nur zu einem bestimmten Prozentsatz gefüllt sind.

Die Raumbfüllung einer hcp-Elementarzelle beträgt 74%, die einer fcc-Zelle 74% und die einer bcc (body cubic centred = kubisch raumzentriert) 64 %.



Bei diesen Typen gibt es pro Atom n des Gitters $2n$ Tetraederlücken und n Oktaederlücken.

- 2.3 Nachdem wir nun die Packungsform und die wichtigsten Elementarzellen ein wenig genauer betrachtet haben folgen nun noch einige wichtige Punkte:

(1) Die **Anzahl der Atome pro Elementarzelle** zu bestimmen ist eine normale Aufgabe. Hierzu muss zunächst die Art der Elementarzelle betrachtet werden. Es ist zu bestimmen in wie vielen Elementarzellen ein Atom an den Ecken und an den Seiten liegt. Die Atome in der Mitte liegen zu 100% (also 1) in der Elementarzelle.

(2) Die **Koordinationszahl** von Atomen.

Diese gibt an wie viele Atome direkte Nachbarn eines einzelnen Atoms sind. Für hcp und fcc sind dies 12 und für bcc $8 + 6$. Es ist manchmal notwendig mehrere Elementarzellen aneinander zu setzen um festzustellen wie hoch die Koordinationszahl ist. (siehe auch Riedel 6. Auflage, S.169)

- 2.4 Die Strukturaufklärung bei Kristallen erfolgt über den Beschuss mit Röntgenstrahlung und die Detektion deren Reflexion. Über die **Bragg-Gleichung** können dann gewünschte Werte bestimmt werden:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

Bei gegebener Wellenlänge λ kann nur bei bestimmten Winkeln θ gebeugte Strahlung gemessen werden. Aus dem gemessenen Winkel kann der Abstand d der Kristallebenen bestimmt werden, sofern die Ordnung des Kristalls n ($n = 1, 2, 3, \dots$) bekannt ist (siehe auch Mortimer 6. Auflage, S. 185).

3. Bindungen in Metallen: Elektronengas und Bändermodell

- 3.1 Metallkristalle bestehen aus positiv geladenen Metallionen, welche durch das so genannte **Elektronengas** zusammengehalten werden. Das Elektronengas kann als ein mesomeres System angesehen werden, das sich über den ganzen Kristall erstreckt. Jedes Metallatom gibt seine Valenzelektronen an dieses Elektronengas ab und wird damit zum Metall-Kation.

- 3.2 Kristalle sind generell als Polymere zu betrachten. Bei der **quantenmechanischen Betrachtung** müssen also alle Atome bei der Kombination zu Molekülorbitalen betrachtet werden. Dies soll am Beispiel von Li erläutert werden. Die Elektronenkonfiguration von Li ist $1s^2 2s^1$. Bedingt durch die zweite, hohe Ionisierungsenergie ($E_{\text{ION}_2} = 75,6 \text{ eV}$) kann angenommen werden, dass das $1s$ -Orbital bei der Kristallbindung unverändert bleibt. Bei Betrachtung von zwei Li Atomen wird klar, dass ein bindendes und ein antibindendes MO entstehen muss. Betrachten wir 8 Li, so haben wir 8 MOs (4 bindend, 4 antibindend). Betrachten wir allerdings nun ca. N_A ($= 10^{23}$), so entsteht eine Art Band. Wir sprechen von einem **Energieband**. Dieses Energieband (kurz Band genannt) besteht aus den bindenden MOs, welche Valenzband genannt werden, und den antibindenden MOs, welche Leitungsband genannt werden.

Die Wechselwirkung mit dem leeren $2p$ -Band im Fall von Lithium ist noch zu betrachten. Durch die Überlappung mit dem $2s$ Band können die Elektronen leicht in das Leitungsband fließen. Dadurch ist auch die elektrische Leitfähigkeit von Metallen erklärbar. Ist eine große Lücke zwischen beiden Bändern (engl. „gap“), eine so genannte „Verbotene Zone“, so handelt es sich um einen Isolator. Ist die Lücke hingegen relativ klein, sodass die Elektronen noch ins Leitungsband gelangen können bei Energiezufuhr, so sprechen wir von Halbleitern.

B Ionenverbindungen

4. Bestimmung der Gitterenergie

Verbinden sich zwei Atome mit einem großen Elektronegativitätsunterschied, so kann (ungefähr), bei einem Übergang der Bindungselektronen auf das elektronegravere Atom, von der Bildung eines Anions und eines Kations gesprochen werden. Diese Ionen können einen so genannten Ionenkristall bilden, in dem die Anionen von Kationen und die Kationen von Anionen umgeben werden. Man spricht häufig von Salzen.

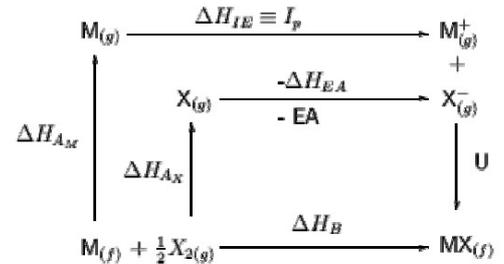
4.1 Bei der Bildung des Ionenkristalls wird Energie frei. Diese kann nicht durch die Ausbildung des Elektronenoktetts der beteiligten Atome stammen, sondern muss die Energie des Gitters sein – die Gitterenergie. Die Gitterenergie ist die Energie, welche bei der Bildung von 1 mol Salz aus den Ionen frei würde. Sie ist also direkt nicht messbar.

Indirekt kann die Gitterenergie jedoch über den Born-Haber-Kreisprozess bestimmt werden (siehe Abbildung rechts).

Die Summe aller beteiligten Energien muss sich zu Null addieren.

$$\Delta H_B = \Delta H_{AM} + \Delta H_{AX} + I_P - E_A + U$$

Sind also alle Energien bekannt (z.B. durch Messung), so kann die Gitterenergie U bestimmt werden.



4.2 Eine alternative Berechnungsform ist es die Gitterenergie auf Basis eines elektrostatischen Modells zu berechnen. Die Coulomb-Wechselwirkungen der Ionen werden betrachtet und aufsummiert. Dies liefert für U:

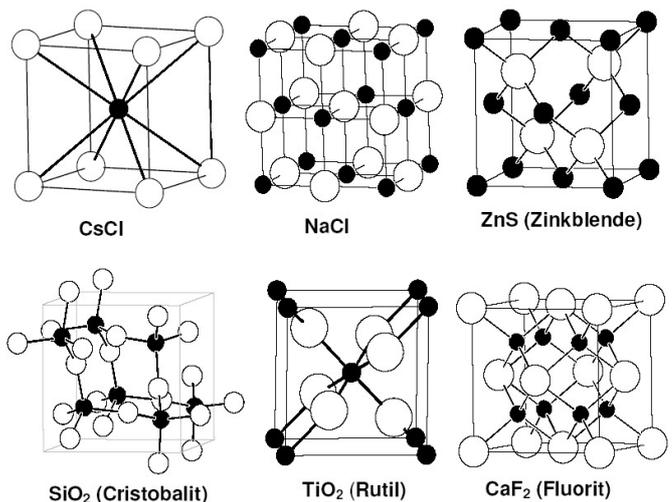
$$U = N_A \cdot \frac{q^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \cdot A$$

mit der Madelungen Konstante A, welche für jeden Gittertyp charakteristisch ist. q ist

die Ionenladung, e die Elementarladung (Konstante), ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante im Vakuum (Konstante), N_A die Avogadro'sche Zahl (Konstante) r der Radius. Generell gilt: Hohe Ionenladungen führen zu großen Gitterenergien.

5. Gittertypen

| r_{KATION} / r_{ANION} | Koordination | Name |
|--------------------------|--------------|------------------|
| > 0,7 | 8/8 | CsCl - Gitter |
| < 0,4 | 6/6 | NaCl - Gitter |
| < 0,4 | 4/4 | ZnS - Gitter |
| > 0,7 | 8:4 | CaF ₂ |
| 0,4 bis 0,7 | 6:3 | TiO ₂ |
| < 0,4 | 4:2 | SiO ₂ |



Die oben aufgeführten Gitter und ihre KZs sind die am häufigsten für Ionenverbindungen auftretenden. Am wichtigsten sind der CsCl, NaCl und ZnS Typ. Für weitere Informationen zu den einzelnen Kristallgittern siehe Script S.207ff.

Quellenverzeichnis

Script – Grundlagen der Anorganische und Analytische Chemie, Prof. Wolfgang Tremel, Wintersemester 2002/2003
 Riedel – Anorganische Chemie, 6. Auflage, de Gruyter von Erwin Riedel
 Mortimer – Das Basiswissen der Chemie, 6. Auflage, Georg Thieme Verlag von Charles E. Mortimer