

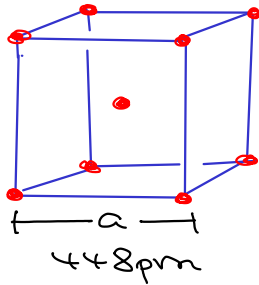
Vorlesung *Anorganische Strukturchemie* (AC-V)

- ① In der Übung zur Woche 1 haben wir gesehen, dass das Metall **Calcium** alle drei Basis-Strukturen der Metalle einnimmt.

(a) Zeichnen Sie die drei Strukturen, berechnen Sie die Volumina der Elementarzellen und die Dichte ($m_{\text{Ca}}=40.08 \text{ g/mol}$).

i. b.c.c./W-Typ ($Im\bar{3}m$, $a=448.0 \text{ pm}$)

$$\rho = \frac{m}{V}$$



$$V = (448)^3 \text{ pm}^3 = 89.9 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$$

$$z = 1 + 8 \cdot \frac{1}{8} = 2$$

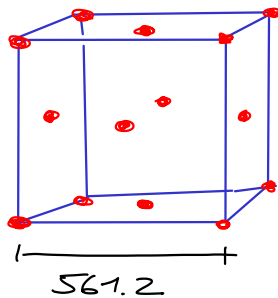
$$\rho = \frac{2 \cdot 40.08 \text{ g/mol} \cdot \frac{1}{6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}}{89.9 \cdot 10^6 \text{ pm}^3}$$

$$= 0.148 \frac{\text{g}}{10^6 \cdot 10^{-30} \cdot 10^{23} \text{ cm}^3} = 1.48 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

$$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$$

$$= 10^{-10} \text{ cm}$$

ii. f.c.c./Cu-Typ ($Fm\bar{3}m$, $a=561.2 \text{ pm}$)



$$V = (561.2)^3 \text{ pm}^3 = 176.7 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$$

$$z = 6 \cdot \frac{1}{2} + 8 \cdot \frac{1}{8} = 4$$

$$\rho = \frac{4 \cdot 40.08 \text{ g/mol}}{6.023 \cdot 10^{23} \cdot 176.7 \cdot 10^6 \text{ pm}^3} = 1.506 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

iii. h.c.p./Mg-Typ ($P6_3/mmc$, $a=400$, $c=660 \text{ pm}$)

für das

Volumen:

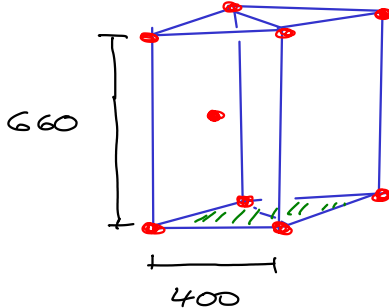
$$\sqrt{3} \cdot a$$

$$a$$

$$693$$

$$693$$

Bodenfläche



$$V = 400 \cdot \frac{\sqrt{3}a}{2} \cdot 660 \text{ pm}^3 = 91.45 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$$

$$z = 1 + 8 \cdot \frac{1}{8} = 2$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{2 \cdot 40.08 \text{ g/mol}}{6.023 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}} \cdot 91.45} = 1.455$$

(b) Welche Konsequenzen ergeben sich aus den Werten aus (a) für die Phasenbeziehungen zwischen den allotropen Formen von Calcium?

h.c.p. hat die geringste Dichte und ist die Normaltemperaturform; *f.c.c.* + *b.c.c.* sind Hochtemperaturmodifikationen

(c) Welche 'Mechanismen' (Verzerrungen, Verschiebungen o.ä.) ergeben sich für die Phasenumwandlungen zwischen den drei Calcium-Modifikationen?

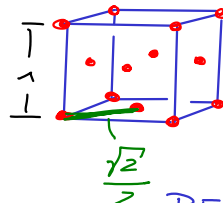
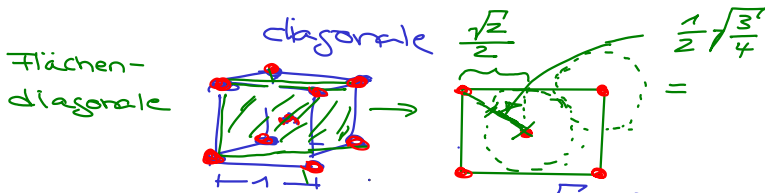
f.c.c. \leftrightarrow h.c.p. : Verschiebung der dichtesten Kugelpackungen der Ebene gegeneinander

f.c.c. \leftrightarrow b.c.c. : Martensitumwandlung \leftrightarrow Ausdehnung einer der 3 Achsen von f.c.c. um $\sqrt{2}$

(d) Berechnen Sie die Raumerfüllung der ersten beiden Strukturen aus Aufgabe (a).

b.c.c. die Kugeln berühren sich über die Raum-

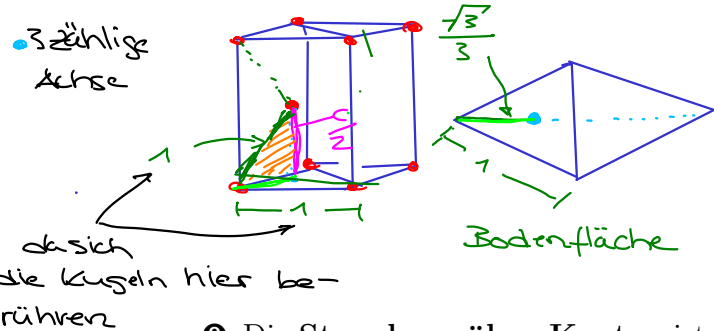
f.c.c. die Kugeln berühren sich auf der Flächendiagonalen



$$RE = 2 \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sqrt{3}}{4} \right)^3 = 0.68$$

$$RE = 4 \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sqrt{2}}{4} \right)^3 = \frac{11 \cdot (\sqrt{2})^3}{12} = 0.74$$

(e) Berechnen Sie das ideale c:a-Verhältnis für die hexagonal dichteste Kugelpackung [h.c.p. (a) iii.]. Passt der Wert zu den Angaben aus (a) für diese Ca-Modifikation?



Pythagoras \triangle

$$1 = \left(\frac{c}{2} \right)^2 + \left(\frac{\sqrt{3}}{3} \right)^2$$

für h.c.p. ca:

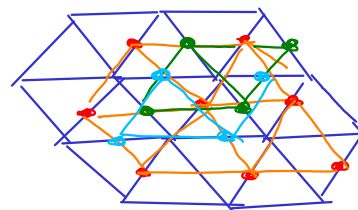
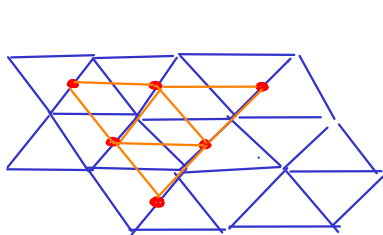
$$1 = \frac{c^2}{4} + \frac{1}{3}$$

$$\frac{c}{a} = 1.65$$

$$c = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.633$$

passt ganz gut

2 Die Stapelung über Kanten ist das Prinzip der Atompakungen in den Strukturen von γ -Plutonium und α -Uran. Skizzieren Sie das Prinzip dieser Packungen. Welche Koordinationszahlen und -geometrien haben die Atome in den beiden Strukturen? Überprüfen Sie Ihr Ergebnis für α -Uran ($Cmcm$) mit den Daten aus der ICSD.



|:AD:|

CN: 6 innerhalb der eigenen Schicht

2+2 nahe ober/unterhalb

2+2 weiter entfernt ober/unterhalb

} von den Nachbarstichten

$$CN = 10 + 4$$