Zwischen diesen Festkörperarten gibt es natürlich wieder Übergänge im gleichen Sinne wie zwischen Atom-, Ionen-, Metallbindung und Dipol-Kräften.

Festkörper treten in molekularer, metallischer, kovalenter (polymerer) und ionischer Form auf. Die Grenzen zwischen diesen Gruppen sind fließend.

9.2 Strukturen der Elemente

9.2.1 Kugelpackungen

Metallkristalle sind aufgebaut aus Metallkationen auf festen Gitterplätzen und delokalisierten Elektronen, die für die Bindung zwischen den Metallen und damit den Zusammenhalt des Gitters verantwortlich sind. Da in reinen Metallen nur eine Art von Gitterbausteinen vorliegt, sind hohe Koordinationszahlen (KZ 12 –16) möglich. Die meisten Metalle kristallisieren in einer der beiden **dichtesten Kugelpackungen** oder im **kubisch raumzentrierten** Gitter.

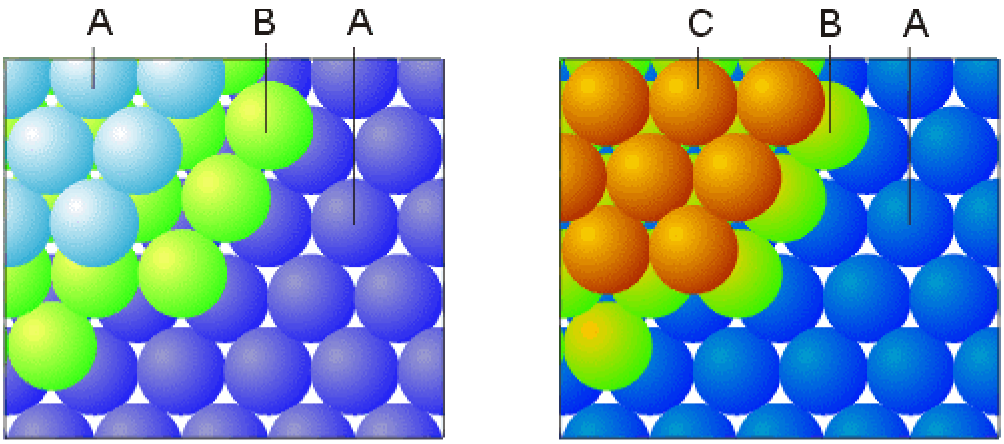
Dichteste Kugelpackungen entstehen, wenn man Ebenen, die ihrerseits dichtest mit Kugeln belegt sind, übereinanderschichtet.

In der Ebene ist jede Kugel von sechs Nachbarn umgeben. Betrachtet man die Mulden zwischen jeweils drei Kugeln, so stellt man fest, daß deren Zahl doppelt so hoch ist wie die Zahl der Kugeln. (6 Mulden um 1 Kugel : 3 Kugeln pro Mulde = 2). In diese Mulden können die Kugeln der darüberliegenden Schicht gelegt werden. Da diese Schicht aber nicht mehr Kugeln aufnehmen kann als die erste, wird nur die Hälfte der Mulden belegt, die andere Hälfte ist aus Platzgründen nicht besetzbar.

Nun befinden sich auf der zweiten Kugelschicht, die völlig gleichartig der ersten aufgebaut ist, wieder doppelt so viele Mulden wie Kugeln auf der dritten Schicht Platz finden können. Die dritte Schicht kann also

- entweder über die erste zu liegen kommen
- oder sowohl gegen die erste wie die zweite versetzt sein.

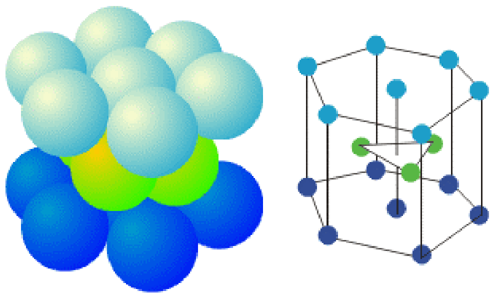
Aus diesen beiden Anordnungsmöglichkeiten resultieren die beiden Typen dichtester Kugelpackungen:

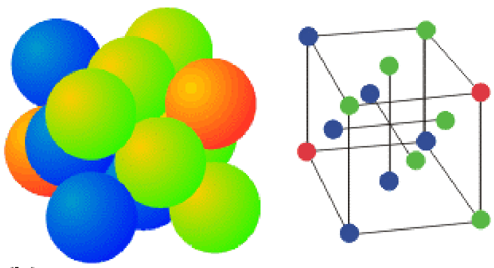


(a) (b)

Im ersten Fall (a) ist die im Vordergrund liegende hellblaue Kugelschicht deckungsgleich mit der unteren dunkelblauen Kugelschicht. Die hell- und dunkelblauen Kugeln liegen in jeweils gegenüberliegenden Mulden der grünen Kugeln. Im zweiten Fall (b) ist die im Hintergrund liegende dunkelblaue Kugelschicht gegenüber der im Vordergrund liegenden orangenen Kugelschicht um einen Winkel von 60° bezüglich der Hauptachse verdreht. Die obere Kugelschicht befindet sich in der zweiten Sorten von Dreiecksmulden. Die Koordination der grünen Atome ist identisch: die Koordinationszahl beträgt in jedem Fall 12. Auch die Zahl der übernächsten Nachbarn hat sich nicht geändert – der einzige Unterschied zwischen beiden Stapelvarianten besteht in der Symmetrie der Kugelanordnung.

Die **hexagonal dichteste (hcp) Kugelpackung** (links) enthält eine Stapelfolge ABAB…. Viele Metalle kristallisieren im hcp-Gitter. Die **kubisch dichteste Kugelpackung** (rechts) ist gleichbedeutend mit dem **kubisch flächenzentrierten (fcc) Gitter**. Man erkennt dies, wenn man die Elementarzelle des kubisch flächenzentrierten Gitters auf eine Würfelecke stellt. Die beiden orange markierten Atome, die sich auf der Raumdiagonalen des Würfels befinden, liegen in der obigen Projektion (b) direkt übereinander.

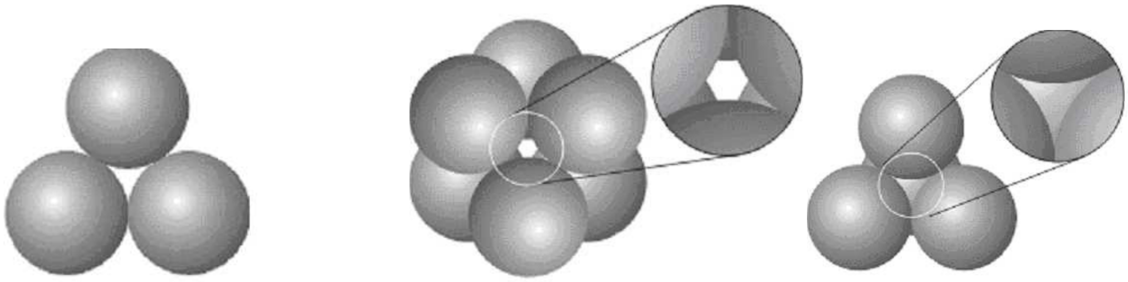

(a)


(b)

Raumerfüllung und Lücken

Gemeinsam ist allen dichtesten Kugelpackungen die hohe Koordinationszahl von 12 (6 Nachbarn in der Schicht + 3 darüber + 3 darunter) und die hohe **Raumerfüllung**[2] von 74 %. Der nicht genutzte Raum besteht aus zwei Arten von Lücken:

- **Oktaederlücken** sind oktaedrisch von sechs Kugeln umgeben. Auf N Kugeln kommen auch N Oktaederlücken. Sie sind größer als die Tetraederlücken.



Dreiecksvertiefung Oktaederlücke in einer Dichtestpackung Tetraederlücke

- **Tetraederlücken** sind tetraedrisch von vier Kugeln umgeben. Wenn die Kugelpackung aus N Kugeln besteht, so liegen 2 N Tetraederlücken vor.

---

[2] Die höchste erreichbare Packungsdichte. Ein mathematischer Beweis gelang erst vor wenigen Jahren, wie der nachstehende Asschnitt aus der Süddeutsche Zeitung zeigt:

Die Mathematik der Orangen: Keplers Vermutung über dichtes Packen von Kugeln bewiesen

Wie lassen sich Orangen platzsparend schichten? Oder in der Sprache der Mathematik: Welches ist die dichteste Packung von Sphären im dreidimensionalen Raum? Die Antwort ist kein Geheimnis, sie kann an jedem Obststand besichtigt werden. Orangenpyramiden füllen den Raum zu etwa 74 Prozent mit Frucht, die Luft dazwischen macht nur 26 Prozent aus. Daß diese bewährte Stapelmethode aber auch im streng mathematischen Sinne die beste ist, hat Thomas C. Hales von der Universität von Michigan bewiesen (Nature, Bd. 395, S. 435, 1998).

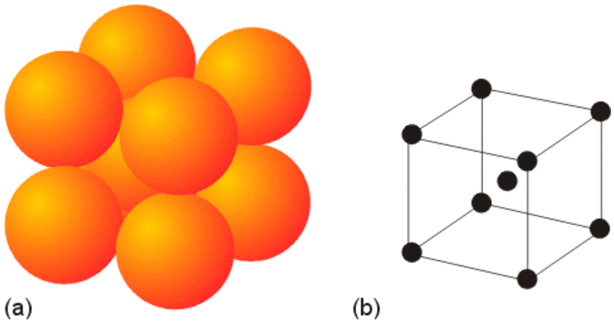
Schon 1611, damals ging es noch um die Lagerung von Kanonenkugeln, war Kepler überzeugt von der erwähnten Methode. Einen strengen Beweis konnte aber auch der geniale Physiker nicht liefern, und seitdem heißt seine Überzeugung die "Keplervermutung". Im Jahr 1900 adelte David Hilbert die Vermutung, indem er sie als eine der wichtigen offenen Fragen auf dem Internationalen Kongreß der Mathematiker vortrug. Zum Beweis brauchte es stolze 387 Jahre; er ist deshalb so schwierig, weil es nicht um das dichte Packen von vier oder zehn Kugeln geht, sondern um unendlich viele. Und da ist es zwar höchst unwahrscheinlich, aber dennoch schwierig aususchließen, daß ein leichtes Abweichen von der Orangenmethode nicht doch günstig sein könnte.

Schon zweimal, 1975 und 1993, legten Fachleute Beweise vor, die sich später als unvollständig erwiesen. Hales Beweis bringt es auf enorme 250 Seiten. Zwar bestehen in der Fachwelt keine Zweifel an der Gültigkeit des Beweises, aber er ist noch nicht begutachtet oder in einer Fachzeitschrift erschienen. Hales hat seine Überlegungen jedoch über das Internet zugänglich gemacht (**www.math,lsa.umich.edu/-hales**).

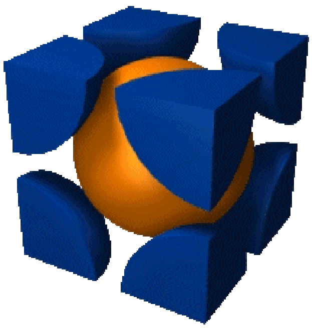
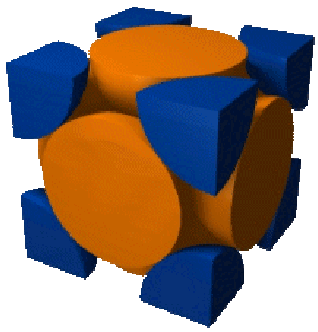
Noch etwas ordnet den Beweis einer erst seit wenigen Jahren bestehenden Gattung zu: Er benutzt an zentraler Stelle ein umfangreiches Computerprogramm. Während herkömmliche Beweise den Mathematikern beim Verstehen noch ein Aha-Erlebnis bescherten, so ist das im Falle der Keplerverrnutung anders. Der Computer führt selbsttätig eine unüberschaubar große Anzahl an Fallunterscheidungen durch, ein Mathematiker kann da nur noch die Vollzugsmeldung zur Kenntnis nehmen und die Richtigkeit des Programms überprüfen. Selbst wenn sich noch eine Lücke im Beweis auf tun sollte - die Richtigkeit der Vermutung steht seit je außer Zweifel, fragen Sie ihren Obsthändler.

JOHANNES LENHARD, Süddeutsche Zeitung (Okt. 1998)

Die dritte wichtige Metallstruktur ist das kubisch raumzentrierte (innenzentrierte) Gitter (Wolframstruktur). Die Koordinationszahl ist 8. Dies erscheint deutlich niedriger als die Koordinationszahl der dichtesten Kugelpackungen. Wenn man jedoch berücksichtigt, daß die übernächsten Nachbarn (über den Flächenmitten des Würfels) nur um einen Faktor von 1,15 weiter entfernt sind, ergäbe sich eine Koordinationszahl von 14. Die Koordinationszahl unterscheidet sich effektiv nicht allzu stark von der der dichtesten Kugelpackungen. Dies wird auch an der Räumerfüllung von immerhin 68 % deutlich.



Die Abbildungen zeigen jeweils eine Elementarzelle einer kubisch-raumzentrierten und einer kubisch-flächenzentrierten Struktur.

	
kubisch raumzentriert	kubisch-flächenzentriert

Zur Berechnung der Teilchen-Packungsdichte werden die Kugeln in der Elementarzelle ausgezählt. Die kubisch-raumzentrierte Struktur enthält pro Elementarzelle ($1 + 8 \cdot 1/8 = 2$) Formeleinheiten, die kubisch-flächenzentrierte Zelle enthält ($6 \cdot 1/2 + 8 \cdot 1/8 = 4$) Formeleinheiten und hat damit die größere Packungsdichte. Um die Raumerfüllung zu bestimmen gehen wir wie folgt vor:(orange und blaue Kugeln sind in ihrer Dimension identisch):

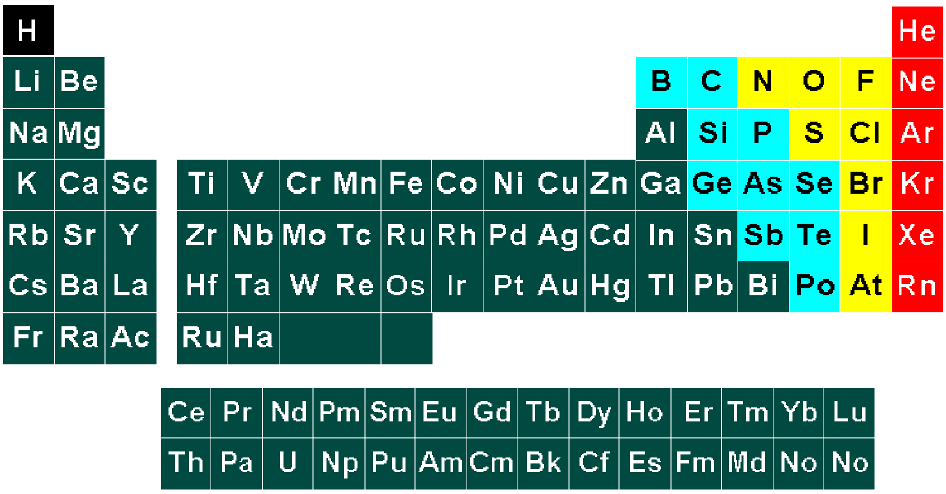
Die Kantenlänge der kubischen Zellen beträgt a, das Volumen der Zellen ist jeweils $V=a^3$. Im Falle der raumzentrierten Struktur beträgt der Kugelradius genau 1/4 der Raumdiagonalen, im Falle der flächenzentrierten Struktur genau 1/4 der Flächendiagonalen. Damit ergeben sich folgende Raumerfüllungen:

kubisch-raumzentrierte Zelle	kubisch-flächenzentrierte Zelle
$2V_{Kugel} = 2\frac{4}{3}\pi R^3$ $R_{Kugel} = \frac{\sqrt{3}a}{4}$ $\frac{2V_{Kugel}}{V_{Zelle}} = 2\frac{4}{3}\left(\frac{\sqrt{3}a}{4}\right)^3 \frac{1}{a^3} = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} = 0.68$	$4V_{Kugel} = 4\frac{4}{3}\pi R^3$ $R_{Kugel} = \frac{\sqrt{2}a}{4}$ $\frac{4V_{Kugel}}{V_{Zelle}} = 4\frac{4}{3}\left(\frac{\sqrt{2}a}{4}\right)^3 \frac{1}{a^3} = \frac{\sqrt{2}\pi}{6} = 0.74$

Zusammenfassung: Strukturen reiner Metalle

	Koordinationszahl	**Raumerfüllung**	**Strukturtyp**
hexagonal-dicht	12	74 %	Mg
kubisch-flächenzentriert	12	74 %	Au
kubisch-raumzentriert	8 + 6	68 %	W

Von den 72 Metallen, deren Strukturen bekannt sind, kristallisieren 30 hexagonal dicht, 14 kubisch dicht, 16 kubisch innenzentriert und 12 weisen kompliziertere Strukturen auf. Einige Metalle, z.B. Eisen ((alpha)-Fe kubisch innenzentriert, -Fe-kubisch raumzentriert), können je nach Präparationsbedingungen in unterschiedlichen **Modifikationen**, d.h. in mehreren Strukturen auftreten.



Einfache Zusammenhänge zwischen der Struktur eines Metalls und seiner Stellung im Periodensystem sind nicht zu erkennen. Auch die Gründe, warum die einzelnen Metalle bestimmte Strukturen bevorzugen, sind nicht gut verstanden.

9.3 Strukturbestimmung

Die wichtigste Methode zur Strukturbestimmung von Kristallen, ist die Röntgenstrukturanalyse. Der prinzipielle Aufbau eines Röntgenexperiments ist folgendermaßen: