

14 Kugelpackungen. Metallstrukturen

Metalle werden durch Mehrzentrenbindungen zusammengehalten, an denen sämtliche Atome eines Kristalls beteiligt sind. Die Valenzelektronen sind über den ganzen Kristall delokalisiert; näheres dazu wird in Kapitel 10 ausgeführt. Die anziehenden Kräfte wirken weitgehend gleichmäßig auf alle Atome, es gibt keine lokal vorherrschenden Kräfte, die wie bei einem Molekül eine bestimmte Anordnung um ein Atom verursachen. Wie sich die Atome in einem metallischen Kristall anordnen, hängt in erster Linie davon ab, wie eine möglichst dichte Packung geometrisch erreicht werden kann. In zweiter Linie haben die Elektronenkonfiguration und die Valenzelektronenkonzentration doch einen Einfluß; von ihnen hängen die feineren Unterschiede ab, welche von mehreren in Betracht kommenden Packungsvarianten tatsächlich auftritt. Im Prinzip können Bandstrukturberechnungen die feineren Unterschiede erklären.

Faßt man die Atome als harte Kugeln auf, so läßt sich die Packungsdichte durch die Raumerfüllung RE der Kugeln ausdrücken. Sie beträgt:

$$RE = \frac{4\pi}{3V} \sum_i Z_i r_i^3 \quad (14.1)$$

V = Volumen der Elementarzelle

r_i = Radius der i -ten Kugelsorte

Z_i = Anzahl der Kugeln der i -ten Sorte in der Elementarzelle

Wenn nur eine Sorte von Kugeln vorhanden ist und wir alle Maße auf den Durchmesser einer Kugel beziehen, d. h. für den Durchmesser den Wert 1 setzen ($r = \frac{1}{2}$), erhalten wir:

$$RE = \frac{\pi}{6} \cdot \frac{Z}{V} = 0,5236 \frac{Z}{V}$$

14.1 Dichteste Kugelpackungen

Um den Raum möglichst platzsparend mit Kugeln gleicher Größe auszufüllen, ordnen wir sie zu einer *dichtesten Kugelpackung*. Die dichteste Anordnung von Kugeln in einer Ebene ist eine *hexagonale Schicht* von Kugeln (Abb. 14.1). In einer solchen Schicht ist jede Kugel von sechs anderen Kugeln umgeben; zwischen der Kugel und den sechs Nachbarkugeln verbleiben sechs Lücken.

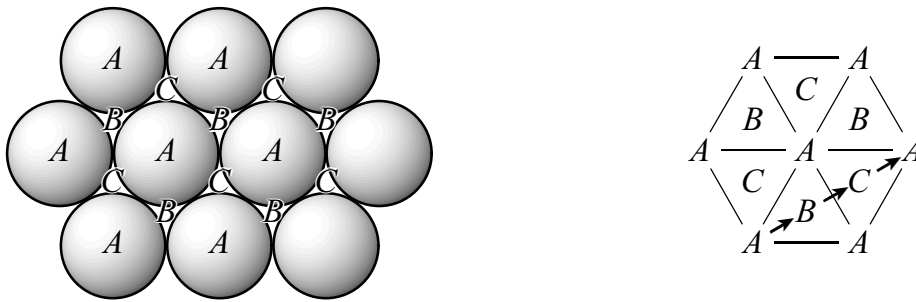


Abb. 14.1: Anordnung von Kugeln in einer hexagonalen Schicht und die relative Lage der Schichtlagen A , B und C

Der Abstand von einer Lücke zur *übernächsten* Lücke ist genauso groß wie der Abstand von Kugelmittle zu Kugelmittle. Die Lage der Kugelmittle sei wie in Abb. 14.1 mit A bezeichnet, die Lage der Lücken mit B und C . Eine möglichst dichte Stapelung der Schichten wird erreicht, wenn auf die Schicht der Lage A eine Schicht folgt, deren Kugeln sich entweder über den Lücken B oder über den Lücken C befinden. Generell gilt: in einem dichtesten Stapel von hexagonalen Schichten gibt es drei mögliche Schichtlagen; auf eine Schicht kann immer nur eine Schicht mit einer anderen Schichtlage folgen (auf A kann nicht A folgen usw.).

Die Schichtenabfolge $ABCABC\dots$ ist in Abb. 14.1 durch Pfeile markiert. Bei dieser Abfolge weisen die Pfeile immer in die gleiche Richtung. Bei einer Abfolge ABA würde ein Pfeil in eine Richtung, der zweite Pfeil in die Gegenrichtung weisen. Wenn wir die Richtung $A \rightarrow B = B \rightarrow C = C \rightarrow A$ mit $+$ und $A \leftarrow B = B \leftarrow C = C \leftarrow A$ mit $-$ bezeichnen, können wir nach HÄGG die Stapelfolge durch eine Abfolge von $+$ und $-$ -Zeichen charakterisieren. Die Symbolik kann man nach ŽDANOV weiter kürzen, indem man eine Folge von Zahlen angibt, wobei jede Zahl bezeichnet, wie viele gleiche Vorzeichen jeweils zusammenstehen; es werden nur die Zahlen innerhalb einer sich periodisch wiederholenden Einheit angegeben. Eine weitere, häufig benutzte Symbolik ist die nach JAGODZINSKI: eine Schicht, deren beiden Nachbarschichten verschiedene Schichtlagen haben (z. B. die Schicht B in der Folge ABC), wird mit c bezeichnet (c steht für kubisch); haben die beiden Nachbarschichten die gleiche Lage (z. B. B in der Folge ABA), dann ist das Symbol h (für hexagonal).

Obwohl die Anzahl möglicher Stapelfolgen beliebig groß ist, finden wir in der Natur überwiegend nur die beiden folgenden:

	kubisch-dichteste Kugelpackung	hexagonal-dichteste Kugelpackung
Stapelfolge	... <i>ABCABC</i> <i>ABABAB</i> ...
HÄGG-Symbol	... ++++++	... +-+-+...
ŽDANOV-Symbol	∞	11
JAGODZINSKI-Symbol	<i>c</i>	<i>h</i>

Die **kubisch-dichteste** Kugelpackung wird auch **Kupfer-Typ** genannt, die **hexagonal-dichteste** ist der **Magnesium-Typ**.^{*} Die Anordnung der Kugeln in der kubisch-dichtesten Kugelpackung ist kubisch flächenzentriert (Abb. 14.2); die Stapelrichtung der hexagonalen Schichten verläuft in Richtung der Raumdiagonalen des Würfels. Die Koordinationszahl einer Kugel beträgt für beide Kugelpackungen 12. Das Koordinationspolyeder in der kubisch-dichtesten Packung ist ein Kuboktaeder; das ist ein Würfel mit abgeschnitten Ecken oder, was auf dasselbe hinausläuft, ein Oktaeder mit abgeschnitten Ecken (Abb. 2.2, S. 15). Verdreht man zwei gegenüberliegende Dreiecksflächen eines Kuboktaeders um 30° gegeneinander, dann erhält man das Koordinationspolyeder der hexagonal-dichtesten Kugelpackung, ein Antikuboktaeder.

Kompliziertere Stapelfolgen treten wesentlich seltener auf. Einige kommen bei den Lanthanoiden vor:

	Stapelfolge	JAGODZINSKI	ŽDANOV
La, Pr, Nd, Pm	... <i>ABAC</i> ...	<i>hc</i>	22
Sm	... <i>ABACACBCB</i> ...	<i>hhc</i>	21

Die *hc*-Packung wird *doppelt-hexagonal-dichteste Kugelpackung* genannt. Gadolinium bis Thulium sowie Lutetium bilden hexagonal-dichteste Kugelpackungen. Je mehr *f*-Elektronen vorhanden sind, desto größer ist also der Anteil an *h*-Schichten. Die Elektronenkonfiguration steuert, welche Art Packung wahrgenommen wird, und zwar nimmt der Einfluß der 4*f*-Schale mit zunehmender Ordnungszahl ab. Die weiter innen liegende 4*f*-Schale wird nämlich mit zunehmender Kernladung stärker zusammengezogen als die 5*d*- und die 6*s*-Schale, d. h. die Lanthanoidenkontraktion wirkt sich auf das Innere der Atome mehr aus als auf die Atomradien. Der Einfluß der *f*-Elektronen im genannten Sinne äußert sich auch im Verhalten der Lanthanoide unter Druck. Bei Kompression werden die äußeren Schalen mehr gequetscht als die inneren, die

^{*} Englische Bezeichnungen: cubic closest-packing (c.c.p.) oder face-centered cubic (f.c.c.) und hexagonal closest-packing (h.c.p.).

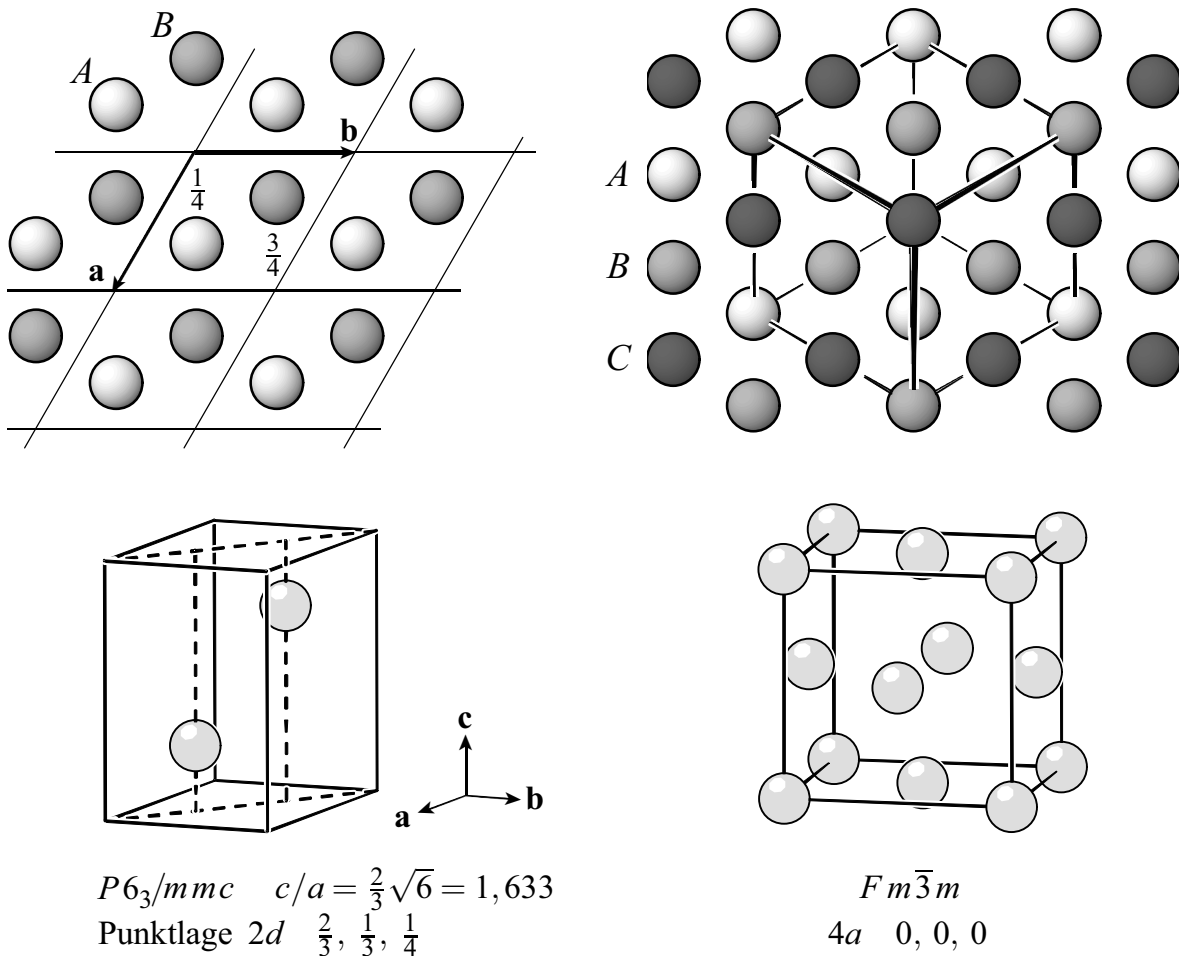


Abb. 14.2: Elementarzellen der hexagonal- (links) und der kubisch-dichtesten Kugelpackung. Obere Reihe: Projektion in Stapelrichtung; Atome mit gleichem Grauton bilden jeweils eine hexagonale Schicht wie in Abb. 14.1. Die Atome sind kleiner gezeichnet, als es ihrer effektiven Größe entspricht.

f-Elektronen gewinnen an Einfluß und Strukturen mit einem größeren Anteil von *c*-Schichten treten auf:

	Normaldruck	Druck	Hochdruck
La, Pr, Nd	<i>hc</i>	<i>c</i>	
Sm	<i>hhc</i>	<i>hc</i>	<i>c</i>
Gd, Tb, Dy, Ho, Tm	<i>h</i>	<i>hhc</i>	<i>hc</i>

Schließlich zeigt sich der Einfluß der Elektronenkonfiguration auch bei den Ausnahmen: Europium und Ytterbium, deren 4*f*-Schale „vorzeitig“ halb- bzw. ganz gefüllt ist, fallen aus der Reihe (Tab. 14.2, S. 229; Konfiguration bei Eu 4*f*⁷6*s*² statt 4*f*⁶5*d*¹6*s*², bei Yb 4*f*¹⁴6*s*² statt 4*f*¹³5*d*¹6*s*². Diese Elemente fallen auch mit ihren Atomradien aus der Reihe, vgl. Tab. 6.2, S. 76). Auch am Anfang der Reihe gibt es eine Unregelmäßigkeit, da Cer eine kubisch-dichteste

Kugelpackung bildet; Cer nimmt allerdings bei tiefen Temperaturen die Stapelfolge hc an.

Je mehr hexagonale Schichten in dem sich periodisch wiederholenden Schichtenpaket enthalten sind, desto größer wird die Anzahl der denkbaren Stapelvarianten:

Anzahl Schichten pro												
Schichtenpaket:	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	20
Anzahl Stapelvarianten:	1	1	1	1	2	3	6	7	16	21	43	4625

Die auffällige Bevorzugung der einfachen Stapelvarianten ist ein Ausdruck für das immer wieder beobachtete *Symmetrieprinzip*:

Von mehreren in Betracht kommenden Strukturtypen sind diejenigen mit der höchstmöglichen Symmetrie in der Regel bevorzugt.

Auf die Ursache und Bedeutung dieses Prinzips gehen wir in Abschnitt 18.2 näher ein. Bemerkenswert ist auch die Bedeutung des *Raumerfüllungsprinzips* und damit rein geometrischer Aspekte: von 95 Elementen, deren Strukturen im festen Zustand bekannt sind, bilden 46 bei Normalbedingungen dichteste Kugelpackungen. Zählt man Tief- und Hochtemperatur- sowie Hochdruckmodifikationen dazu, so kommen dichteste Kugelpackungen in 104 Modifikationen von 75 Elementen vor.

Neben den bisher betrachteten, geordneten Stapelvarianten gibt es auch die Möglichkeit einer mehr oder weniger statistischen Abfolge der hexagonalen Schichten. Da einerseits ein Ordnungsprinzip vorhanden ist, andererseits aber die strenge periodische Ordnung bei der Stapelung fehlt, spricht man von *fehlgeordneten Strukturen* oder *Stapelfehlordnung*. Wenn Cobalt von 500 °C abgekühlt wird, weist es diese Art Fehlordnung auf.

Die *Raumerfüllung* ist für alle dichtesten Kugelpackungen gleich groß. Sie beträgt $\pi/(3\sqrt{2}) = 0,7405$ oder 74,05 %. Daß keine Kugelpackung eine höhere Packungsdichte haben kann, wurde schon 1603 von J. KEPLER behauptet; ein endgültiger Beweis wurde aber erst 1998 erbracht. Kugeln, die eine zentrale Kugel ikosaedrisch umgeben, berühren einander nicht, d. h. um eine Kugel ist etwas mehr Platz als für zwölf Kugeln. Ikosaeder lassen sich nicht raumerfüllend packen. Es sind nichtperiodische Kugelpackungen beschrieben worden, deren Dichte fast so groß ist wie die der dichtesten Kugelpackungen. Da keine Kugelpackung dichter gepackt sein kann, sollte man nicht „dichte“, sondern *dichteste* Packung sagen.

14.2 Die kubisch-innenzentrierte Kugelpackung

Die Raumerfüllung in der kubisch-innenzentrierten Kugelpackung* ist etwas geringer als in den dichtesten Kugelpackungen, der Unterschied ist aber nicht besonders groß. Sie beträgt $\frac{1}{8}\pi\sqrt{3} = 0,6802$ oder 68,02 %. Gravierender erscheint auf den ersten Blick die Verringerung der Koordinationszahl von 12 auf 8 zu sein. Tatsächlich ist der Unterschied aber nicht so erheblich, denn jede Kugel hat außer den 8 nächsten Nachbarn noch 6 weitere Nachbarn, die nur 15,5 % weiter entfernt sind (Abb. 14.3). Wir können die Koordinationszahl mit $8 + 6$ bezeichnen.

$$Im\bar{3}m$$

$$2a \quad 0, 0, 0$$

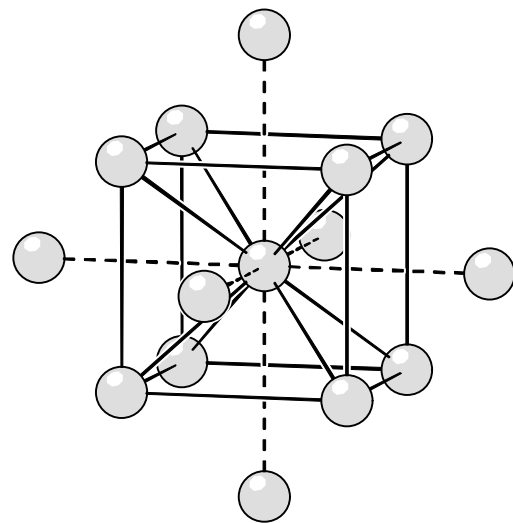


Abb. 14.3: Elementarzelle der kubisch-innenzentrierten Kugelpackung und die Koordination um eine Kugel

Ihrer geringeren Raumerfüllung entsprechend, hat die kubisch-innenzentrierte Packung eine geringere Bedeutung bei den Elementstrukturen. Immerhin kristallisieren 15 Elemente mit dieser Struktur. Da auch Wolfram dazu zählt, spricht man gelegentlich vom Wolfram-Typ.

Die bisher angegebene Zahl von Vertretern bezieht sich auf die Elementstrukturen bei Normalbedingungen. Rechnet man noch die Modifikationen hinzu, die bei tiefen und hohen Temperaturen und bei hohen Drücken auftreten, so kommt man zu der in Tabelle 14.1 zusammengestellten Statistik. Wie den Zahlen zu entnehmen ist, kommen bei hohen Drücken vor allem dichteste Kugelpackungen und „exotische“ Metallstrukturen hinzu. Bei hohen Temperaturen nimmt die Bedeutung der kubisch-innenzentrierten Packung zu. Dies ist im Sinne der GOLDSCHMIDT-Regel:

Erhöhung der Temperatur begünstigt Strukturen mit erniedrigter Koordinationszahl.

*Englische Bezeichnung: body-centered cubic (b.c.c.)

Tabelle 14.1: Zahl der bis 2008 bekannten Elementstrukturen im festen Zustand bei verschiedenen Bedingungen

	Nichtmetall- strukturen	dichteste Kugelpackungen [†]	kubisch- innenzentriert	andere Metallstrukturen
Nichtmetalle*				
Normaldruck	55	4 [‡]	–	–
Hochdruck	7	8	7	31
Metalle				
bis 400 K	2	51	15	11
Hochtemperatur	–	7	23	6
Hochdruck	–	34	9	48
Summe	64	104	54	96

* einschließlich Si, Ge, As, Sb, Te. Alle Temperaturbereiche

[†] einschließlich leicht verzerrter Varianten

[‡] Edelgase

14.3 Andere Metallstrukturen

Die meisten Metalle kristallisieren gemäß der vorstehend beschriebenen Kugelpackungen (in einigen Fällen mit gewissen Verzerrungen; Tab. 14.2). Einige Metalle weisen jedoch individuelle Strukturtypen auf: Ga, Sn, Bi, Po, Mn, U, Np, Pu. Bezüglich Sn, Bi, Po siehe Seite 179, 163 und 159. Gallium hat eine recht ungewöhnliche Struktur, in der jedes Ga-Atom die Koordinationszahl 1 + 6 hat; eines der sieben Nachbaratome ist bedeutend näher als die anderen (1×244 pm, 6×270 bis 279 pm); man kann dies als das Vorliegen von Ga–Ga-Paaren mit kovalenter Bindung deuten. Wie der auffällig niedrige Schmelzpunkt des Galliums zeigt ($29,8^\circ\text{C}$), ist die Struktur nicht besonders stabil, sie scheint nur eine „Notlösung“ zu sein. Auch für Mn, U, Np und Pu scheint es keine optimale Struktur zu geben, denn diese Elemente bilden besonders viele polymorphe Formen mit recht eigentümlichen Strukturen. Zum Beispiel enthält die Elementarzelle des bei Zimmertemperatur stabilen α -Mangans 58 Atome, wobei vier verschiedene Koordinationspolyeder mit Koordinationszahlen von 12, 13 und 16 auftreten.

Bei hohen Drücken treten auffällig viele ungewöhnliche Strukturen auf, vor allem bei den Alkali- und Erdalkalimetallen (Abb. 14.4). So wandelt sich Cäsium zunächst bei 2,3 GPa von einer kubisch-innenzentrierten Packung in eine kubisch-dichteste Kugelpackung um, was nicht überraschend ist. Aber bei zu-

Tabelle 14.2: Die Elementstrukturen der Metalle bei normalen Bedingungen*h* = hexagonal-dichteste Kugelpackung*c* = kubisch-dichteste Kugelpackung*hc, hhc* = andere Stapelvarianten dichtester Kugelpackungen*i* = kubisch-innenzentrierte Kugelpackung

⊠ = eigener Strukturtyp

* = etwas verzerrt

Dichteste Kugelpackungen nehmen auch die festen Edelgase bei tiefer Temperatur an: Ne...Xe *c*; Helium wird nur unter Druck fest (je nach Druck *c*, *h* oder *i*)

Li <i>i</i>	Be <i>h</i> *												
Na <i>i</i>	Mg <i>h</i>										Al <i>c</i>		
K <i>i</i>	Ca <i>c</i>	Sc <i>h</i>	Ti <i>h</i>	V <i>i</i>	Cr <i>i</i>	Mn ⊠	Fe <i>i</i>	Co <i>h</i>	Ni <i>c</i>	Cu <i>c</i>	Zn <i>h</i> *	Ga ⊠	
Rb <i>i</i>	Sr <i>c</i>	Y <i>h</i>	Zr <i>h</i>	Nb <i>i</i>	Mo <i>i</i>	Tc <i>h</i>	Ru <i>h</i>	Rh <i>c</i>	Pd <i>c</i>	Ag <i>c</i>	Cd <i>h</i> *	In <i>c</i> *	Sn ⊠
Cs <i>i</i>	Ba <i>i</i>	La <i>hc</i>	Hf <i>h</i>	Ta <i>i</i>	W <i>i</i>	Re <i>h</i>	Os <i>h</i>	Ir <i>c</i>	Pt <i>c</i>	Au <i>c</i>	Hg <i>c</i> *	Tl <i>h</i>	Pb <i>c</i>
Fr <i>i</i>	Ra <i>i</i>	Ac <i>c</i>	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg			
Ce <i>c</i>	Pr <i>hc</i>	Nd <i>hc</i>	Pm <i>hc</i>	Sm <i>hhc</i>	Eu <i>i</i>	Gd <i>h</i>	Tb <i>h</i>	Dy <i>h</i>	Ho <i>h</i>	Er <i>h</i>	Tm <i>h</i>	Yb <i>c</i>	Lu <i>h</i>
Th <i>c</i>	Pa <i>i</i> *	U ⊠	Np ⊠	Pu ⊠	Am <i>hc</i>	Cm <i>hc</i>	Bk <i>c, hc</i>	Cf <i>h, hc</i>	Es	Fm	Md	No	Lr

nehmendem Druck folgen drei Modifikationen mit Atomen der Koordinationszahlen 8–11, dann 8 und dann 10–11, bevor bei 70 GPa wieder eine dichteste (doppelt-hexagonale) Kugelpackung auftritt. Als Grund für dieses Verhalten wird ein Elektronenübergang vom 6*s*- auf das 5*d*-Band angenommen. Einige der Cäsium-Modifikationen kommen auch bei Rubidium vor, das außerdem zwischen 16 und 20 GPa die inkommensurable Kompositstruktur Rb-IV annimmt, mit Baugruppen wie im Bismut-III (Abb. 11.11, S. 167), aber etwas anders verknüpft. Dem Bismut-III sehr ähnliche, inkommensurable Strukturen tauchen bei Strontium und Barium auf. Bei Magnesium, Calcium und Strontium fällt die Umwandlung von der normalen dichtesten Kugelpackung zur

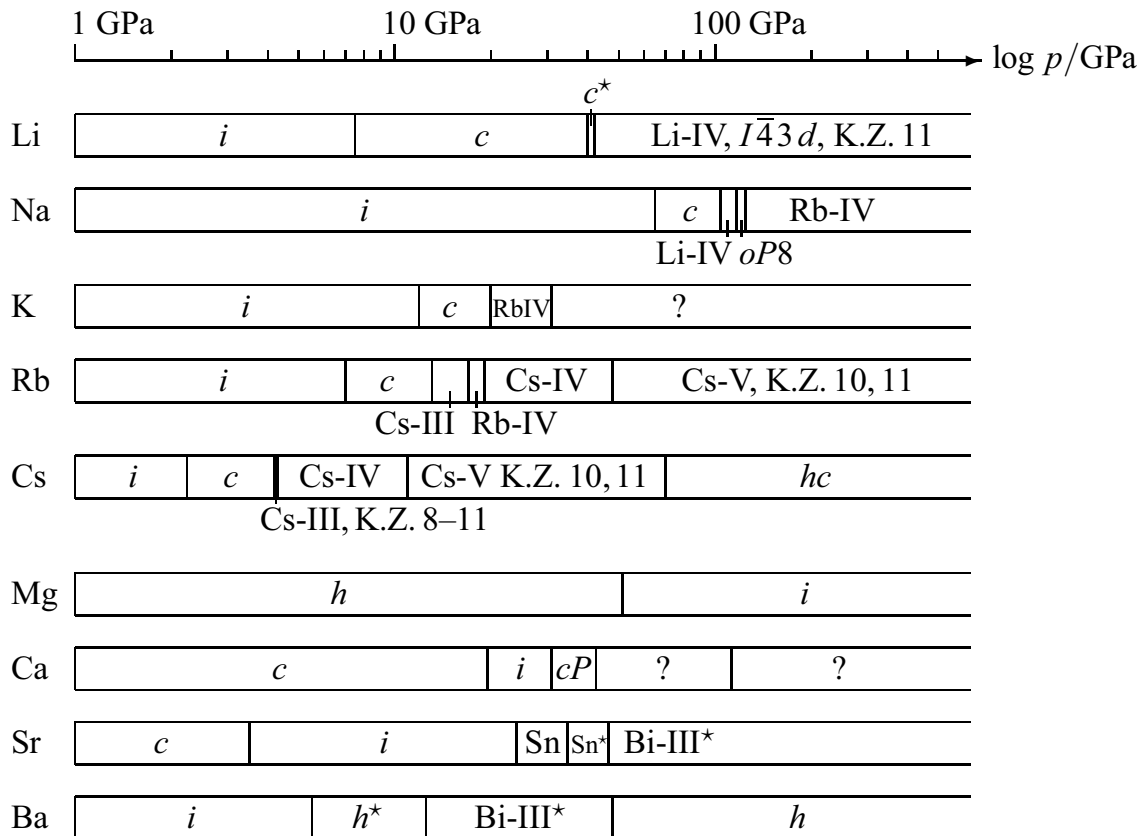


Abb. 14.4: Stabilitätsbereiche der Strukturtypen der Alkali- und Erdalkalimetalle in Abhängigkeit des Druckes bei Zimmertemperatur.

h = hexagonal-dichteste Kugelpackung; c = kubisch-dichteste Kugelpackung; hc = doppelt-hexagonal-dichteste Kugelpackung; i = kubisch-innenzentrierte Kugelpackung; cP = kubisch-primitiv (α -Po); * = etwas verzerrt; Cs-IV: K.Z. = 8, Atomanordnung wie die Th-Atome in ThSi_2 (Abb. 13.1, S. 195)

kubisch-innenzentrierten Packung auf, die als erste bei Druckerhöhung auftritt. Noch auffälliger ist die anschließende Verringerung der Koordinationszahl auf 6 bei Calcium und Strontium (Ca-III, α -Po-Typ; Sr-III, β -Zinn-Typ).

14.4 Übungsaufgaben

14.1 Geben Sie das JAGONDZINSKI- und das ŽDANOV-Symbol für die dichtesten Kugelpackungen mit den folgenden Stapelfolgen an:

(a) $ABABC$; (b) $ABABACAC$.

14.2 Geben Sie die Stapelfolgen (mit A , B und C) für die dichtesten Kugelpackungen mit den folgenden JAGONDZINSKI- bzw. ŽDANOV-Symbolen an:

(a) hcc ; (b) $cchh$; (c) 221.