Seminar zur Vorlesung

Anorganische Chemie III

Wintersemester 2017/18

Christoph Wölper

Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen

Wiederholung

Was bisher geschah

- Gittertypen
- Bravaisgitter
- Spezielle Blickrichtungen/Symmetrieachsen

Wiederholung

Gitter und Symmetrie

Die 14 Bravais-Gitter

Gittertyp	Beschränkungen	Zentrierung	Symmetrie
triklin	a, b, c, α, β, γ	P	1
monoklin	a, b, c, 90°, β, 90°	P, C	2 (eine Achse), 1
orthorhombisch	a, b, c, 90°, 90°, 90°	P, C, I, F	2 (drei Achsen), 1
tetragonal	a = b, c, 90°, 90°, 90°	P, I	4, 2, 1
hexagonal	a = b, c, 90°, 90°, 120°	P, (R)	6, 3, 2, 1
rhomboedrisch	a = b = c, $\alpha = \beta = \gamma$	P	3, 2, 1
kubisch	a = b = c, 90°, 90°, 90°	P, I, F	4, 3, 2, 1

Symmetrie

Kombination von Symmetrie-Elementen

Kombination von Symmetrie-Elementen ohne Gitter

→ 32 Kristallklassen

→ unendlich viele Punktgruppen in der Spektroskopie

⇒ gitterbedingte Einschränkung der Zähligkeit entfällt Beispiel Ferrocen: 5- zählige Punktsymmetrie aber im Kristall nur inversionssymmetrisch!

Anwendung später im Semester

Kombination von Symmetrie-Elementen mit Bravais-Gittern

→ 230 Raumgruppen

Symmetrie

Eigenschaften einer Gruppe

Geschlossenheit. Die Verknüpfung von zwei oder mehr Elementen einer Gruppe muss immer ein Element der Gruppe ergeben.
   → $A \star B = C$ mit A, B, C Elemente der Gruppe

Assoziativität. Die Reihenfolge in der die Operationen durchgeführt werden ist beliebig.
   → $(A \star B) \star C = A \star (B \star C)$
   → aber allgemein: $A \star B \star C \neq B \star C \star A$

Einheitselement. In jeder Gruppe gibt es ein Element E, dass in Verknüpfung mit anderen Elementen das andere Element als Ergebnis hat.
   → $A \star E = A$ für alle Elemente der Gruppe

Reziprokes Element. Zu jeden Element der Gruppe gibt es ein inverses Element, deren Verknüpfung das Einheitselement ergibt.
   → $A \star A^{-1} = E$

Raumgruppensymbole

$$Fm\bar{3}m$$

Spezielle Lagen

Positionen in der Elementarzelle mit besonderen Eigenschaften
Molekül oder Atom liegt auf einem Symmetrie-Element
  - → Einschränkung der Koordinaten
  - → Molekül/Atom hat die Punktsymmetrie der speziellen Lage
    - ⇒ Beispiel: „Oktaederlücke“ ist spezielle Lage mit oktaedrischer Punktsymmetrie
nur möglich bei Symmetrie-Elementen ohne Translationsanteil
alphabetisch nach absteigender Symmetrie nummeriert (Wyckoff)
je höher die Symmetrie, desto geringer die Multiplizität einer speziellen Lage

Symmetrie

International Tables for Crystallography

Volume A dokumentiert Raumgruppen
  - → Symmetrie-Elemente
  - → spezielle Lagen
  - → ...

„Fach-Chinesisch“
  - → Z. Dauter, M. Jaskolski, *J. Appl. Cryst., 43* (**2010**), Seiten 1150-1171
  - → Erklärung kristallographischer Grundlagen und wie sie in den International Tables beschrieben sind
  - → Lesen! (OpenAccess unter `http://journals.iucr.org`)

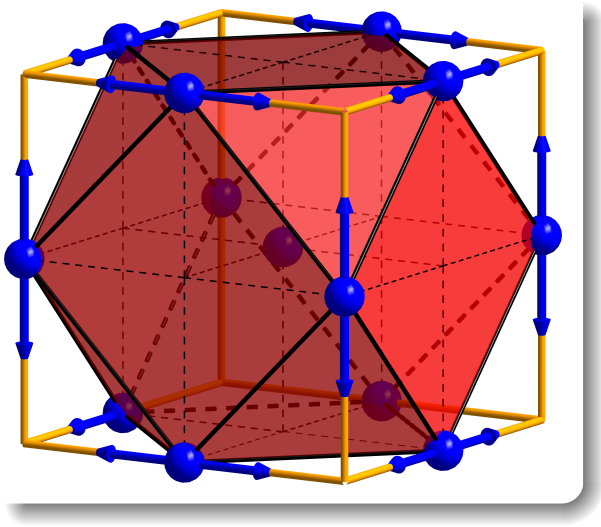
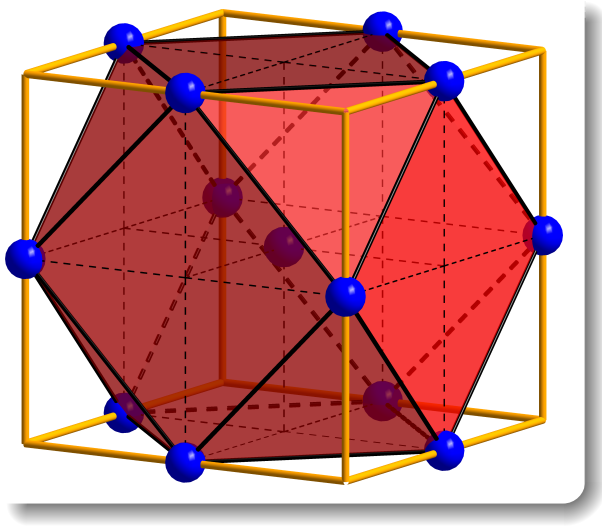
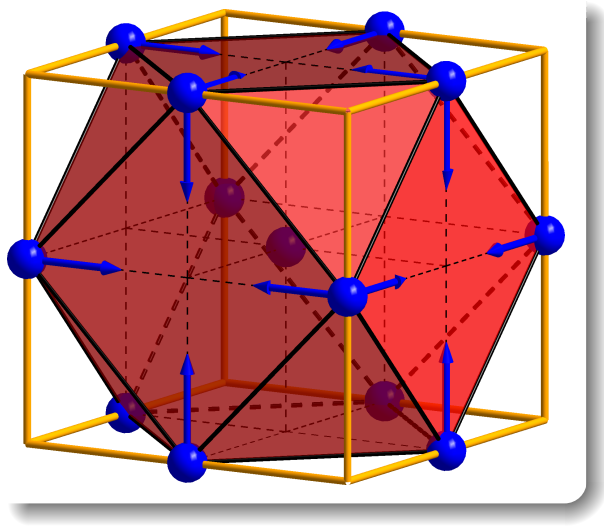
Dichteste Packungen

Geometrische Grundlagen

Packung gleichgroßer, starrer Kugeln
minimaler Abstand der Kugeln zueinander
    → Atomradien
maximale Anzahl nächster Nachbarn
    → 12 ist die größtmögliche Anzahl
zwei Möglichkeiten 12 Nachbarn anzuordnen
    → Kuboktaeder
    → Antikuboktaeder
nächstdichteste Möglichkeit mit 8 Nachbarn
    → Würfel
weitere Möglichkeit mit 6 Nachbarn
    → Oktaeder

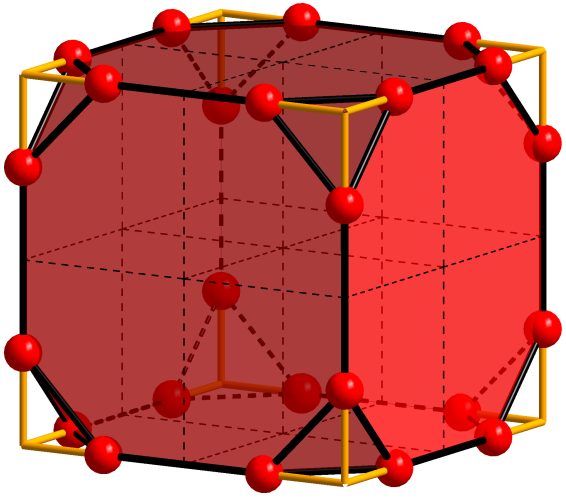
Kuboktaeder

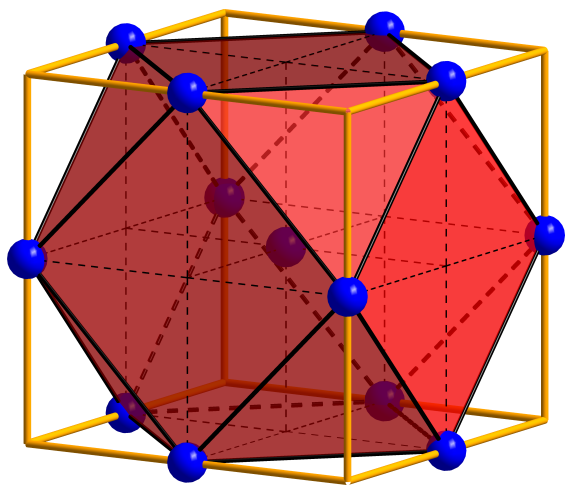
4-, 3- und 2-zählige Symmetrie
Symmetrie von Würfel, Kuboktaeder und Oktaeder sind gleich
→ kubisches Gitter

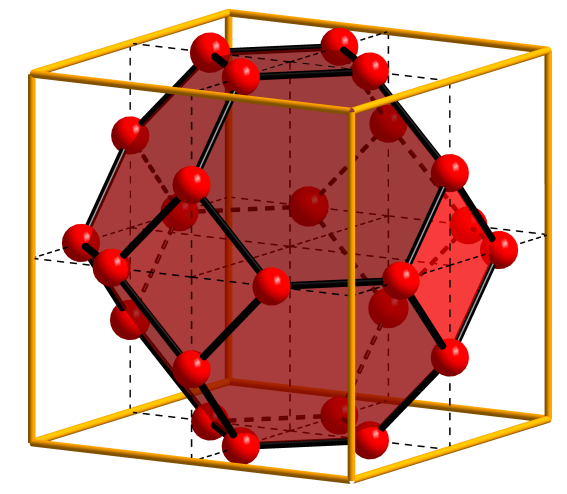




Kuboktaeder

4-, 3- und 2-zählige Symmetrie
Symmetrie von Würfel, Kuboktaeder und Oktaeder sind gleich
→ kubisches Gitter

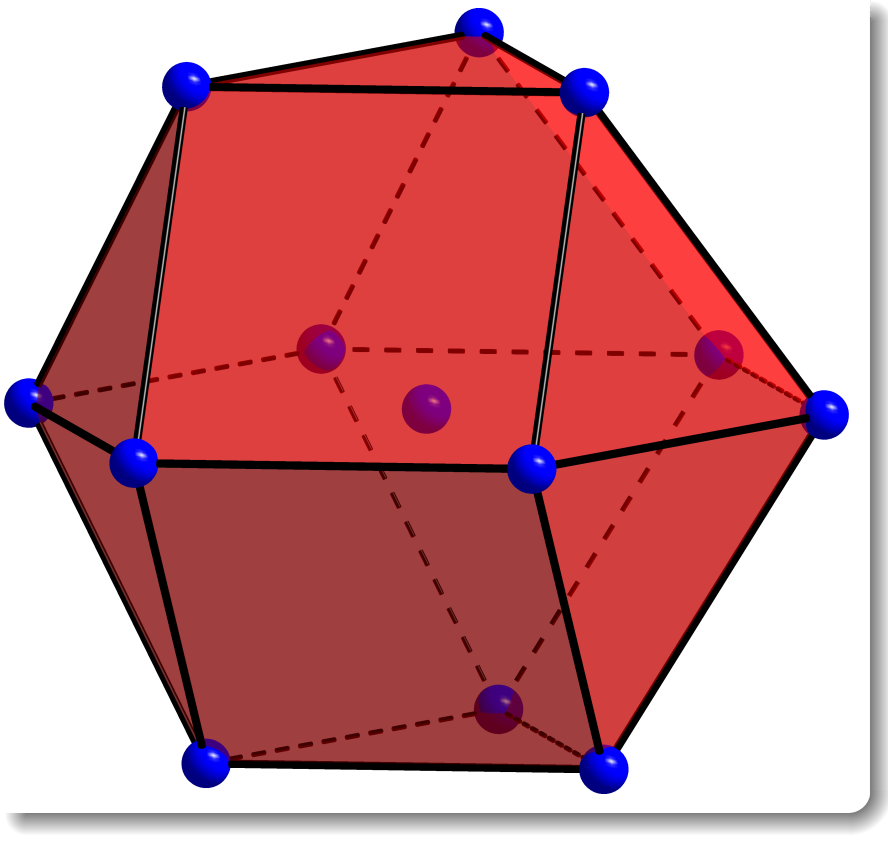






Dichteste Packungen

Antikuboktaeder



- 3- und 2-zählige Symmetrie
  → hexagonales Gitter

Würfel

nur 8 statt 12 Nachbarn
  → *keine* dichteste Packung
4- 3- und 2-zählige Symmetrie
Symmetrie von Würfel, Kuboktaeder und Oktaeder sind gleich
  → kubisches Gitter

Oktaeder

nur 6 statt 12 Nachbarn
  → *keine* dichteste Packung
4- 3- und 2-zählige Symmetrie
Symmetrie von Würfel, Kuboktaeder und Oktaeder sind gleich
  → kubisches Gitter

Zusammenfassung

Kuboktaeder, Würfel und Oktaeder erfordern alle ein kubisches Gitter
  - → Kuboktaeder resultiert aus Flächenzentrierung
  - → Würfel resultiert aus Innenzentrierung
  - → Oktaeder resultiert aus primitivem Gitter
Antikuboktaeder erfordert ein hexagonales Gitter
dichte Packung erfordert maximale Zahl an Nachbarn
  - → spezielle Lagen mit möglichst hoher Punktsymmetrie bevorzugt

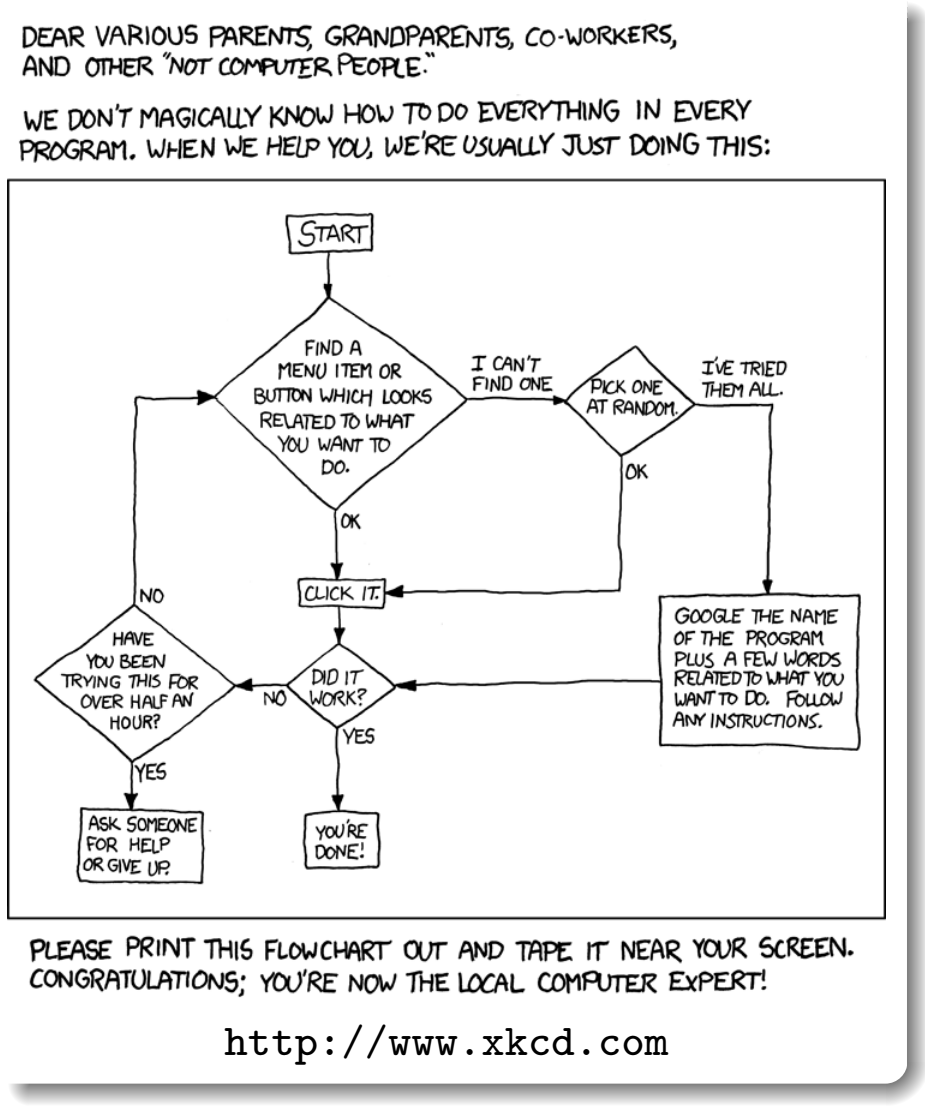
Strukturdarstellung

„Vorstellungskraft ist wichtiger als Wissen.“

Albert Einstein

Strukturdarstellung

Kostenlose Programme

Mercury
  → http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/mercury/
Jmol
  → http://jmol.sourceforge.net/
Strukturen des Seminars im Netz (Passwort: ********)
  → http://www.uni-due.de/∼adb297b
  → cif-Datei
    ⇒ plain text
    ⇒ enthält sämtliche Daten über eine Struktur und ihre Bestimmung
Strukturdatenbanken im Uni-Netz
  → WebCSD (http://webcsd.ccdc.cam.ac.uk/)
  → ICSD (https://icsd.fiz-karlsruhe.de)

Strukturdarstellung