



Element-Strukturen der IV. Hauptgruppe

Katharina Schneider, WS 00/01

Gliederung

1	Kohlenstoff	1
1.1	Graphit.....	1
1.2	Diamant.....	3
1.3	Fullerene	3
2	Silicium und Germanium	4
3	Zinn	4
4	Blei	6

Einstieg: Zu Beginn des Vortrages wurde der Raum abgedunkelt und mit einem Spott ein Swarovsky-Stein angestrahlt. Dazu wurde das Lied "Diamonds are a girls best friend" von Marilyn Monroe abgespielt. Anschließend wurde festgestellt, dass Diamanten nicht nur materiellen Wert besitzen, sondern auch für den Heimwerker kostbar sind. Zur Demonstration wurde eine Trennscheibe herum gegeben und mit einem Glasschneider ein Stück Glas zerschnitten. Im Anschluss daran wurde erörtert, warum sich ein Graphit-Block, obwohl er ebenso aus Kohlenstoff besteht, nicht als Schmuckstein eignet.

1 Kohlenstoff

1.1 Graphit

Graphit ist die bei Normal-Bedingungen stabile Modifikation des Kohlenstoffs. Er kristallisiert in einer Schicht-Struktur aus planaren Schichten, wobei jedes C-Atom mit drei anderen kovalent verknüpft ist. Das vierte Elektron befindet sich in p-Orbitalen senkrecht zu den Schichten. Diese delokalisierten Elektronen (innerhalb der Schichten frei beweglich) bedingen den metallischen Glanz, die schwarze Farbe und die Leitfähigkeit des Graphits. Die Leitfähigkeit ist anisotrop, d. h. ungleich in verschiedene Richtungen. Graphit ist parallel der Schichten gut leitfähig - aufgrund der freien Elektronen - senkrecht dazu hingegen kaum leitfähig, da sich hier keine Elektronen befinden. Die einzelnen Schichten werden durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten. Da diese Kräfte relativ schwach sind, können die Schichten gut gegeneinander verschoben werden. Graphit eignet sich deshalb als Schmiermittel und wird zum Schreiben benutzt.

Durch unterschiedliche Schicht-Folge können wir zwei Modifikationen des Graphits unterscheiden:

- α - oder hexagonalen Graphit, bei dem jede dritte Schicht deckungsgleich zur ersten ist
- β - oder rhomboedrischen Graphit, bei dem erst die vierte Schicht über der ersten liegt

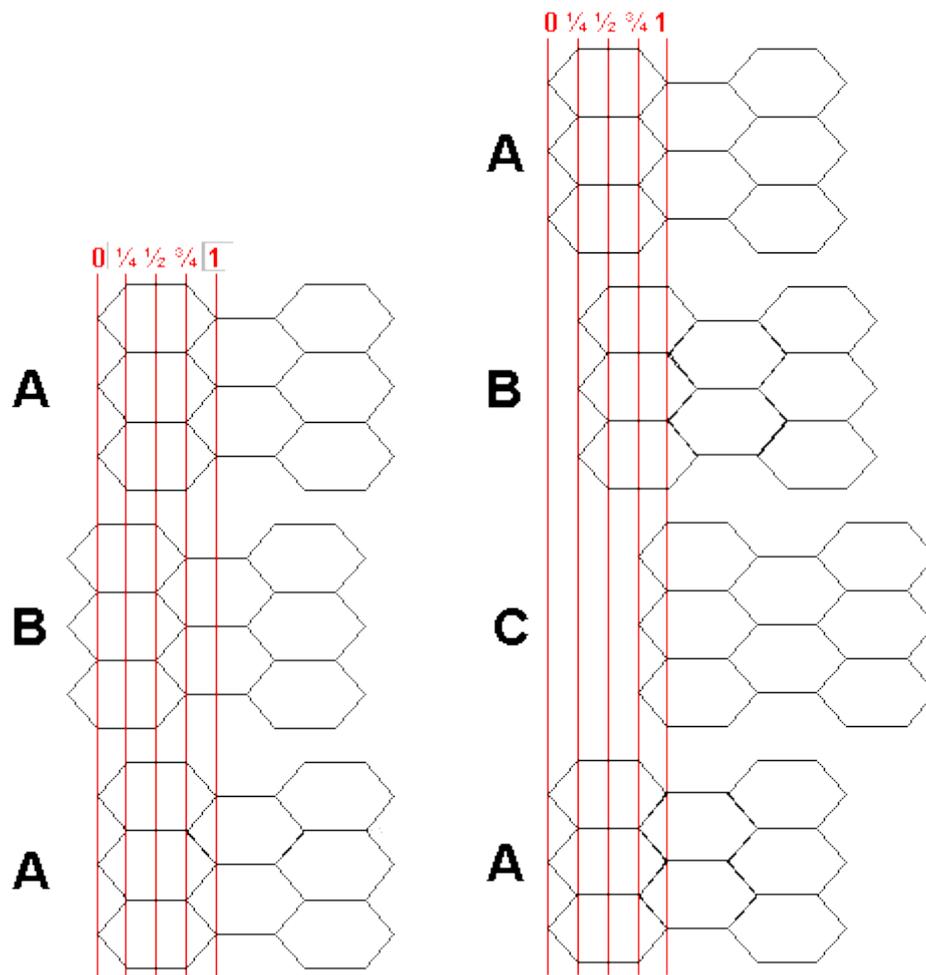


Abb. 1: α - (links) bzw. β - Graphit (rechts)

Die Schichten sind aber niemals deckungsgleich, sondern stehen immer auf Lücke!!!

1.2 Diamant

Eine zweite Modifikation des Kohlenstoffs ist der Diamant, anders als Graphit ist dieser transparent, ein Isolator und vor allem extrem hart. Diese typischen Nichtmetall-Eigenschaften lassen sich ebenfalls durch die Struktur aufklären. Im Diamant ist jedes C-Atom tetraedrisch von vier anderen umgeben.

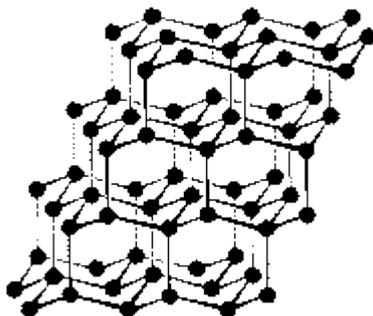


Abb. 2: Struktur des kubischen Diamanten [9]

Dies bedeutet, dass aus den freien Elektronen des Graphit nun Elektronenpaar-Bindungen geworden sind, die abwechselnd nach oben und unten weisen, was zu einer Wellung der Schichten und zu einem engeren Zusammenrücken führt. Beim Diamant handelt es sich allerdings nicht um eine Schicht-Struktur, sondern um ein Kristall-Gitter. Der Begriff „Schicht“ wird lediglich zur Veranschaulichung verwendet.

Je nachdem wie die „Schichten“ relativ zueinander orientiert sind spricht man von kubischem oder hexagonalem Diamant. Im ersten Fall sind die „Schichten“ in ihrer Projektion versetzt. Beim hexagonalem Diamant hingegen liegen sie übereinander. Hexagonaler Diamant (Lonsdaleit) kommt in der Natur nur selten vor. Er wurde in winzigen Kristallen in Meteoriten gefunden.

Obwohl sich Graphit und Diamant stark unterscheiden, kann man Diamant bei hohen Drücken aus Graphit darstellen. Bei solchen Übergängen, die durch hohen Druck hervorgerufen werden gilt das

Druck-Abstands-Paradoxon: Bei druckinduzierten Phasen-Übergängen vergrößern sich die interatomaren Abstände.

Modifikation	C-C-Abstand [pm]
Graphit	141,5
Diamant	154

Was zunächst paradox klingt, ist dennoch nicht abwegig, denn es gilt noch eine weitere Regel.

Druck-Koordinations-Regel: Bei steigendem Druck erhöht sich die Koordinationszahl, hier von Graphit mit KZ = 3 auf Diamant KZ = 4. Dadurch sind nun mehr Atome um ein anderes gruppiert und der Platz-Anspruch ist somit gestiegen. Durch ein auseinanderweichen der Atome wird der benötigte Platz geschaffen.

1.3 Fullerene

Fullerene sind große Kohlenstoff-Moleküle mit Hohlkugel-Gestalt. Sie entstehen beim Verdampfen von Graphit in Helium-Atmosphäre. Der bekannteste Vertreter ist das Buckminster-Fulleren C₆₀. Es hat die Gestalt eines Fußballs mit 20 C₆- und 12 C₅-Ringen.

Ersetzt man in einer Graphit-Schicht einige C_6 -Ringe durch C_5 -Ringe, so wird eine Krümmung erzwungen. Verknüpft man nun die Ringe über gemeinsame Kanten, so erhält man eine kugelähnliche Gestalt. Auch hier sind 3 C-Atome miteinander verknüpft, die „übrigen“ Elektronen sind aber nicht wie im Graphit frei, sondern befinden sich immer in den Bindungen zwischen den Sechsringen.

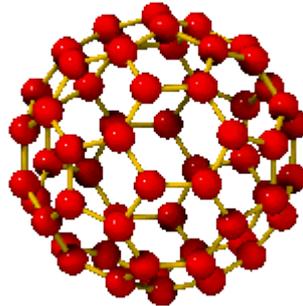


Abb. 3: C_{60} -Fulleren [10]

2 Silicium und Germanium

Silicium ist ein Nicht-Metall, bei Germanium handelt es sich um ein Halb-Metall. Beiden wird die Eigenschaft als Halbleiter zugeschrieben. Die α -Modifikationen beider Elemente sind isotyp zum kubischen Diamant, d. h. sie besitzen gleiches Bau-Prinzip und Symmetrie. Hier ist allerdings ein kleiner Teil der Valenz-Elektronen **nicht** in den bindenden Orbitalen lokalisiert und im Gitter frei beweglich. Aus diesem Grund besitzen beide im Gegensatz zum Diamant Halbleiter-Eigenschaften.

Desweiteren existieren noch drei Hochdruck-Modifikationen der beiden Elemente.

- β -Form: Struktur isotyp zum β -Zinn
- δ -Form: Struktur isotyp zum hexagonalen Diamant
- γ -Form: kristallisiert kubisch raumzentriert

3 Zinn

Napoleon, einst ein erfolgreicher Feldherr, erlitt 1812 beim Marsch auf Moskau einen Einbruch in seiner Karriere. Durch einen plötzlichen Kälte-Einbruch zerfielen die Zinn-Knöpfe an den Uniformen der Soldaten. Und so mussten mehr als 500.000 Soldaten ihr Leben durch Erfrieren lassen, da sie nicht wussten, dass unter 13°C eine zweite spröde Modifikation des Zinns existiert. Diese Umwandlung in der Kälte ist heute als Zinn-Pest bekannt. Die bei tiefen Temperaturen stabile Modifikation besitzt die Struktur des kubischen Diamanten und wird als α -Zinn bezeichnet. Bei dem bei Raum-Temperatur stabilen β -Zinn würde man eine typische Metall-Struktur (dichte Kugelpackung) erwarten, da es sich erstmals um ein Metall handelt.

Versuch: Zinn-Geschrei

Material:

- **Zinn**-Stange
(erhältlich in der Zinn-Gießerei Sturm am Hohenzollernring, Bayreuth, ca. 5 DM)

Durchführung: Biegen einer Zinn-Stange

Beobachtung: ein eigentümliches Knirschen ist zu hören, dass sog. „Zinn-Geschrei“

Interpretation: Bei einer typischen Metall-Struktur würde ein solches Geräusch nicht zu hören sein, da die Metall-Schichten mühelos aneinander vorbei gleiten würden.

β -Zinn hingegen besitzt einen individuellen Strukturtyp, bei dem sich durch Biegen die Kristalle ineinander verhaken und so ein Geräusch hervorrufen. Diese β -Modifikation kann auch bei tiefen Temperaturen durch hohen Druck aus α -Zinn erhalten werden. Aus den regulären Tetraedern des α -Zinn entstehen so abgeplattete Tetraeder, die zusätzlich noch zwei weitere Bindungen ausbilden. Die Koordinationszahl erhöht sich somit von 4 auf 6. Auch hier gelten wiederum die Druck-Koordinationsregel und das Druck-Abstands-Paradoxon.

Modifikation	Sn-Sn-Abstand [pm]
α -Zinn	281
β -Zinn	302 / 318

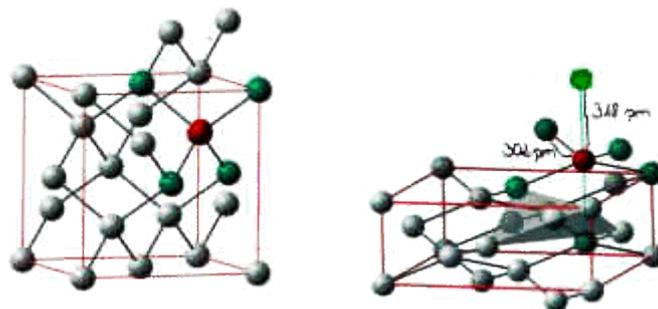


Abb. 4: α -Zinn (links) und β -Zinn (rechts)

4 Blei

Blei kristallisiert in einer typischen Metall-Struktur, der kubisch dichtesten Packung. Um diese Struktur zu verstehen, muss man annehmen, dass die Metall-Atome starre Kugeln sind, die sich möglichst dicht zusammenlagern. Die dichteste Anordnung von Kugeln in einer Schicht ist eine hexagonale Anordnung, d. h. jede Kugel ist von sechs anderen umgeben. Dadurch verbleiben zwischen den Kugeln sechs Lücken. Die nun folgende Schicht hat zwei Möglichkeiten sich anzuordnen, in die Lücken 1 oder 2. Ordnet sich eine dritte Schicht deckungsgleich zur ersten an, erhält man eine Schichtfolge ABAB. Die zugehörige Struktur wird als hexagonal dichteste Packung bezeichnet. Im Falle des **Bleis** ordnet sich die dritte Schicht in den zuvor frei gebliebenen Lücken an, und es ergibt sich eine **Schichtfolge ABCABC**. Diese Struktur wird als **kubisch dichteste Packung** bezeichnet. Die Elementar-Zelle dieser Struktur entspricht einem auf der Kante stehenden Würfel.

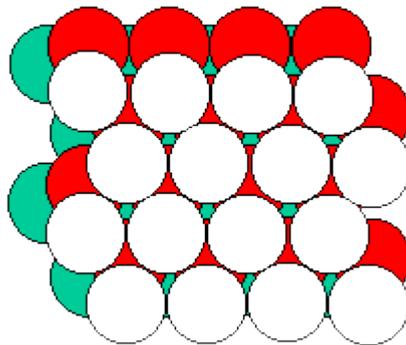


Abb. 5: Lücken einer dichtesten Kugelpackung in ABC-Schichtfolge

Zusammenfassung: fehlt.

Abschluss: Im Laufe des Vortrages konnte man erkennen, dass sie IV. Hauptgruppe ein ziemlich bunt gemischter Haufen ist, in dem vom Nicht-Metall über Halb-Metall zum Metall auch noch Elemente mit vielen Modifikationen und Eigenschaften vertreten sind. Der Vortrag soll einen kleinen Einblick in diese Vielfalt gewähren.

Quellen:

1. E. Riedel, Anorganische Chemie, de Gruyter-Verlag, 4.Aufl., Berlin 1999
2. C. E. Mortimer, Chemie, Thieme, 5.Aufl., Stuttgart 1987
3. N. N. Greenwood / A. Earnshaw, Chemie der Elemente, VCH, Weinheim 1990
4. U. Müller, Anorganische Strukturchemie, Teubner Studienbücher, 2.Aufl, Stuttgart 1992
5. Holleman / Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, de Gruyter-Verlag, 101.Aufl., Berlin 1995
6. http://www.uni-bayreuth.de/departments/didaktikchemie/umat/rekorde_ac1/rekorde.htm, 04.03.2001 (Neu verlinken sobald online, 23.09.2020)
7. www.chemieunterricht.de/dc2/kristalle/dc2kt_20.htm, 04.03.2001
8. Stopf / Rossa, Chemische Schulversuche, Volk und Wissen Volkseigener Verlag, Berlin 1962.
9. <http://www.guidobauersachs.de/anorg/diamant.gif> (16.02.2016)
10. <https://ahfutures.files.wordpress.com/2010/04/c60.gif?w=530> (16.02.2016; 33 weitere Quellen)