# Struktur der Elemente

## Motivation

Die Röntgenstrukturanalyse ist eine der Möglichkeiten Atome wirklich zu «sehen» und den in der Schule verwendeten Modelle eine Realität gegenüberzustellen. Anhand der Dichte-Berechnung kann der Umgang und Umrechnung von Einheiten geübt werden.

## Voraussetzungen

* Prinzip von Kovalenzbindung und Metallbindung
* Trend Atomradius im Periodensystem

## Ablauf

1. Untersuchung der Kristallstrukturen von Elementen der dritten Periode.
2. Erkennen unterschiedlicher Bindungsarten
3. Berechnung der Dichte eines Elements anhand kristallographischer Daten
4. Überlegungen zur Struktur von Aluminium und Argon

#### Vorteile:

* Eigenschaften der Elemente anhand der Kristallstruktur nachvollziehbar
* Übergang von Metallbindung zu Atombindung zu Molekülverband und Edelgas erfahrbar
* Relativ einfache Einführung im Umgang mit kristallographischen Daten

#### Nachteile:

* Berechnung der Dichte nicht ganz trivial (Anzahl Atome je Elementarzelle)
* Erfordert Installation einer Software (kann umgangen werden, siehe unten)
* Möglicherweise für Lernende eher abstrakt

### Hinweise und Einschränkungen

Ein Bild, das Kugel, Ball, Kreis, Farbigkeit enthält.

Automatisch generierte BeschreibungGrösste Schwierigkeit bereitet vermutlich Ermittlung der korrekten Anzahl Atome in der Elementarzelle. Hier lohnt es sich, an einem anderen Beispiel (zum Beispiel Cäsium mit einer kubisch innenzentrierten Struktur) das Vorgehen zu erläutern:

Ein Atom in der Mitte der Elementarzelle und acht Atome an den Ecken, welche jeweils zu einem Achtel in der Elementarzelle liegen ergibt insgesamt 2 Atome je Elementarzelle.

Man könnte die vorliegenden Aufgaben auch mit beispielsweise Molstar oder AVOGADRO durchführen. Das Programm VESTA ist allerdings angenehm übersichtlich und bietet sich insbesondere auch an, wenn man zu einem späteren Zeitpunkt Strukturen von Salzen genauer betrachten möchte (bietet die einfache Möglichkeit zur Darstellung von Koordinationspolyedern).

Die Struktur von Magnesium (hexagonal dichteste Kugelpackung) ist anhand der Elementarzelle leider nicht ohne weiteres nachvollziehbar.

Sofern von Interesse können anhand von dieser Unterrichtseinheit die typischen Kugelpackungen thematisiert werden.

# Struktur der Elemente

|  |
| --- |
| **Lernziele**   * Sie erkennen, wie sich der Aufbau der Elemente innerhalb einer Periode ändert * Sie lernen erste Schritte im Umgang mit dem Programm VESTA und in der Untersuchung von Kristallstrukturen |

Die für die folgenden Aufgaben benötigten Kristallstrukturdaten werden Ihnen zur Verfügung gestellt, sind aber auch über die Crystallography Open Database zugänglich: [https://www.crystallography.net/](https://www.crystallography.net/cod/)

Im folgenden Text bezeichnen Wörter in Blau Websites, Dateien oder Programme, welche ausgeführt werden müssen, Wörter in Magenta weisen auf Schaltflächen o.ä. hin, welche Sie im Programm anwählen können/müssen.

### Ein Bild, das Text, Screenshot enthält. Automatisch generierte BeschreibungInstallation der Software

Die Untersuchung der Strukturen erfolgt mit dem Programm VESTA: <https://jp-minerals.org/vesta/en/download.html>

Laden Sie den entsprechenden Ordner herunter und entpacken Sie diesen an einen Ort Ihrer Wahl. Um das Programm zu öffnen müssen Sie den Ordner öffnen und dann mit Doppelklick auf die Datei VESTA.exe ausführen. Dies gilt für jedes Mal, wenn Sie das Programm starten möchten; es erscheint nicht in der Liste der installierten Programme Ihres Computers.

### Arbeiten mit .cif-Dateien in VESTA

Ein Bild, das Text, Screenshot, Software enthält.

Automatisch generierte BeschreibungDas Crystallographic Information File (CIF) ist ein Standard-Textdateiformat zur Darstellung kristallographischer Daten, das von der International Union of Crystallography (IUCr) herausgegeben wird. Um .cif-Dateien in VESTA öffnen, können Sie diese einfach per drag&drop in das Hauptfenster ziehen. Machen Sie dies, so sehen Sie als erstes die sogenannte Elementarzelle, welche durch die dünnen Linien begrenzt wird. Sie stellt das kleinstmögliche Element dar, aus welchem sich durch Verschiebung entlang von Translationsvektoren die Kristallstruktur erzeugen lässt. Die Atome oder Moleküle, die in einer Elementarzelle liegen, bilden die Basis des Kristalls.

Beachten Sie, dass Teile von Atomen, welche ausserhalb der Linien, welche die Elementarzelle begrenzen, nicht mehr zu dieser dazu gehören. In der Abbildung links gehört also jeweils nur 1/8 der Atome an den Ecken der Elementarzelle dazu.

Ein Bild, das Text, Elektronik, Screenshot, Display enthält.

Automatisch generierte BeschreibungUm mehr von der Kristallstruktur als nur die Elementarzelle zu sehen, kann diese entlang ihrer Achsen multipliziert werden. Hierfür wählt man im Hauptfenster unten links die Schaltfläche Boundary aus. Im dann erscheinenden Fenster kann man dann die Werte für x(min)/(max), y(min)/(max) und z(min)/(max) anpassen. Wertepaare von 0/2 reichen typischerweise aus; wählt man grosse Zahlen, so wird das Bild sehr unübersichtlich.

Wählen Sie abschliessend Apply um die neuen Werte zu verwenden.

Ein Bild, das Text, Screenshot, Display, Schrift enthält.

Automatisch generierte BeschreibungWählt man unten im Hauptfenster die Schaltfläche Summary aus, so erhält man Informationen zu den Eigenschaften der Elementarzelle. Für spätere Aufgaben benötigen Sie hier die Angabe zum Volumen V der Elementarzelle.

Beachten Sie die hier verwendete Einheit Å (Ångstrom). Dies ist die in der Kristallographie typische Masseinheit für Distanzen, wobei 1 Å = 10-10 Metern entspricht (oder anders ausgedrückt: 1 Å = 10 Picometer.

#### Aufgabe 1:

Betrachten Sie die Elementarzellen von Elementen aus der 3. Periode. Erstellen Sie von jeder Elementarzelle einen Screenshot (zum Beispiel mit dem Snipping-Tool in Windows) und fügen Sie dieses in die Tabelle ein.

Welche Schlüsse können Sie anhand der Strukturen ziehen? Wie könnte sich dies in den Eigenschaften der Elementarstoffe widerspiegeln?

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Natrium | Magnesium | Aluminium | Silicium |
| Phosphor | Schwefel | Chlor | Argon |

Man erkennt den Übergang vom Metallgitter (Na, Mg, Al) zum Atomgitter (Si) zum Molekülgitter (P4, S8 Cl2) hin zum Edelgasgitter (Ar). Dies spiegelt einerseits den abnehmenden metallischen Charakter von links nach rechts, als auch die zunehmende Anzahl Valenzelektronen und somit die Tendenz, Kovalenzbindungen auszubilden wider.

Wichtig ist der fundamentale Unterschied zwischen dem Argongitter und dem Aluminiumgitter, welcher allerdings in der Kristallstruktur nicht erkennbar ist: Im Aluminiumgitter sind delokalisierte Elektronen vorhanden und das Gitter besteht aus den Atomrümpfen, das Argongitter hingegen aus Argon-Atomen mit komplett gefüllter Valenzschale.

Bemerkungen

Die Symmetrie im Kristallgitter von Magnesium ist nicht einfach zu interpretieren (hexagonal dichteste Kugelpackung) und leider ergibt sich auch durch Vergrösserung der Struktur kein übersichtliches Bild.

#### Aufgabe 2a:

Recherchieren Sie die Dichte dieser acht Elementarstoffe bei Standardbedingungen und ergänzen Sie die Tabelle mit den entsprechenden Werten.

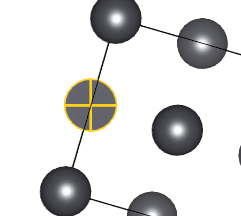
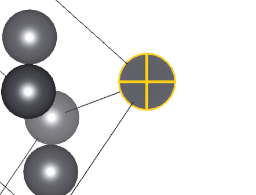
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Natrium | Magnesium | Aluminium | Silizium | Phosphor | Schwefel | Chlor | Argon |
| Dichte [g/cm3] | 0.968 | 1.738 | 2.699 | 2.336 | 2.69 | 2.07 | 0.00322 | 0.00178 |

Wovon könnte die Dichte eines Elements im Festkörper abhängen? Überlegen Sie sich Faktoren, welche die Dichte innerhalb der Elementarzelle bestimmen, ohne Berücksichtigung von Druck und Temperatur.

Die Dichte hängt ab von der Anordnung (Packungsdichte) der Atome im Kristallgitter und von der Dichte des Atoms. Letztere wird bestimmt vom Atomradius und vom Atomkern.

#### Aufgabe 2b:

Berechnen Sie anhand der kristallographischen Daten die Dichte von Natrium oder Aluminium und die Dichte von Chlor oder Argon und vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit dem in Aufgabe 2a ermittelten Literaturwert.

Zuerst müssen Sie ermitteln, wie viele Atome wirklich innerhalb der Elementarzelle liegen. In den meisten Fällen befinden sich an den Ecken oder Seitenflächen nur Teilvolumen eines Atoms – diese müssen auch dementsprechend gezählt werden. Betrachtet man das markierte Atom in der folgenden Abbildung, so stellt man fest, dass nur 1/8 von dessen Volumen innerhalb der Elementarzelle liegt und für die Berechnung der Dichte auch nur mit 1/8 berücksichtigt werden darf. Ein anderes Atom liegt genau zur Hälfte auf der Fläche und wird somit mit auch als ½ Atom gezählt.

Zur Berechnung der Dichte benötigen Sie:

* das Volumen der Elementarzelle, diese finden Sie in VESTA bei Summary, der Wert bezieht sich auf die Einheit Kubikangstrom Å3
* Die Anzahl Atome je Elementarzelle (siehe Erklärung oben)
* Das Gewicht eines einzelnen Atoms (Molare Masse geteilt durch Avogadro-Konstante 6.022 · 1023 mol-1)

|  |  |
| --- | --- |
| Element | Natrium |
| Volumen Elementarzelle (-> Summary) | 75.955685 Å3 = 7.5955685 · 10-23 cm3 |
| Anzahl Atome in der Elementarzelle | 1 + 8 · 1/8 = 2 |
| Atomare Masse | 22.98976928(2) u = 3.8175 · 1023 g |
| Berechnete Dichte | 1.005 g/cm3 |
| Literaturwert Dichte | 0.968 g/cm3 |

|  |  |
| --- | --- |
| Element | Aluminium |
| Volumen Elementarzelle (-> Summary) | 66.417817 Å3 = 6.6417817 · 10-23 cm3 |
| Anzahl Atome in der Elementarzelle | 6 · 1/2 + 8 · 1/8 = 4 |
| Atomare Masse | 26.9815384(3) u = 4.48038986 · 1023 g |
| Berechnete Dichte | 2.698 g/cm3 |
| Literaturwert Dichte | 2.699 g/cm3 |

|  |  |
| --- | --- |
| Element | Chlor |
| Volumen Elementarzelle (-> Summary) | 207.233900 Å3 = 207.233900 · 10-23 cm3 |
| Anzahl Atome in der Elementarzelle | 4 + 8 · 1/2 = 8 |
| Atomare Masse | 35.45 u = 5.89 · 10-23 g |
| Berechnete Dichte | 0.227 g/cm3 |
| Literaturwert Dichte | 0.00322 g/cm3 |

|  |  |
| --- | --- |
| Element | Argon |
| Volumen Elementarzelle (-> Summary) | 145.199821 Å3 = 145.199821 · 10-23 cm3 |
| Anzahl Atome in der Elementarzelle | 6 · 1/2 + 8 · 1/8 = 4 |
| Atomare Masse | 39.948 u = 6.634 · 10-23 g |
| Berechnete Dichte | 0.183 g/cm3 |
| Literaturwert Dichte | 0.00178 g/cm3 |

Was könnte der Grund für die grosse Abweichung zwischen dem Literaturwert und dem berechneten Wert für die Dichte von Chlor, beziehungsweise Argon sein?

Chlor und Argon sind bei Raumtemperatur gasförmig – auf diesen Zustand bezieht sich auch der Literaturwert der Dichte. Die Röntgenstruktur wurde hingegen an Kristallen gemessen, also an festem Chlor, beziehungsweise Argon, also bei sehr niedriger Temperatur.

#### Aufgabe 3:

Ein Bild, das Text, Screenshot, Software, Computersymbol enthält.

Automatisch generierte BeschreibungDie Kristallstrukturen von Aluminium und Argon sind sich sehr ähnlich: Dies erkennt man unter anderem daran, dass beide die gleiche Raumgruppe (F m -3 m) besitzen. Bekanntermassen sich jedoch die Eigenschaften dieser beiden Elemente sehr unterschiedlich … wie kann man dies erklären?

Bestimmen Sie hierfür zuerst einmal den kürzesten Abstand zwischen zwei Atomen in der jeweiligen Elementarzelle.

|  |  |
| --- | --- |
| Kürzeste Distanz Al-Al | 2.864 A |
| Kürzeste Distanz Ar-Ar | 3.717 A |

Ein Bild, das Pixel enthält.

Automatisch generierte BeschreibungKlicken Sie hierfür auf das Abstands-Symbol und wählen Sie dann die beiden zueinander nächstgelegenen Atome aus – markierte Atome werden durch einen gelben Kreis mit Kreuz hervorgehoben. Der gemessene Abstand erscheint ganz unten links (das Beispiel zeigt die Elementarzelle von Magnesium).

Interpretieren Sie das Ergebnis und versuchen Sie einen Grund für die unterschiedlichen Eigenschaften der beiden Elemente zu finden. Behalten Sie bei Ihren Überlegungen den Trend der Atomradien innerhalb einer Periode im Auge.

Argon-Atome besitzen einen deutlich kleineren Radius als Aluminium-Atome, man würde also erwarten, dass der Abstand zwischen zwei Argon-Atomen kleiner sein sollte. Gemäss dem Elektronengas-Modell besteht das Gitter eines Metalls allerdings aus Atomrümpfen (im Fall des Aluminiums also aus Al3+-Ionen), welche von den delokalisierten Valenzelektronen zusammengehalten werden. Der Atomrumpf von Aluminium ist nun deutlich kleiner als ein Argon-Atom, was den kleineren Abstand im Aluminium-Gitter erklären mag.