



Bachelorstudiengang

Zwei-Fächer-Bachelor: Chemie und Elementarmathematik

Bachelorarbeit

Kugelpackungen – in Chemie und Mathematik

vorgelegt von

Peter Detzel

Betreuender Gutachter: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Martens

Oldenburg, den 14.09.2018

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Chemie der Metalle	3
3. Keplers Vermutung	5
4. Arten von Kugelpackungen	14
4.1 Die dichtesten Kugelpackungen	14
4.1.1 Die ABC-Schichtung	16
4.1.2 Die AB-Schichtung	22
4.2 Weitere Kugelpackungen	27
4.2.1 Die kubisch primitive Packung	27
4.2.2 Die kubisch innenzentrierte Packung	29
5. Oktaeder- und Tetraederlücken	33
5.1 Tetraederlücken	33
5.2 Oktaederlücken	37
6. Bekannte Vertreter der Strukturtypen	41
7. Phasenumwandlung	42
7.1 Warum ändert sich die Struktur?	42
7.2 Arten der Änderungen	43
8. Zusammenfassung und Ausblick	44
Literaturverzeichnis	I

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Das Periodensystem, entnommen aus Chemgapedia.de [41]	3
Abbildung 2: Die Dreiecksform (blau) in der Sechsecksform	6
Abbildung 3: Die Quadratform	6
Abbildung 4: Die Dreiecksform	6
Abbildung 5: Die Dreiecksform mit schwarzen Mulden	7
Abbildung 6: Die Quadratform mit schwarzen Mulden	7
Abbildung 7: Die Dreiecksform A	7
Abbildung 8: Die koordinierenden Kugeln in der Dreiecksform A	8
Abbildung 9: Die Quadratform A	8
Abbildung 10: Die koordinierenden Kugeln in der Quadratform A	9
Abbildung 11: Die Dreiecksform nach Kepler	9
Abbildung 12: Die koordinierenden Kugeln in der Dreiecksform B	10
Abbildung 13: Die Quadratform B	10
Abbildung 14: Die koordinierenden Kugeln	11
Abbildung 15: Oberseite mit koordinierenden Kugeln	11
Abbildung 16: Hinführung zur Quadratform B	12
Abbildung 17: Die koordinierenden Kugeln	12
Abbildung 18: Direkter Vergleich der beiden Anordnungen	13
Abbildung 19: Zwei hexagonale Schichten aufeinander	15
Abbildung 20: Die hexagonale Schicht	15
Abbildung 21: Die ersten zwei Schichten der dichtesten Packung	15
Abbildung 22: ABC-Schichtung aus zwei Perspektiven	16
Abbildung 23: Vergleich der ABC Schichtung mit Keplers dichtester Packung	16
Abbildung 24: Das Kuboktaeder der ABC Stapelfolge	17
Abbildung 25: Hinführung zur Elementarzelle	17
Abbildung 26: Die Elementarzelle aus zwei Perspektiven	17
Abbildung 27: Die Elementarzelle mit	18
Abbildung 28: Überschneidung der Kugeln	18
Abbildung 29: Die Seitenfläche der ABC Stapelfolge	19
Abbildung 30: Die Elementarzelle der ABC Packung mit gelb dargestellter Elementarzellenkante	20
Abbildung 31: Die Elementarzelle mit hervorgehobener Flächendiagonalen	20
Abbildung 32: Die AB Schichtung aus zwei unterschiedlichen Perspektiven	22
Abbildung 33: Die koordinierenden Atome	22
Abbildung 34: Das Koordinationspolyeder der AB Schichtung	23
Abbildung 35: Die Elementarzelle der AB Stapelfolge	23
Abbildung 36: Abbildung zur Bestimmung der Atome in einer Elementarzelle	23
Abbildung 37: Skizze zur Bestimmung des Volumens der Elementarzelle	24
Abbildung 38: Das Tetraeder	25
Abbildung 39: Die koordinierenden Atome	27
Abbildung 40: Das Koordinationspolyeder der kubisch primitiven Packung	27
Abbildung 41: Die Elementarzelle der kubisch primitiven Packung	28
Abbildung 42: Die kubisch innenzentrierte Packung	29
Abbildung 43: Die koordinierenden Atome in der Packung	29
Abbildung 44: Die Elementarzelle der kubisch innenzentrierten Packung	30
Abbildung 45: Die koordinierenden Atome	30
Abbildung 46: Skizzen zur Berechnung der Raumdiagonalen	30
Abbildung 47: Skizze zur Berechnung der Flächendiagonalen	31

Abbildung 48: Schicht A mit gelben und schwarzen Mulden.....	33
Abbildung 49: Die Schicht B überdeckt die gelben Mulden	33
Abbildung 50: Die schwarz markierte Tetraederlücke.....	34
Abbildung 51: Ein Ausschnitt der AB Schichtung	35
Abbildung 52: Frei liegende schwarze Mulden	37
Abbildung 53: Schicht C überdeckt die schwarzen Mulden	37
Abbildung 54: Das Oktaeder um der Oktaederlücke	37
Abbildung 55: Die schwarz markierte Oktaederlücke	37
Abbildung 56: Das Oktaeder mit der blauen Ebene durch die Oktaederlücke	38
Abbildung 57: Skizze zur Berechnung der Oktaederlücke	38
Abbildung 58: Die Schnittebene	38

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Chemie wird als die „Naturwissenschaft, die die Eigenschaften, die Zusammensetzung und die Umwandlung der Stoffe und ihrer Verbindungen erforscht“^[1], im Duden online erklärt. Um das Wesen von Stoffen zu verstehen werden oft Modelle genutzt. Das Atommodell zum Beispiel wurde über viele Jahrhunderte hinweg immer wieder erweitert um bestimmte Phänomene erklären zu können. Beginnend mit Dalton, indem er in seiner Atomtheorie den Atombegriff im 19. Jahrhundert als das kleinste, nicht weiter zerlegbare Teilchen, beschreibt und ferner spezifiziert, dass Atome eines Elements einander in Masse und Gestalt gleich sind. Aus diesen Prämissen folgt die Schlussfolgerung, dass jedes Element nur aus einer für das Element typischer Atomsorte besteht, da unterschiedliche Elemente unterschiedliche Eigenschaften aufweisen^[2]. 1897 gelang es Joseph John Thomson durch zwei einfache Versuche das Atom weiter zu erforschen. Mithilfe der Kathodenstrahlung konnte er die Elektronen und später auch die Protonen nachweisen. James Chadwick konnte 1932 die Existenz der Neutronen beweisen, des letzten Elementarteilchens. Anfang des 20. Jahrhunderts konnte das Bohrsche Atommodell, das von Niels Bohr entwickelt wurde, die Spektrallinien des Wasserstoffs näherungsweise beschreiben. Bei Atomen mit mehreren Elektronen versagte es jedoch. Auf der Grundlage des Welle-Teilchen-Dualismus, welches von Louis de Broglie hervorgebracht wurde, konnte der Physiker Erwin Schrödinger 1926 eine Differenzialgleichung aufstellen, die die Verhaltensweise der negativ geladenen Elementarteilchen in der Reichweite eines Atomkerns charakterisiert^[3]. Modelle und Veranschaulichungen werden in den Naturwissenschaften genutzt und erweitert, um auftretende Phänomene zu verstehen und später auch Reaktionen vorhersagen zu können. Ein Modell, welches vielen Studierenden in der Chemie Schwierigkeiten bereitet, sind die Kugelpackungen aus dem Bereich der anorganischen Chemie. Mit diesen werden vor allem Strukturen der Metalle und Kristalle veranschaulicht und dessen Eigenschaften erklärt.

Das Ziel dieser Bachelorarbeit ist es, die bekannten Kugelpackungen mathematisch-didaktisch aufzubereiten und ihre Relevanz in der Chemie aufzuzeigen. Unter anderem wird auf die Berechnung der Packungsdichte und den Aufbau der Strukturen eingegangen. Dabei konzentriert sich diese Arbeit auf die

Betrachtung der Strukturen von Metallen, da diese im Unterschied zu Verbindungen aus gleichen Atomsorten aufgebaut sind.

2. Chemie der Metalle

Ein Großteil der Elemente im Periodensystem sind Metalle bzw. Halbmetalle. (vergleiche Abbildung 1)

1 1a																	18 VIIIa																														
1 H	2 IIa											13 IIIa	14 IVa	15 Va	16 VIa	17 VIIa	2 He																														
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne																														
11 Na	12 Mg	3 IIIb	4 VIb	5 Vb	6 VIb	7 VIIb	8 VIIIb			10 IIb	11 Ib	12 IIb	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar																													
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr																														
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe																														
55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn																														
87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub																																				
<table><tr><td>57 La</td><td>58 Ce</td><td>59 Pr</td><td>60 Nd</td><td>61 Pm</td><td>62 Sm</td><td>63 Eu</td><td>64 Gd</td><td>65 Tb</td><td>66 Dy</td><td>67 Ho</td><td>68 Er</td><td>69 Tm</td><td>70 Yb</td><td>71 Lu</td></tr><tr><td>89 Ac</td><td>90 Th</td><td>91 Pa</td><td>92 U</td><td>93 Np</td><td>94 Pu</td><td>95 Am</td><td>96 Cm</td><td>97 Bk</td><td>98 Cf</td><td>99 Es</td><td>100 Fm</td><td>101 Md</td><td>102 No</td><td>103 Lr</td></tr></table>																		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu																																	
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr																																	

Metalle

Halbmetalle

Nichtmetalle

Edelgase

Abbildung 1: Das Periodensystem, entnommen aus Chemgapedia.de ^[41]

Obwohl die verschiedenen Elemente zur Gruppe der Metalle hinzugezählt werden, könnten einige ihrer Eigenschaften nicht unterschiedlicher sein. Werden zunächst die physikalischen Eigenschaften betrachtet wie z.B. die Schmelztemperatur, so lässt sich erkennen, dass diese sich sehr stark voneinander unterscheiden. Quecksilber (der Schmelzpunkt von Quecksilber liegt bei $-38,8290\text{ °C}$ ^[4]) ist das einzige Metall, das bei Raumtemperatur flüssig ist und Wolfram hingegen beginnt erst bei 3422 °C ^[4] in den flüssigen Aggregatzustand überzugehen. Bei der Dichte variieren die Werte ebenfalls sehr stark wie es an Lithium mit $0,53\text{ g/cm}^3$ als Metall mit der geringsten Dichte und an Osmium mit $22,59\text{ g/cm}^3$ als Metall mit der größten Dichte erkennen kann. Des Weiteren unterscheiden sich die verschiedenen (Halb-) Metalle in ihrer Härte ^[5] ^[6].

Eigenschaften, die alle Metalle gemeinsam haben, sind die stark glänzende Oberfläche, die hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit und die gute Dehnbarkeit bzw. Duktilität. Diese Eigenschaften sind auf die metallische Bindung zurückzuführen ^[5] ^[6].

Das Modell der metallischen Bindung wurde 1900 von Drude und Lorentz entwickelt und beschreibt die Anordnung der Metallionen und Valenzelektronen im Raum. Dabei bilden die Ionen ein sogenanntes Metallgitter und die Valenzelektronen bewegen sich als Elektronengas frei im Raum. Durch die elektromagnetischen Anziehungskräfte zwischen den positiv geladenen Atomrümpfen und dem Elektronengas begründet sich das begünstigte Auftreten dicht gepackter Metallstrukturen ^[7]. Die Kombination aus der in der Chemie üblichen Betrachtung von Atomen als Kugeln und deren dicht gepackter Struktur in Metallen ergibt das Problem der dicht gepackten Kugelpackungen – denn zunächst war nicht bekannt, wie die Kugeln zu einer möglichst dichten Packung angeordnet werden konnten. Außerdem sind Kugelpackungen in der Kristallographie besonders wichtig, da der Großteil der Stoffe eine kristalline Phase bildet, bei der sich die Atome, Moleküle oder Ionen in einem bestimmten Muster anordnen ^[8].

Würde die Vorstellung vorherrschen, dass Atome würfelförmig seien, würde es deutlich einfacher sein. Dann würde sich eine Dichte von 100 Prozent ergeben, da zwischen den Würfeln keine Leerräume entstehen würden. Kugeln jedoch lassen sich nicht so legen wie Würfel. Bei jeder möglichen Anordnung wird es Leerräume geben ^[9]. Daraus folgt das Problem der am dichtesten gepackten Kugeln, welches in der Mathematik bereits behandelt wurde, so zum Beispiel von Kepler.

3. Keplers Vermutung

Johannes Kepler wurde am 27. Dezember 1571 in Weil der Stadt geboren ^[10]. Er war der Erstgeborene von sieben Kindern, der aus der Ehe von Heinrich Kepler und Katharina Guldenmann hervorging ^[11]. Es gab viele Krankheiten, die ihn während seines Lebens heimsuchten. So wurde er unter anderem von Blattern, Fieberanfällen, Kopfweh und Erkrankungen des Magens und der Galle geplagt. Besonders wichtig für einen Astronomen sind die Augen, die bei Kepler durch Kurzsichtigkeit und unokularer Polyopie beeinträchtigt waren, sodass er Gegenstände vervielfacht sah. Geschwüre und Ausschläge waren der Grund dafür, dass er nicht lange sitzen konnte. Aufgrund seiner geistigen Regsamkeit eignete sich der junge Kepler am ehesten für das Studium und wurde daher von seiner Mutter früh gefördert ^[12]. Johannes Kepler wurde am 11. August 1591 zum Magister Artium promoviert damit er schließlich Theologie studieren konnte, um Pfarrer zu werden. Auf Empfehlung und durch die Überredungskunst seines Lehrers Michael Mästlin nahm Kepler, kurz vor dem Abschluss seines Theologiestudiums, eine Stelle als Professor in Mathematik in Graz an, entschied sich der Theologie zu entsagen und wurde zu einem der führenden Mathematiker, Physiker und Astronomen seiner Zeit ^[13] ^[14]. Es war übrigens Mästlin, der Kepler die Grundlagen des Kopernikanischen Systems lehrte und ihn so für die Astronomie begeisterte ^[15]. Am 15. November 1630 ist Johannes Kepler in Regensburg verstorben ^[16].

Erst durch den Briefwechsel mit T. Hariot kam Kepler in den Kontakt mit den Kugelpackungen, bei dem Hariot nach einer Möglichkeit gefragt hatte Kanonenkugeln möglichst dicht zu stapeln ^[17] ^[18]. Daraufhin beschrieb Kepler 1611 in seiner Broschüre: „Strena seu de nive sexangula“, (zu Deutsch: „Vom sechseckigen Schnee“), mehrere Methoden, wie Kugeln schichtenweise angeordnet werden können. Darunter wird eine Methode genannt, die er als die dichteste Kugelanordnung präsentiert ^[19]. Um bei dem Problem aus der Realität zu bleiben, geht er dabei von gleichgroßen und festen Kugeln aus, die die Kanonenkugeln darstellen sollten.

Er hat festgestellt, dass Kugeln sich beim Zusammendrücken entweder zu einer Dreiecksform oder Vierecksform anordnen. Die Dreiecksform, die er auch als dreieckige Anordnung bezeichnet, lässt sich aus der Sechsecksform ableiten, bei der die Kugeln sich zu einem Sechseck anordnen. Ersichtlich wird dies, wenn Kugeln zu einem Sechseck zusammengelegt werden. Dann lassen sich darin Kugelanordnungen erkennen, die die Form eines Dreiecks haben. Dabei bildet die Kugel in der Mitte des Sechsecks mit zwei angrenzenden Kugel, die gemeinsam eine Kante des Sechsecks formen, ein Dreieck (s. Abb. 2). Daher wird nur eins der beiden Anordnungen betrachtet.

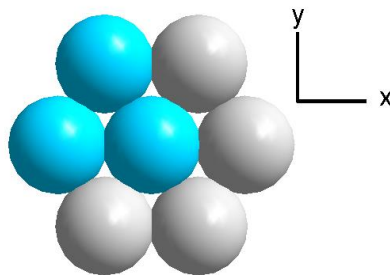


Abbildung 2: Die Dreiecksform (blau) in der Sechsecksform

Die Vierecksform, auch Quadratform genannt, bezeichnet eine Anordnung, bei der sich die Kugeln zu einem Quadrat anordnen (s. Abbildung 3 und 4).

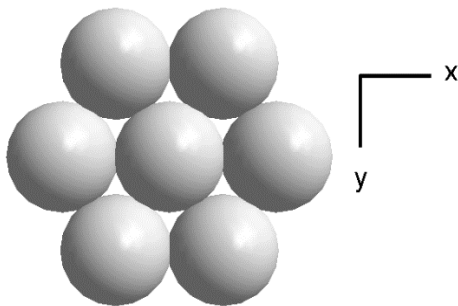


Abbildung 4: Die Dreiecksform

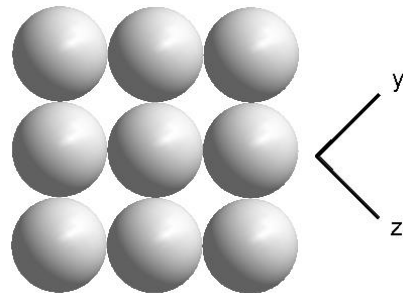


Abbildung 3: Die Quadratform

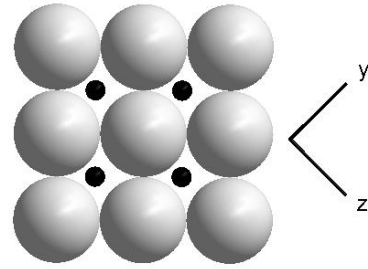
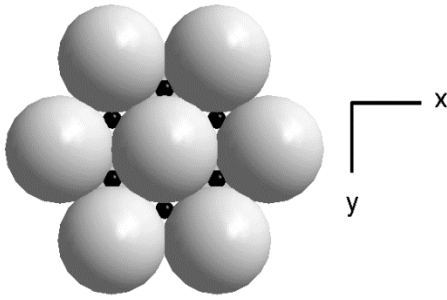
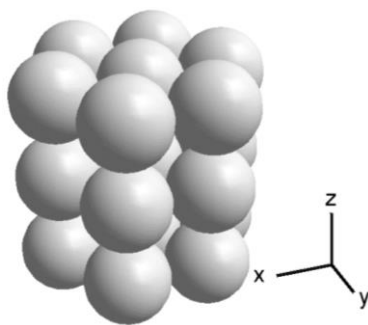


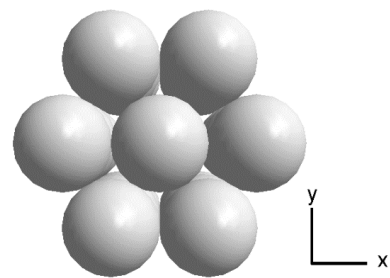
Abbildung 5: Die Dreiecksform mit schwarzen Mulden Abbildung 6: Die Quadratform mit schwarzen Mulden

Diese unterteilt Kepler dann wieder in zwei Varianten. Bei der Variante A werden die Kugeln der oberen Schicht in den Mulden der unteren Schicht platziert, während bei der Variante B die Kugelschichten genau aufeinandergelegt werden und somit die Mulden nicht besetzt werden. Insgesamt betrachtet Kepler vier verschiedene Möglichkeiten Kugeln anzuordnen. Für den besseren Lesefluss werden an dieser Stelle die Indikatoren A und B eingeführt. Der Indikator A bezeichnet die Anordnungen mit den unbesetzten Mulden und Anordnungen mit den besetzten Mulden werden mit dem Indikator B versehen.

In Abbildung 7 wird die Dreiecksform A, bei der die einzelnen Schichten so aufeinander gelegt werden, dass die obere Kugelschicht genau senkrecht auf der unteren liegt, seitlich und von oben gezeigt. Auf diese Weise gestapelte Kugeln ergeben ein Prisma.



(a) Schrägansicht



(b) Oberseite

Abbildung 7: Die Dreiecksform A

Ausschlaggebend für die Dichte einer Kugelpackung war für Kepler die Anzahl der Berührungen der Kugeln miteinander in der jeweiligen Anordnung, die heute Koordinationszahl genannt wird. Wird dies für den vorliegenden Fall untersucht und wird diese Schichtung von der Seite auf eine der Kanten blickend betrachtet, lässt sich die Anzahl der Kugeln, die von der schwarz markierten Kugel berührt werden, abzählen. Sechs in der Ebene und jeweils eine von oben und unten ergeben

acht Nachbarkugeln (s. Abbildung 8) ^[20]. Die koordinierenden Kugeln sind in der Abbildung dunkelgrün dargestellt.

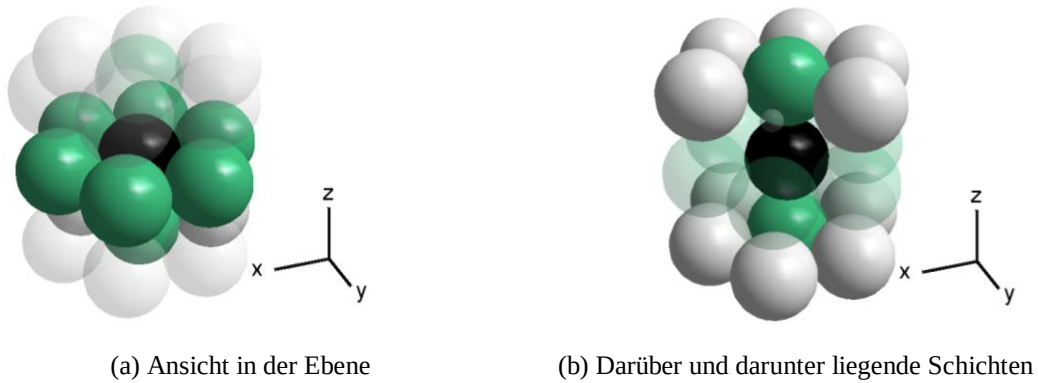


Abbildung 8: Die koordinierenden Kugeln in der Dreiecksform A

Bei der Quadratform A ist der Aufbau sehr mit der vorherigen Kugelanordnung. Der Unterschied besteht darin, dass die Kugeln in der Ebene zu einem Quadrat angeordnet werden. Beim Aufeinanderstapeln der Schichten ergibt sich ein Würfel (Abb. 9).

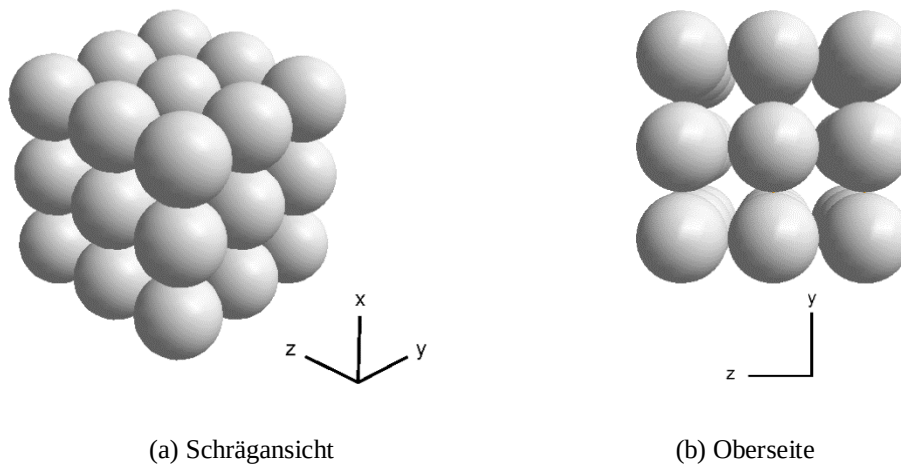


Abbildung 9: Die Quadratform A

Aufgrund der vorgegebenen Struktur ist die Koordinationszahl sechs. Vier Nachbarkugeln in der Ebene und je, eine von oben und von unten (Abb. 10).

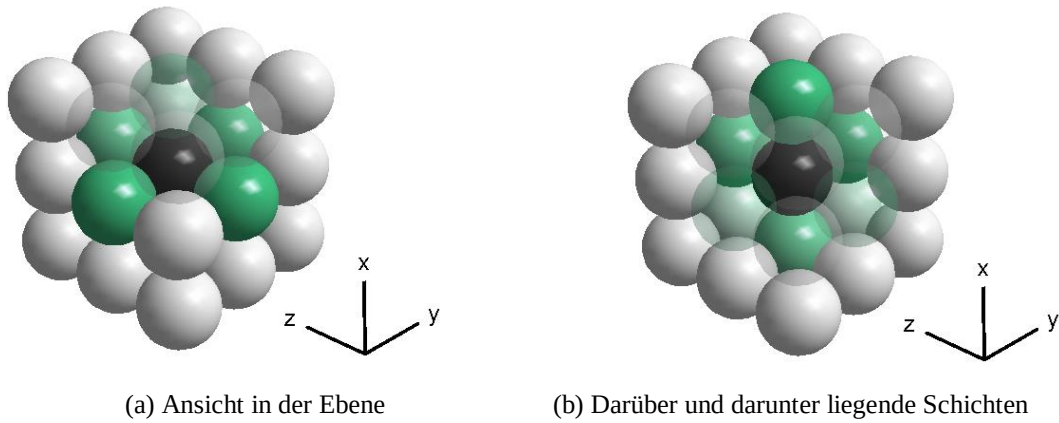


Abbildung 10: Die koordinierenden Kugeln in der Quadratform A

Die Dreiecksform B hat zwei Merkmale. Zum einem ist jede Ebene dreieckig angeordnet und zum anderen wird jede Kugel von drei darüber- und darunterliegenden Kugeln berührt. Am leichtesten zu erkennen ist dies, indem man Kugelgruppen, bestehend aus fünfzehn, zehn, sechs, drei und einer Kugel so stapelt, dass die immer kleiner werdenden Gruppen auf den größeren liegen. Durch diese Schichtung ergibt sich eine gleichseitige, dreieckige Pyramide. Abbildung 11 (a) zeigt die fertige Pyramide von einer der Seiten auf die Kante blickend und von oben, bei der in Abbildung 11 (b) die oberste Kugel leicht transparent zu sehen ist, um die darunterliegenden Kugeln besser zu sehen.

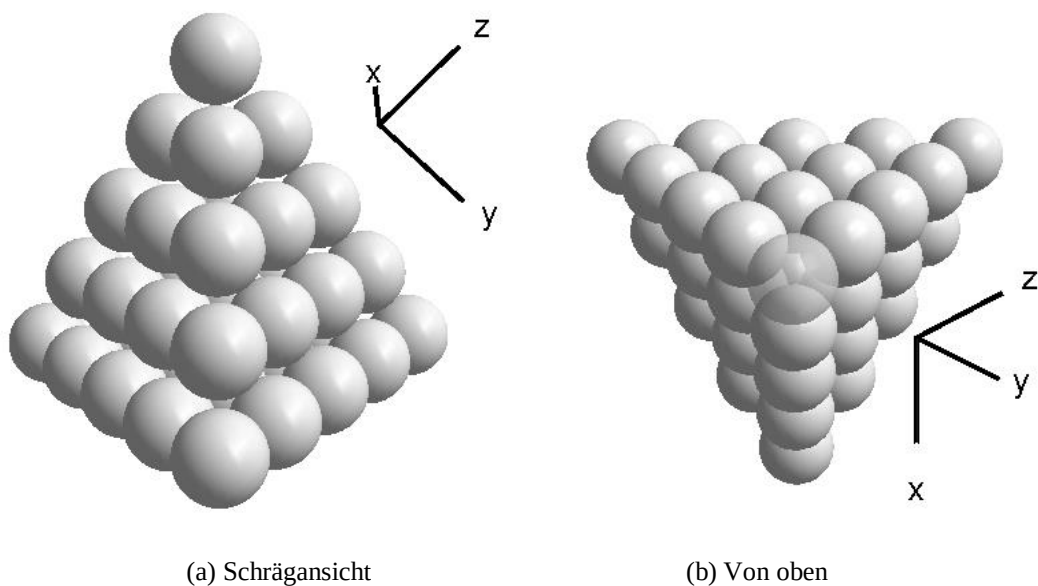
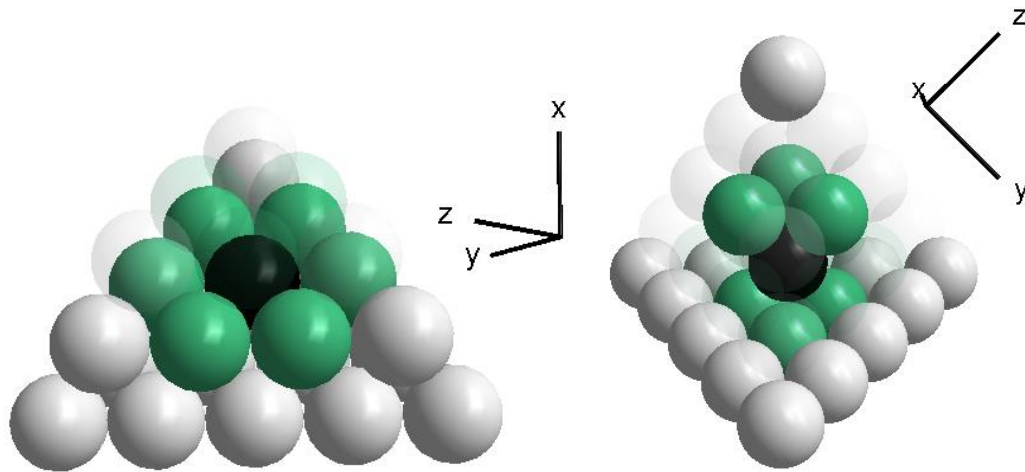


Abbildung 11: Die Dreiecksform nach Kepler

In der Abbildung 12 werden die koordinierenden Kugeln gezeigt. Hier lässt sich ebenfalls die Koordinationszahl abzählen: Sechs benachbarte Kugeln in der Ebene und jeweils drei von oben und unten, ergeben zwölf Nachbarkugeln. Ein besonderes Merkmal ist, dass die drei koordinierenden Kugeln, die sich unter und über der schwarzen Kugel befinden, entgegengesetzte Dreiecke bilden.

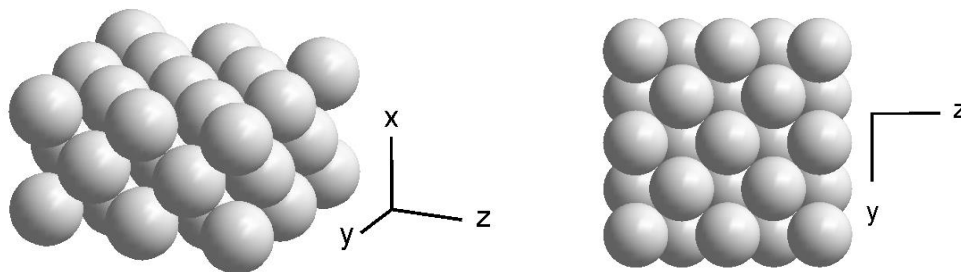


(a) In der Ebene

(b) Darüber / Darunter

Abbildung 12: Die koordinierenden Kugeln in der Dreiecksform B

Zum Schluss betrachtet Kepler noch die Quadratform B, bei der die Kugeln in jeder Schicht quadratisch angeordnet werden, damit die darüberliegende Schicht in den Mulden sitzt (Abb. 13).



(a) Schrägansicht

(b) Oberseite

Abbildung 13: Die Quadratform B

Abbildung 14 zeigt die koordinierenden Kugeln. Darin ist besonders gut zu erkennen, dass die darüber und darunterliegenden Schichten identisch sind. Die

Koordinationszahl ist bei der Anordnung ebenfalls zwölf, da sich vier Kugeln in der Ebene und jeweils vier weitere Kugeln von oben und unten berühren.

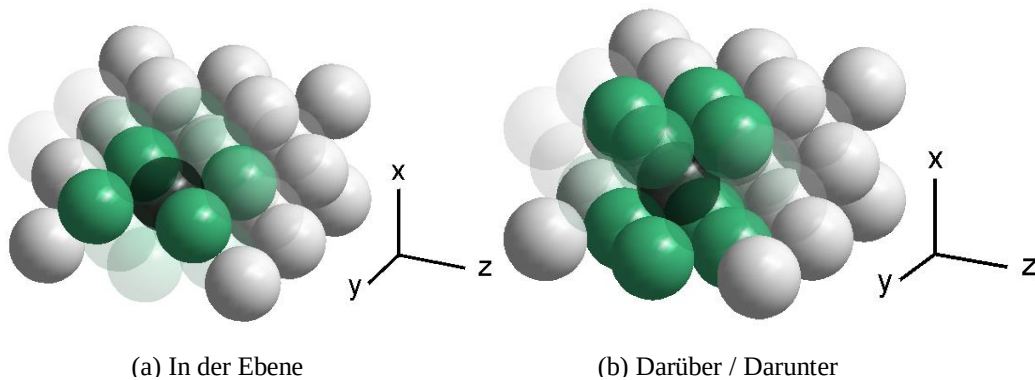


Abbildung 14: Die koordinierenden Kugeln

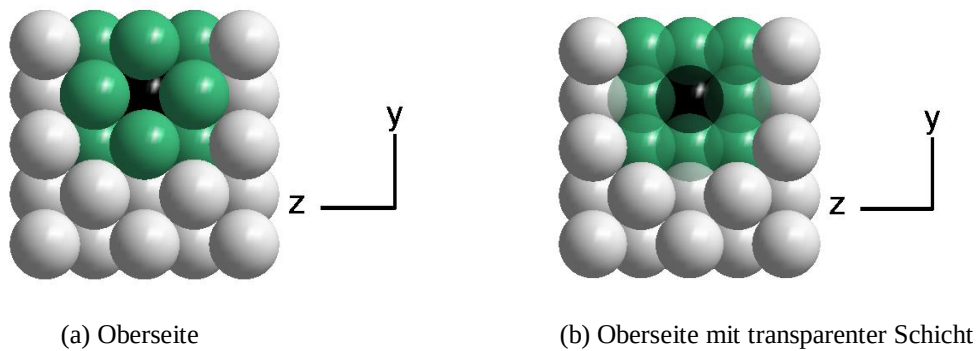
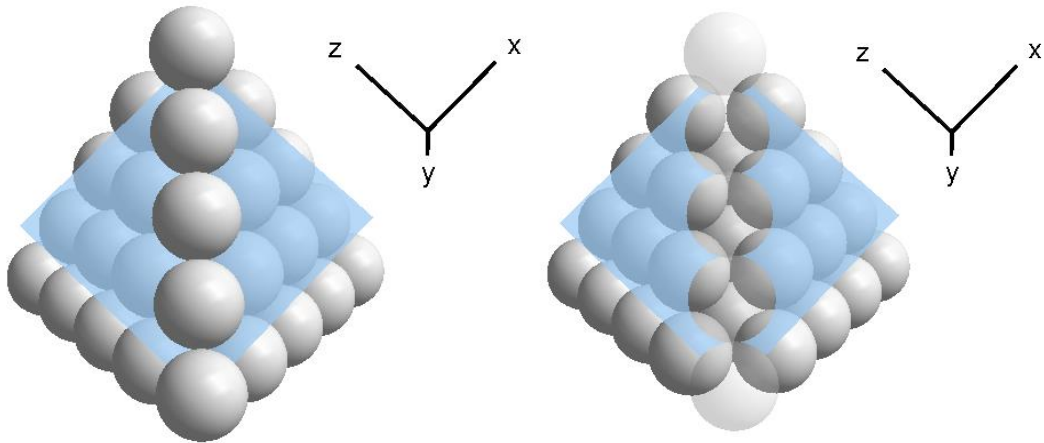


Abbildung 15: Oberseite mit koordinierenden Kugeln

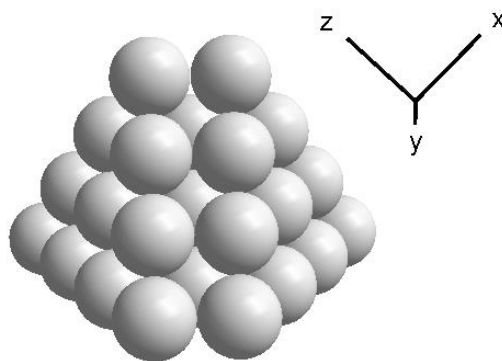
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es eine Anordnung mit der Koordinationszahl sechs, eine Anordnung mit der Koordinationszahl acht und zwei Anordnungen mit der Koordinationszahl zwölf gibt.

Kepler nennt jedoch nur die Dreiecksform B als die dichteste Kugelpackung, obwohl auch die Quadratform B die Koordinationszahl zwölf besitzt. Und das aus dem guten Grund, dass diese beiden Anordnungen koexistieren ^[21]. Wird die Pyramide der Dreiecksform B gedreht, sodass eine Kante betrachtet wird, so lässt sich hinter der blauen Ebene die quadratische Anordnung erkennen (vgl. Abb. 16).



(a) Dreiecksform B mit der blauen Ebene

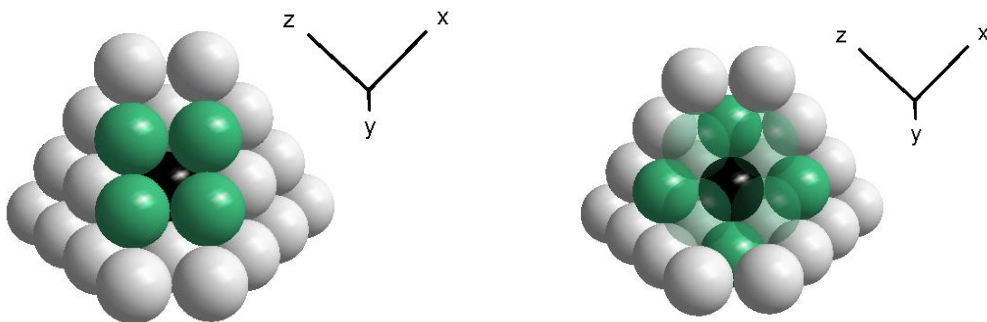
(b) Transparente Kante vor der Ebene



(c) Dreiecksform B ohne die blaue Ebene und die Kante

Abbildung 16: Hinführung zur Quadratform B

Zur Verdeutlichung werden die koordinierenden Kugeln untersucht und der direkte Vergleich mit der Quadratform B gezeigt.



(a) Koordinierenden Kugeln der Dreiecksform B

(b) Koordinierenden Kugeln in der Ebene

Abbildung 17: Die koordinierenden Kugeln

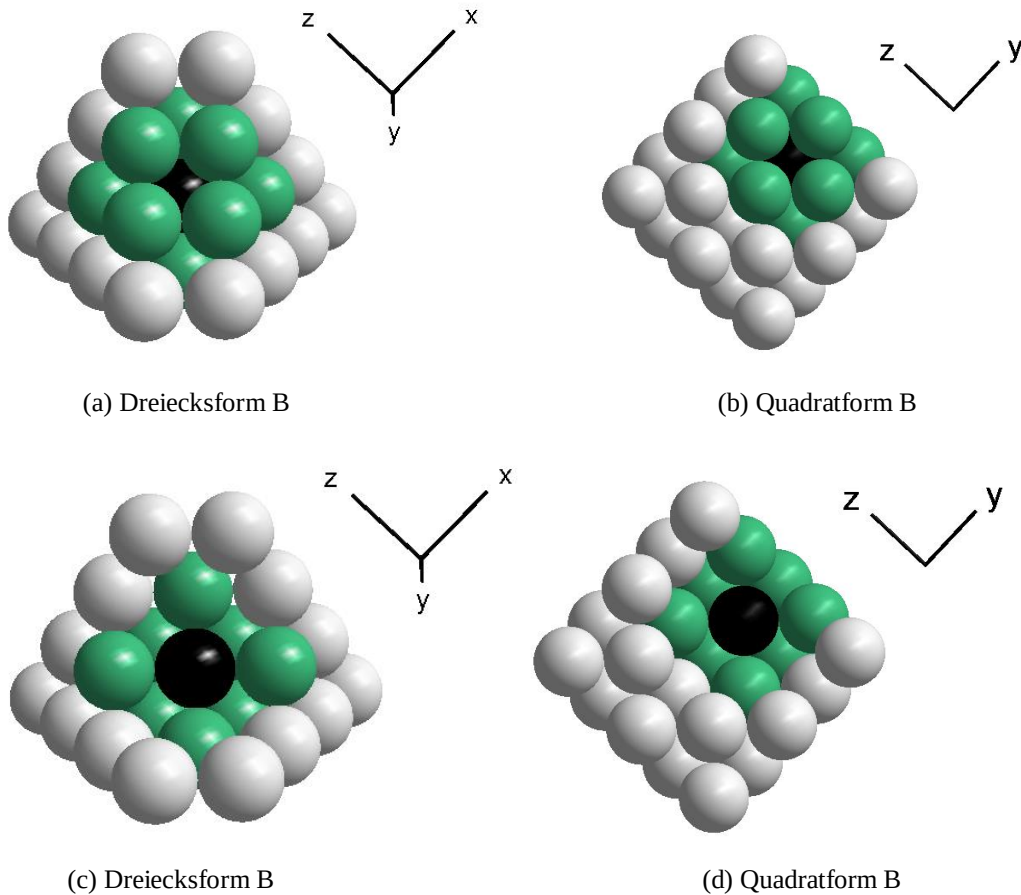


Abbildung 18: Direkter Vergleich der beiden Anordnungen

In den Abbildungen 18 (a) und (b) ist zu erkennen, dass sich vier koordinierende Kugeln über den schwarzen Kugeln befinden. Während die Abbildungen 18 (c) und (d) vier weitere Nachbarkugeln in der Ebene aufzeigt und gleichzeitig andeutet, dass es noch vier weitere Kugeln unter der schwarzen koordinieren. Im direktem Vergleich ist zu erkennen, dass diese beiden Anordnungen identisch sind.

Nun stellt sich die Frage, ob es wirklich die dichteste Kugelpackung ist. Oder anders ausgedrückt: Lassen sich Kugeln nicht noch dichter packen? Diese Frage ließ sich lange Zeit nicht beantworten, da Keplers Überlegungen damals nicht bewiesen werden konnten. Deshalb wurden diese als die Keplersche Vermutung bekannt. Erst 394 Jahre später, im Herbst 2005, erbrachte Thomas Hales den Beweis für die Keplersche Vermutung. Weil dieser Beweis teilweise mit dem Computer generiert wurde, ließ sich auch nach jahrelanger Überprüfung, die Richtigkeit nicht zu 100% bestätigen. Mittlerweile arbeitet T. Hales an dem Projekt „Flyspeck“, das jeden Schritt seines Beweises kontrolliert ^[22].

4. Arten von Kugelpackungen

4.1 Die dichtesten Kugelpackungen

Die dichteste Kugelpackung lässt sich mathematisch dadurch beschreiben, dass die Packungsdichte die größte von allen Kugelpackungen ist. Einfacher ausgedrückt: Die Kugeln füllen einen bestimmten Raum größtmöglich aus. Damit eine eindeutige Berechnung der Packungsdichte möglich ist, wird die Elementarzelle als Hilfestellung genutzt. Die Elementarzelle wird von Lesley Smart und Elaine Moore wie folgt beschrieben: „Jeder Kristall kann von einem Grundbaustein abgeleitet werden, der sich in allen Raumrichtungen regelmäßig wiederholt. Diesen Grundbaustein nennt man Elementarzelle“^[23].

Die Formel zur Berechnung der Packungsdichte sieht wie folgt aus:

$$P = \frac{N \cdot V_{Atom}}{V_{Elementarzelle}} \quad (\text{Gl. 1})$$

P – Packungsdichte

N – Anzahl der Atome in der Elementarzelle

V_{Atom} – Volumen eines Atoms

V_{Elementarzelle} – Volumen der Elementarzelle

Das Volumen eines Atoms errechnet sich mit Gleichung 2.

$$V_{Atom} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \quad (\text{Gl. 2})$$

Aus Keplers Vermutung lässt sich schließen, dass um die dichteste Kugelpackung zu erhalten, diese einen hexagonalen oder kubischen Aufbau haben muss und die Mulden besetzt werden müssen. Beim hexagonalen Aufbau sind die Atomreihen in der Ebene um eine Radiuslänge entlang der x-Achse voneinander verschoben. Zu erkennen ist dies, wenn durch die Mittelpunkte der Atome Linien gezogen und diese im Hinblick auf ihre Abstände und den Durchmesser der Kugeln verglichen

werden (vgl. Abb. 20). Die aufeinanderliegenden Schichten sind ebenfalls um eine Radiuslänge entlang der x-Achse verschoben (s. Abb. 19).

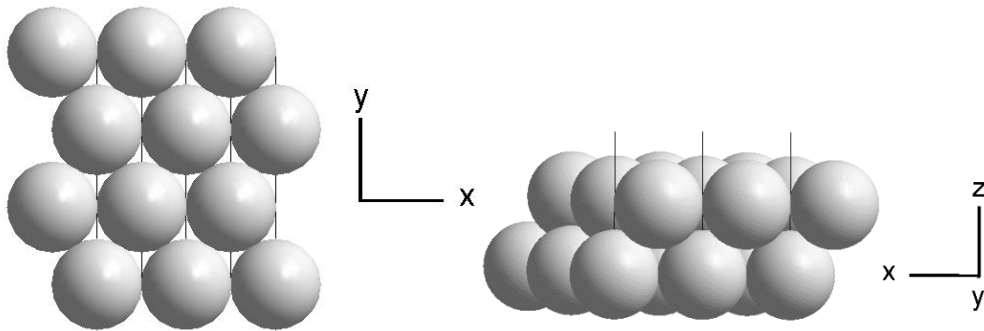


Abbildung 20: Die hexagonale Schicht Abbildung 19: Zwei hexagonale Schichten aufeinander

Eine dichteste Kugelpackung ist bereits bekannt und bewiesen, die Dreiecksform B bzw. Quadratform B. Somit existiert keine Anordnung, bei der die Kugeln noch dichter gepackt sind. Doch die Koordinationszahl allein reicht nicht aus um die Charakteristika der unmittelbaren Umgebung eines Atoms zu identifizieren und um die Struktur von anderen zu unterscheiden. Neben der Koordinationszahl dient das Koordinationspolyeder als eine wichtige Eigenschaft von Strukturen. Dieses entsteht durch das Verbinden der Mittelpunkte der koordinierenden Atome ^[24].

Ausgehend von der ersten hexagonalen Schicht A, eröffnet sich eine Möglichkeit die Folgeschicht B zu platzieren, nämlich in die Mulden der Schicht A. Dabei wird nur die Hälfte der Mulden mit einer Kugel bedeckt (s. Abb. 21).

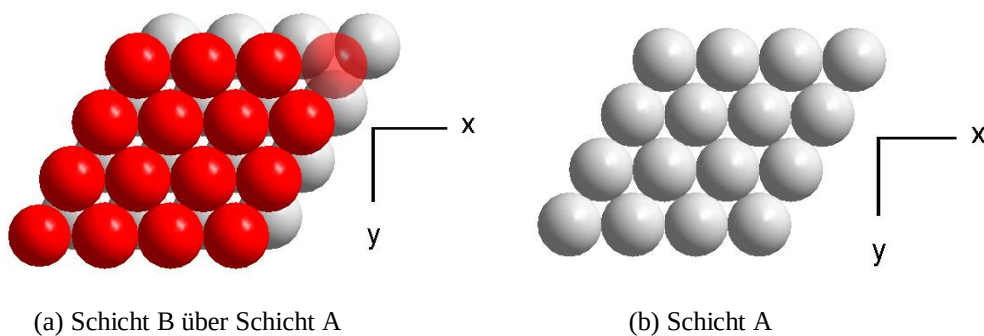


Abbildung 21: Die ersten zwei Schichten der dichtesten Packung

Für die dritte Schicht C bieten sich zwei Möglichkeiten an. Entweder wird diese deckungsgleich zu der Schicht A oder inkongruent zu den beiden vorhergehenden Schichten platziert, nämlich über die noch sichtbaren Mulden der Schicht A. Es ergeben sich demnach zwei voneinander unterschiedliche Strukturen. Zum einem die AB-Schichtung und zum anderem die ABC-Schichtung.

4.1.1 Die ABC-Schichtung

Wird die Schicht C inkongruent zu den vorherigen Schichten platziert, gibt es keine Lücken, die von der Ober- oder Unterseite zu sehen sind (s. Abb. 22). Diese Schichtfolge setzt sich dann unendlich als ABC-Schichtfolge fort.

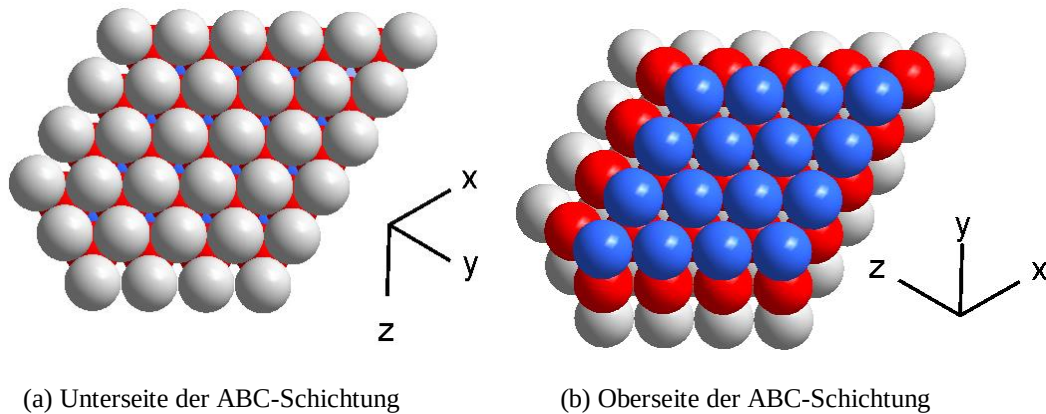


Abbildung 22: ABC-Schichtung aus zwei Perspektiven

In der obigen Darstellung lässt sich nicht erkennen, dass diese Anordnung bereits gezeigt wurde (s. Abb. 11). Aber beim Erweitern der Kugelanordnung und beim Betrachten von einer der Seiten auf die Kante blickend wird im direktem Vergleich ersichtlich, dass es sich um Keplers dichteste Kugelpackung, als Dreiecksform dargestellt, handelt (s. Abb. 23).

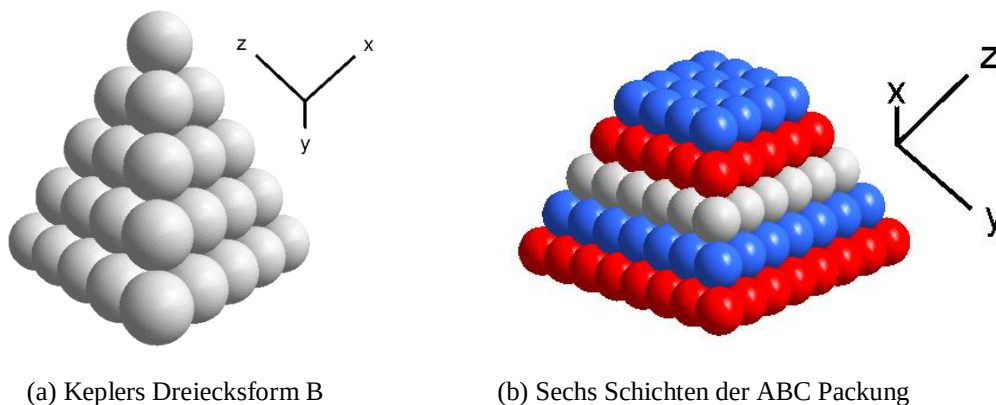


Abbildung 23: Vergleich der ABC Schichtung mit Keplers dichtester Packung

Neben der bereits bekannten Koordinationszahl wird nun auch das Koordinationspolyeder betrachtet um den Charakter der Struktur vollständig zu erfassen. Abbildung 24 (a) zeigt die Dreiecksform B von Kepler mit den koordinierenden Atomen. Wie in Kapitel 3 bereits erwähnt bilden die koordinierenden Atome über und unter dem schwarzen Atom entgegengesetzte

Dreiecke. Hierbei ist das Koordinationspolyeder ein Kuboktaeder. Um das Kuboktaeder besser zu erkennen, wurden die koordinierenden Atome in Abbildung 24 (b) verkleinert und alle Atome außerhalb des Polyeders ausgeblendet.

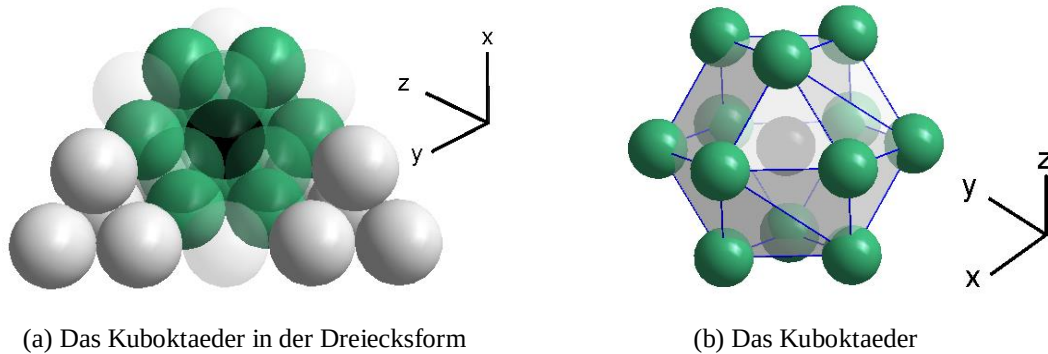


Abbildung 24: Das Kuboktaeder der ABC Stapelfolge

Mit dem Wissen aus dem vorherigen Kapitel lässt sich die ABC-Stapelfolge so umgestalten, dass eine kubische Anordnung zu erkennen ist, die zur Elementarzelle führt. In diesem Fall ergibt sich eine quadratische Elementarzelle mit der Seitenlänge a , die in Abbildung 26 gezeigt ist.

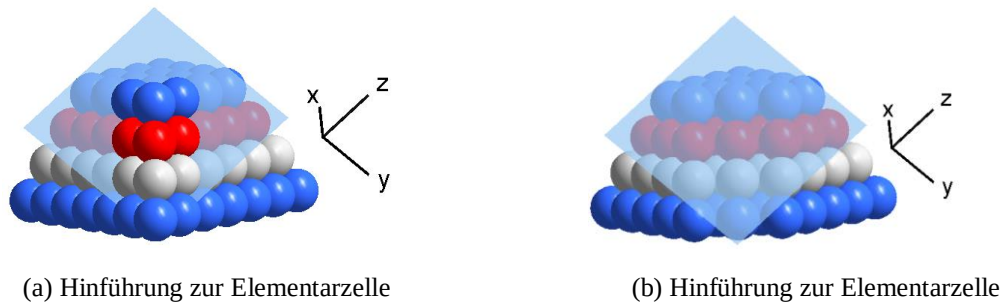


Abbildung 25: Hinführung zur Elementarzelle

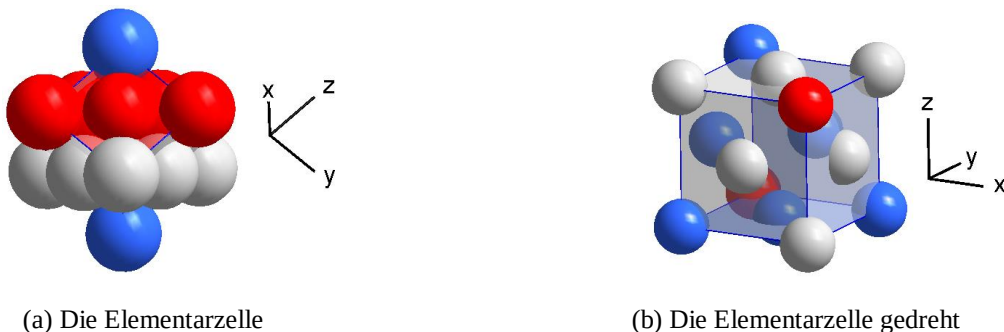


Abbildung 26: Die Elementarzelle aus zwei Perspektiven

Für das Berechnen der Packungsdichte muss nun das Volumen der Elementarzelle, die Anzahl der Atome pro Elementarzelle und das Volumen eines Atoms bestimmt werden.

a) Bestimmung der Anzahl der Atome pro Elementarzelle.

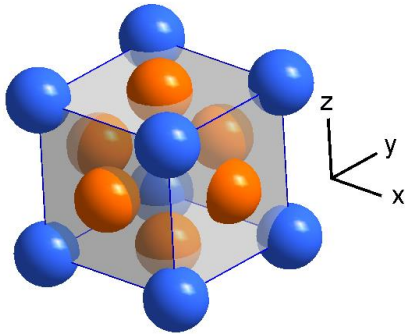


Abbildung 27: Die Elementarzelle mit

In Abb. 27 ist zu erkennen, dass die orangefarbenen Kugeln durch die Seitenflächen halbiert werden und die in den Ecken sitzenden blauen Kugeln sich zu einem Viertel in der Elementarzelle befinden.

$$N = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$$

b) Das Volumen der Elementarzelle

Da die Elementarzelle die Form eines Würfels hat ist das Volumen der Elementarzelle a^3 .

c) Das Volumen eines Atoms

Das Volumen bzw. der Radius der Atome muss folgende Bedingungen erfüllen:

1. Der Radius muss möglichst groß gewählt werden um ein möglichst großes Gesamtvolumen der Kugeln zu erhalten und damit einhergehend eine möglichst hohe Packungsdichte.

2. Die Volumina der Kugeln dürfen sich nicht überlappen., da von festen starren Kugeln ausgegangen wird (s. Abb. 28).

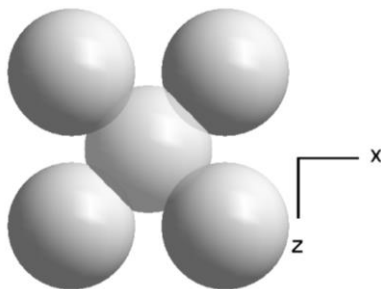


Abbildung 28: Überschneidung der Kugeln

Die vorliegende Frage ist nun, wie der Radius der Kugeln aus der Kantenlänge a mit den beschriebenen Bedingungen zu ermitteln ist. Zur Gewährleistung der Bedingung 2 muss zunächst geklärt werden, wo es zu Kugelkontakten in der Elementarzelle kommen kann. An dieser Stelle muss das Koordinationspolyeder von den Kugelkontakten, die im Folgenden betrachtet werden, abgegrenzt werden, indem auf die jeweilige Funktion dieser beiden Konstrukte verwiesen wird. Zur Erinnerung: das Koordinationspolyeder diene nur dazu, den Charakter einer Kugelpackung zu beschreiben, um sie von anderen unterscheiden zu können. Die Kugelkontakte in der Elementarzelle dienen der Berechnung der Packungsdichte. Wird die Elementarzelle genauer betrachtet, lässt sich erkennen, dass sich kein Atom in der Mitte der Elementarzelle oder versetzt davon befindet, sondern dass sich die Atome immer in einer Seitenfläche befinden und sich nur entlang dieser berühren können. In diesem Fall können sich die Volumina der Kugeln entlang der Kante a , die in Abb. 29 gelb dargestellt ist, und der in der soeben genannten Abbildung rot dargestellten Diagonale d überlappen.

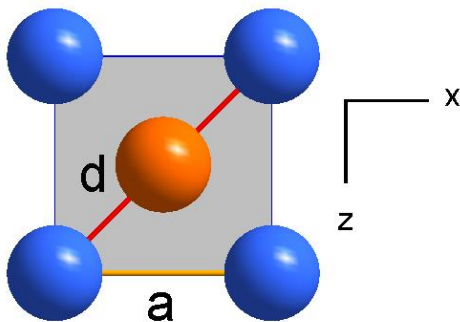


Abbildung 29: Die Seitenfläche der ABC Stapelfolge

Um den maximalen Radius in beiden Fällen zu berechnen, wird die Länge der Kante bzw. Diagonalen durch die Anzahl der daran entlang verlaufenden Radien geteilt. Es ist also zu untersuchen welcher maximale Radius in diesen beiden Fällen der kleinere ist um Überlappungen zu vermeiden.

1. Radius der Kugeln entlang der Elementarzellenkante

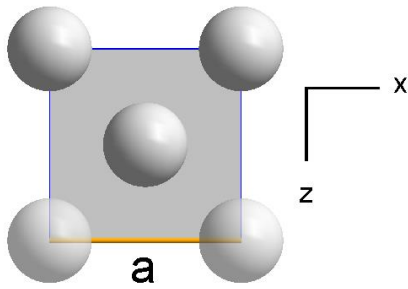


Abbildung 30: Die Elementarzelle der ABC Packung mit gelb dargestellter Elementarzellenkante

Die Elementarzellenkante, die in Abb. 30 gelb markiert ist, verbindet die Mittelpunkte zweier Kugeln, die in den Ecken der Zelle sitzen. Aufgrund der Tatsache, dass zwei Radien entlang der Kante verlaufen, ergibt sich für den maximalen Radius $a/2$.

$$r_1 = \frac{a}{2}$$

2. Radius der Kugeln entlang der Flächendiagonalen

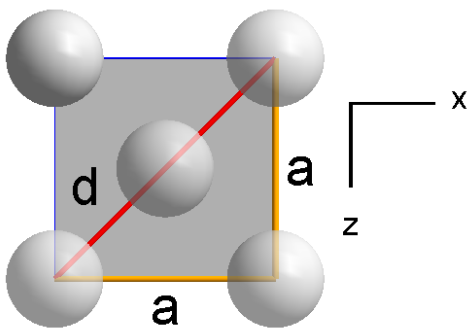


Abbildung 31: Die Elementarzelle mit hervorgehobener Flächendiagonalen

Die Länge der in Abb. 31 rot markierter Flächendiagonalen d lässt sich mithilfe des Satzes von Pythagoras bestimmen, da alle Winkel im Quadrat rechteckig und die Seiten gleich lang sind.

$$d = \sqrt{a^2 + a^2}$$

$$d = \sqrt{2 a^2}$$

$$d = \sqrt{2} \cdot a$$

Die Länge der Diagonalen entspricht vier Radien, da diese durch sie hindurch gehen. Somit muss die Länge durch vier geteilt werden.

$$r_2 = \frac{\sqrt{2} \cdot a}{4}$$

Da $r_2 < r_1$ wird die Berechnung der Packungsdichte mit r_2 durchgeführt.

$V_{Atom} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_2^3$, $V_{Elementarzelle} = a^3$, $N = 4$ eingesetzt in Gleichung 1, ergibt:

$$P = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_2^3}{a^3}$$

Mit $r_2 = \frac{\sqrt{2} \cdot a}{4}$ folgt:

$$P = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{\sqrt{2} \cdot a}{4}\right)^3}{a^3}$$

$$P = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \frac{2 \cdot \sqrt{2} \cdot a^3}{4 \cdot 4 \cdot 4}}{a^3}$$

$$P = \frac{\frac{1}{3} \cdot \pi \cdot \frac{1 \cdot \sqrt{2} \cdot a^3}{2}}{a^3}$$

$$P = \frac{1 \cdot \pi \cdot \sqrt{2}}{3 \cdot 2}$$

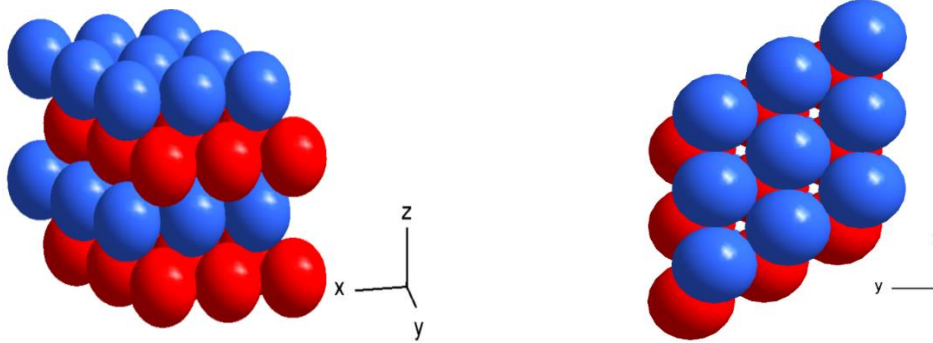
$$P = \frac{\pi \cdot \sqrt{2}}{6}$$

$$P = 0,74048 \dots$$

Die Packungsdichte der dichtesten Kugelpackung ist somit 74,048...%. Weil die Elementarzelle kubisch ist und sechs Atome mittig in den Seitenflächen der Elementarzelle liegen, wird diese Kugelanordnung auch die kubisch flächenzentrierte Packung genannt.

4.1.2 Die AB-Schichtung

Untersucht wird nun, ob die AB-Schichtung ebenfalls 74,048...% für die Packungsdichte ergibt. In Abbildung 32 (a) ist gut zu erkennen, dass die Schichten versetzt aufeinander liegen und dass die Mulden gefüllt sind, weil die Schichten zur x-Achse hin unterschiedlich weit herausragen obwohl sie gleich lang sind.

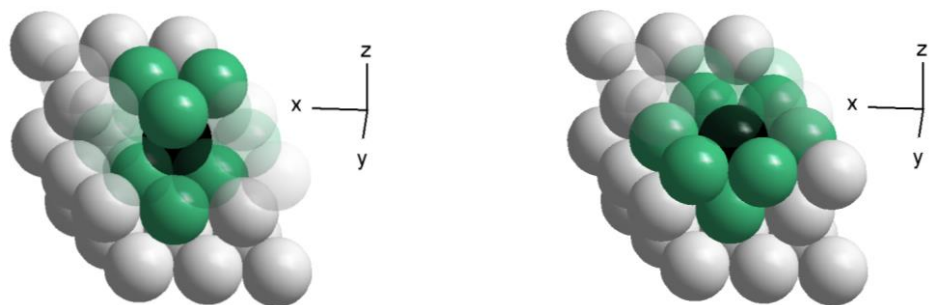


(a) Die AB Schichtung seitlich

(b) Die AB Schichtung von oben

Abbildung 32: Die AB Schichtung aus zwei unterschiedlichen Perspektiven

In Abbildung 32 (b) ist die Schichtung von oben zu sehen, da sich der hexagonale Aufbau in dieser Perspektive leichter erkennen lässt. Die Koordinationszahl ist wie schon bei der kubisch dichtesten Packung ebenfalls zwölf. Drei von jeweils oben und unten und sechs koordinierende Atome in der Ebene.



(a) Die AB Schichtung seitlich

(b) Die AB Schichtung von oben

Abbildung 33: Die koordinierenden Atome

Die drei darüber und darunter liegenden Kugeln formen wieder Dreiecke, aber im Gegensatz zu der ABC Stapelfolge zeigen die Dreiecke in die gleiche Richtung. Mit anderen Worten: Diese Kugelanordnungen sind identisch bzw. deckungsgleich. Das Koordinationspolyeder der AB Stapelfolge ist ein Antikuboktaeder (s. Abb. 34) und ist damit nicht identisch mit der kubisch dichtesten Packung.

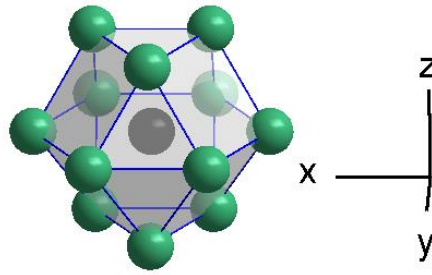


Abbildung 34: Das Koordinationspolyeder der AB Schichtung

Die Elementarzelle unterscheidet sich ebenfalls von der ABC-Stapelfolge, denn diese ist ein regelmäßiges Prisma (s. Abbildung 35).

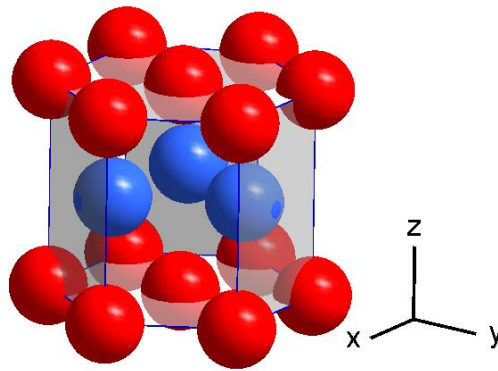


Abbildung 35: Die Elementarzelle der AB Stapelfolge

Für die Berechnung der Packungsdichte wird genauso vorgegangen wie vorher auch.

a) Bestimmung der Anzahl der Atome pro Elementarzelle.

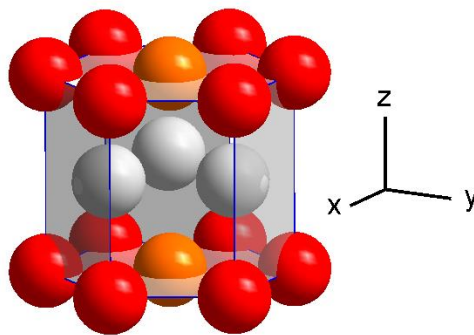


Abbildung 36: Abbildung zur Bestimmung der Atome in einer Elementarzelle

In Abb. 36 ist zu erkennen, dass sich in jeder Elementarzelle zwölf rote Kugeln zu einem Sechstel, zwei orangefarbene Kugeln zur Hälfte und drei graue, ganze Atome befinden. Für N ergibt sich:

$$N = 12 \cdot \frac{1}{6} + 2 \cdot \frac{1}{2} + 3 = 4$$

b) Das Volumen der Elementarzelle

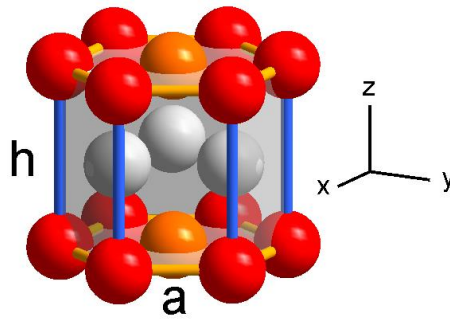


Abbildung 37: Skizze zur Bestimmung des Volumens der Elementarzelle

Bei der Elementarzelle handelt es sich um ein regelmäßiges Prisma mit der Seitenlänge a und der Höhe h (s. Abb. 37). Das Volumen lässt sich über die Multiplikation der Grundfläche mit der Höhe bestimmen. Die Grundfläche entspricht, da es sich um ein regelmäßiges Sechseck handelt, sechs gleichseitigen Dreiecken. Mit $A = \frac{a \cdot h_a}{2}$ lässt sich der Flächeninhalt eines Dreiecks bestimmen, wobei a die Grundseite und h_a die Höhe zu der Grundseite beschreibt. Die Höhe lässt sich wieder mit dem Pythagoras bestimmen.

$$h_a = \sqrt{a^2 - \left(\frac{a}{2}\right)^2}$$

$$h_a = \sqrt{a^2 - \frac{a^2}{4}}$$

$$h_a = \sqrt{\frac{3}{4} \cdot a^2}$$

$$h_a = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a$$

Für den Flächeninhalt eines Dreiecks ergibt sich:

$$A = \frac{a \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a}{2}$$

$$A = a \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot a$$

$$A = a^2 \cdot \frac{\sqrt{3}}{4}$$

Für die Gesamtfläche folgt:

$$A_{\text{Gesamt}} = 6 \cdot A$$

$$A_{\text{Gesamt}} = 6 \cdot a^2 \cdot \frac{\sqrt{3}}{4}$$

$$A_{\text{Gesamt}} = 3 \cdot a^2 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}$$

Mit der idealen Höhe der Elementarzelle, die $h = 1,633 \cdot a$ entspricht und auf die in Kapitel 5 eingegangen wird, ergibt sich:

$$V_{\text{Elementarzelle}} = A_{\text{Gesamt}} \cdot h$$

$$V_{\text{Elementarzelle}} = a^3 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot 3 \cdot 1,633$$

c) Das Volumen eines Atoms

Auch hier muss zunächst betrachtet werden wo sich die Kugeln in der Elementarzelle berühren. Dazu wird der Blick auf die Position der Kugeln gerichtet. Bis auf drei Kugeln befinden sich alle in den sechseckigen Grundflächen, die sich wiederum in Dreiecke zerlegen lassen. Beim Stapeln eines Atoms in die entstehende Mulde von drei anderen Atomen, entsteht ein gleichmäßiges Tetraeder mit der Seitenlänge a (s. Abb. 38). Das ist der kleinste Baustein in der Elementarzelle. Die möglichen Kugelkontakte finden in diesem Tetraeder statt. Die Kugeln können sich nur entlang der Tetraederseite überschneiden, die durch zwei Mittelpunkte der Kugeln verläuft.

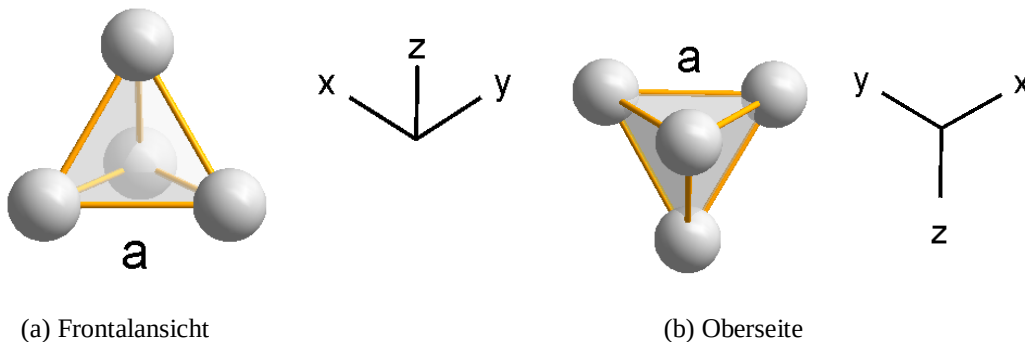


Abbildung 38: Das Tetraeder

Für den Radius ergibt sich:

$$r = \frac{a}{2}$$

Eingesetzt in Gleichung 1 folgt:

$$P = \frac{6 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{a}{2}\right)^3}{a^3 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot 3 \cdot 1,633}$$

$$P = \frac{6 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \frac{a^3}{8}}{a^3 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot 3 \cdot 1,633}$$

$$P = \frac{6 \cdot \frac{1}{3} \cdot \pi \cdot \frac{1}{2}}{\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot 3 \cdot 1,633}$$

$$P = \frac{\pi}{\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot 3 \cdot 1,633}$$

$$P = 0,74048 \dots$$

Weil die Packungsdichte der AB-Schichtung identisch mit der kubisch dichtesten Packung ist, und es keine weiteren Möglichkeiten gibt die hexagonalen Schichten anders zu stapeln, sind das die dichtesten Kugelpackungen. Und weil diese Struktur eine hexagonale Elementarzelle besitzt, wird diese auch die hexagonal dichteste Packung genannt.

Die zwei dichtesten Kugelpackungen sind demnach die hexagonal dichteste Packung, die oftmals mit hcp abgekürzt wird, was für hexagonal closest packed steht ^[25], und die kubisch dichteste Packung, die mit ccp für cubic closed package oder fcc für face centered cubic abgekürzt wird ^[26]. Beide haben eine Dichte von 74,047 % und eine Koordinationszahl von zwölf (vgl. ^[27]).

4.2 Weitere Kugelpackungen

Neben den dichtesten Kugelpackung sind zwei weitere Packungen für die Chemie von Relevanz. Das ist zum einen die kubisch primitive Packung und die kubisch innenzentrierte Packung.

4.2.1 Die kubisch primitive Packung

Die kubisch primitive Struktur ist die einfachste kubische Packung, bei der die quadratischen Schichten aufeinander gestapelt werden (s. Abb. 39). Die Koordinationszahl ist sechs und das Koordinationspolyeder ist eine quadratische Dipyramide (s. Abb. 40). Diese Struktur wurde in Kapitel 3 bereits dargestellt als Quadratform A.

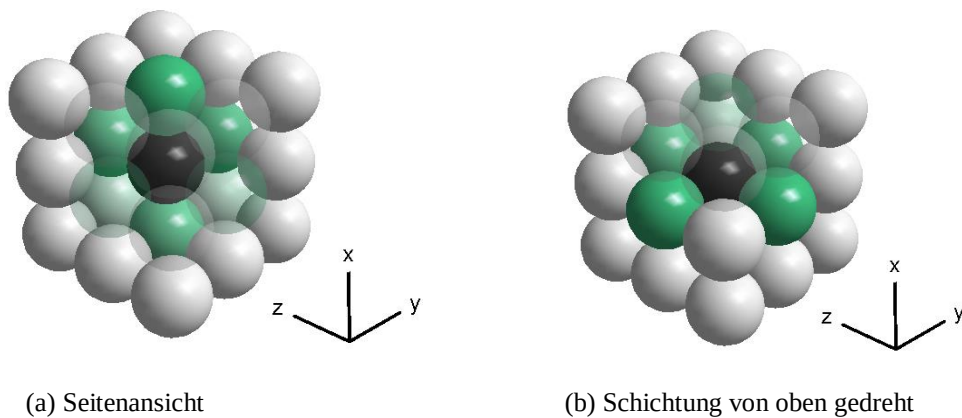


Abbildung 39: Die koordinierenden Atome

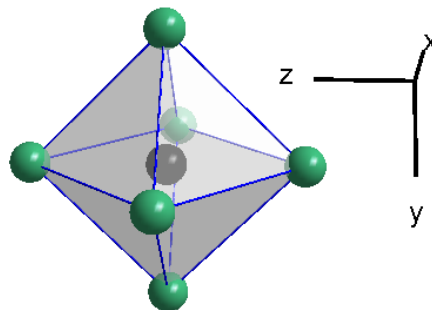


Abbildung 40: Das Koordinationspolyeder der kubisch primitiven Packung

a) Anzahl der Atome pro Elementarzelle

Die Elementarzelle ist ein Würfel, dessen Ecken mit Atomen besetzt sind ^[28] (vgl. Abbildung 41). Jede Elementarzelle fasst acht Achtel eines Atoms ein, somit ist $N = 8 \cdot \frac{1}{8} = 1$.

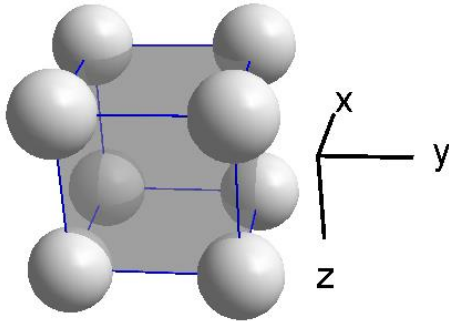


Abbildung 41: Die Elementarzelle der kubisch primitiven Packung

b) Das Volumen der Elementarzelle ist a^3 .

c) Das Volumen eines Atoms

In der Abbildung ist auch zu erkennen, dass die Kugelkontakte nur entlang der Kante vorkommen können. Die Packungsdichte ergibt sich wieder aus der Gleichung (1). Mit $r = \frac{a}{2}$, $N = 1$, folgt:

$$P = \frac{1 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{a}{2}\right)^3}{a^3}$$

$$P = \frac{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \frac{a^3}{2 \cdot 2 \cdot 2}}{a^3}$$

$$P = \frac{\frac{1}{3} \cdot \pi \cdot \frac{a^3}{2}}{a^3}$$

$$P = \frac{\pi}{3 \cdot 2}$$

$$P = 0,523598 \dots \text{ (vgl. } ^{[25]})$$

Die Packungsdichte beträgt 52,35...% und ist somit deutlich geringer als die der hcp oder ccp. Im Englischen wird diese Packung simple cubic genannt ^[26].

4.2.2 Die kubisch innenzentrierte Packung

Die kubisch innenzentrierte, auch kubisch raumzentrierte Packung genannt, unterscheidet sich von der kubisch primitiven Packung dadurch, dass in der Mitte der Elementarzelle noch ein Atom sitzt. Sie hat einen kubischen ABAB Aufbau, da jede zweite Schicht identisch ist und die darüberliegende Schicht versetzt auf der vorherigen sitzt (s. Abb. 42). Die Koordinationszahl ist acht, da jedes Atom von acht koordinierenden Atomen umgeben ist (s. Abb. 43). Das entstehende Koordinationspolyeder ist dabei ein Würfel und gleichzeitig die Elementarzelle (vgl. Abb. 44).

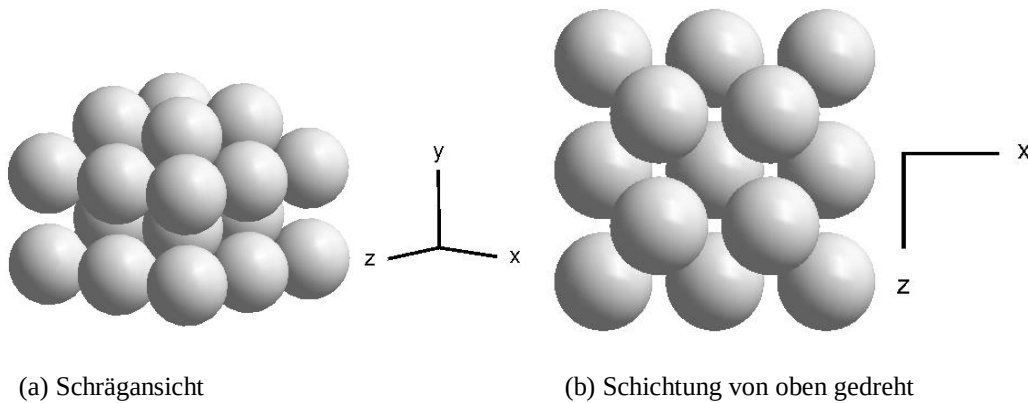


Abbildung 42: Die kubisch innenzentrierte Packung

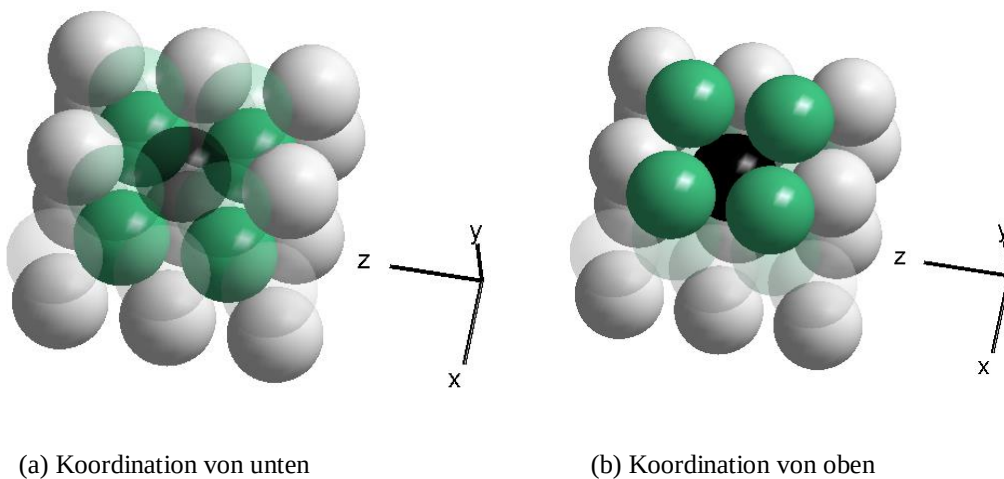


Abbildung 43: Die koordinierenden Atome in der Packung

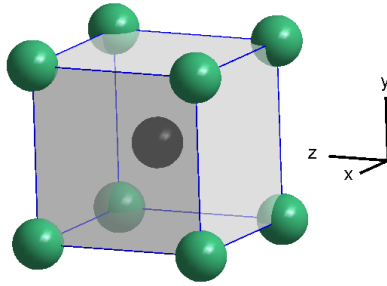


Abbildung 44: Die Elementarzelle der kubisch innenzentrierten Packung

Zur Berechnung der Packungsdichte werden wieder zunächst die Kugelkontakte in der Elementarzelle betrachtet. Dabei fällt bei der Seitenansicht auf, dass sich nur die schwarze Kugel mit den grünen Kugeln berührt, nicht jedoch die grünen untereinander (s. Abb. 45).

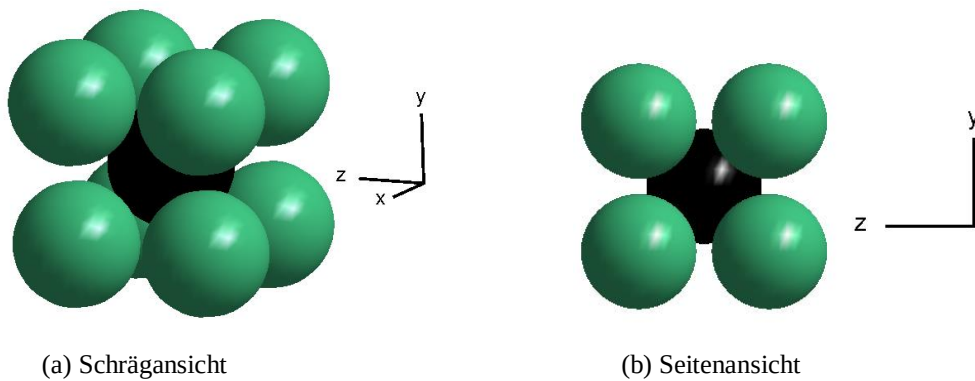


Abbildung 45: Die koordinierenden Atome

Die Kugelkontakte verlaufen demnach entlang der Raumdiagonalen, deren Länge zunächst einmal berechnet werden muss (s. Abb. 46).

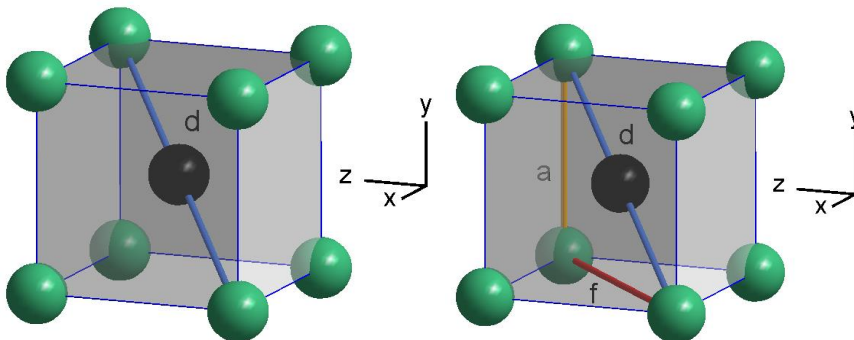


Abbildung 46: Skizzen zur Berechnung der Raumdiagonalen

Die Länge der Raumdiagonalen, in Abb. 46 blau dargestellt, errechnet sich mithilfe des Satzes von Pythagoras aus der Kantenlänge und der rot dargestellten

Flächendiagonalen f des Würfels. Die Flächendiagonale lässt sich ebenfalls mit dem Pythagoras bestimmen, da die Kantenlänge immer gleich bleibt.

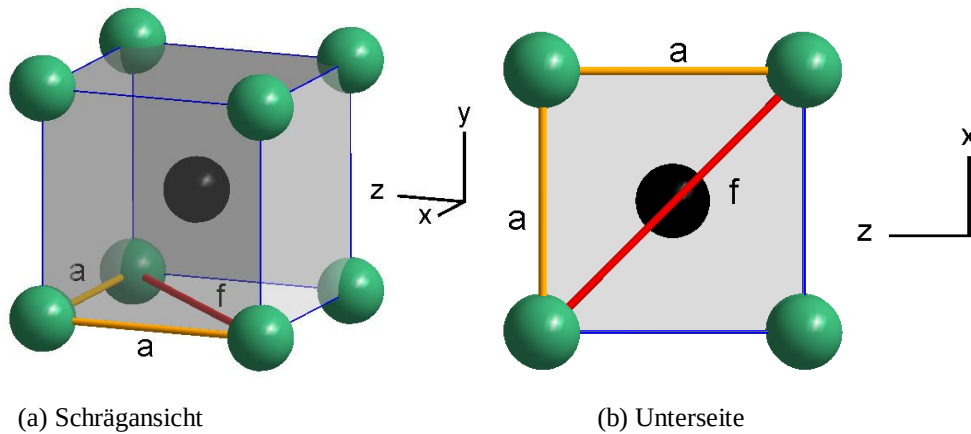


Abbildung 47: Skizze zur Berechnung der Flächendiagonalen

Durch den Satz des Pythagoras lässt sich wieder die Flächendiagonale errechnen:

$$f = \sqrt{a^2 + a^2}$$

$$f = \sqrt{2} \cdot a$$

Nun lässt sich die Länge der Raumdiagonalen bestimmen.

$$d = \sqrt{a^2 + (\sqrt{2} \cdot a)^2}$$

$$d = \sqrt{a^2 + 2 \cdot a^2}$$

$$d = \sqrt{3 \cdot a^2} = \sqrt{3} \cdot a$$

Diese entspricht der Länge von vier Radien, da die Raumdiagonale durch vier Radien verläuft.

$$r = \frac{\sqrt{3} \cdot a}{4}$$

Mit $N = 2$, $r = \frac{\sqrt{3} \cdot a}{4}$ lässt sich die Packungsdichte bestimmen:

$$P = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{\sqrt{3} \cdot a}{4}\right)^3}{a^3}$$

$$P = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \frac{3 \cdot \sqrt{3} a^3}{4 \cdot 4 \cdot 4}}{a^3}$$

$$P = \frac{\pi \cdot \frac{\sqrt{3} \cdot a^3}{2 \cdot 4}}{a^3}$$

$$P = \frac{\sqrt{3} \cdot \pi}{4 \cdot 2}$$

$$P = 0,6801 \dots (\text{vgl. } [27])$$

Wie erwartet ist die Packungsdichte der kubisch innenzentrierten Packung größer als die der primitiven Packung aber kleiner als bei den dichtesten Kugelpackungen. Dieser Strukturtyp wird im Englischen mit bcc für body-centered cubic abgekürzt [26].

5. Oktaeder- und Tetraederlücken

Zum Verständnis zahlreicher Strukturen sind die Oktaeder- und Tetraederlücken von Bedeutung. Denn bei einer großen Anzahl von Verbindungen, bildet eine Atomsorte A die dichteste Kugelpackung aus und die Atomsorte B, deren Atome deutlich kleiner sind, lagern sich in den Lücken der Atomsorte A ein ^[29]. Daher wird auf deren Größe und Auftreten eingegangen.

5.1 Tetraederlücken

Eine Tetraederlücke entsteht beim Legen eines Atoms in die entstehende Mulde von drei anderen. Bei den ersten zwei Schichten der dichtesten Kugelpackungen wurde nur die Hälfte der Mulden durch die nächste Schicht gefüllt. In Abb. 48 ist die Hälfte der Mulden der ersten Schicht schwarz und die andere Hälfte gelb dargestellt. In Abb. 49 werden die gelben Mulden durch die Schicht B überdeckt, welche mit roten Kugeln dargestellt wird.

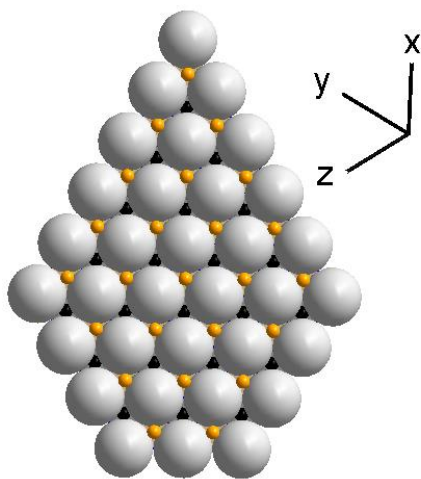


Abbildung 48: Schicht A mit gelben und schwarzen Mulden

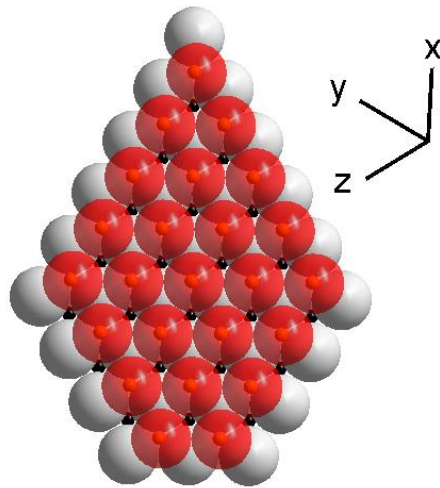


Abbildung 49: Die Schicht B überdeckt die gelben Mulden

Die Tetraederlücke ist somit ein Freiraum, der von vier Atomen begrenzt ist und durch das Verbinden der begrenzenden Atome einen Tetraeder bildet ^[30]. Ein

Tetraeder ist eine dreieckige gleichseitige Pyramide. Die Tetraederlücke wird in Abbildung 50 mit einer schwarzen Kugel gefüllt.

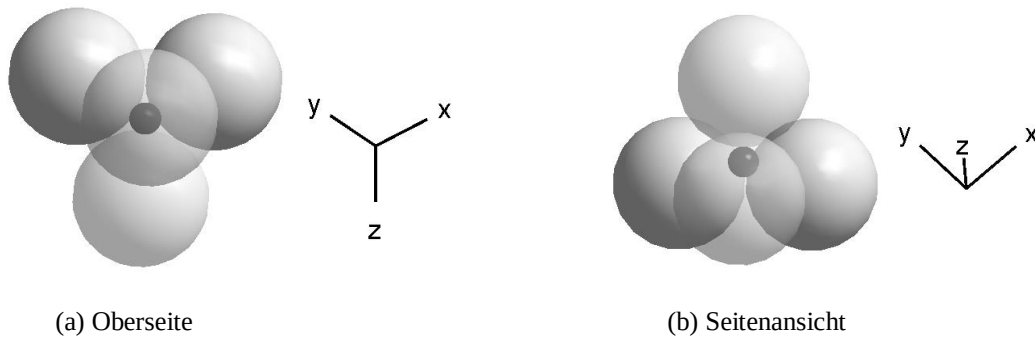


Abbildung 50: Die schwarz markierte Tetraederlücke

Zur Bestimmung der Größe der Tetraederlücke in Abhängigkeit vom Radius der Kugeln muss das Tetraeder zunächst halbiert werden, indem eine Ebene durch zwei Eckpunkte und zwei Seiten gezogen wird. In der Schnittebene sind zwei Kugeln und die schwarze Kugel, die die Tetraederlücke füllt, zu sehen. Zur Berechnung werden einige Begriffe eingeführt.

r_L – Radius der Tetraederlücke

r_A – Radius des Atoms

h_T – Höhe des Tetraeders

a – Seitenlänge des Tetraeders

l – Abstand vom Mittelpunkt des Atoms zum Mittelpunkt der Tetraederlücke

Da die Tetraederseite aus der Verbindung zweier Kugelmittelpunkte entsteht, ist diese doppelt so lang wie der Radius dieser Kugeln.

$$r_k = \frac{a}{2}$$

Die Höhe des Tetraeders lässt sich mit der folgenden Gleichung errechnen:

$$h_T = \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot a$$

An dieser Stelle erklärt sich die ideale Höhe der AB Schichtung. Denn die Höhe der Elementarzelle besteht aus zwei Tetraedern, die spiegelverkehrt aufeinander

liegen (s. Abb. 51). Die oberen roten Kugeln ergeben mit der blauen Kugel ein Tetraeder genauso wie die unteren.

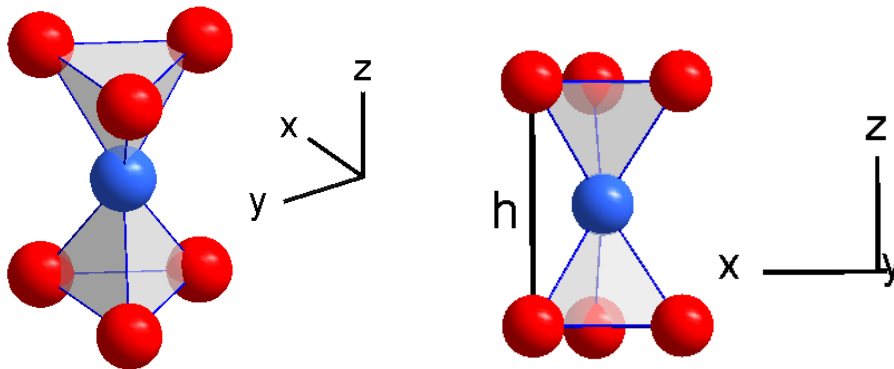


Abbildung 51: Ein Ausschnitt der AB Schichtung

$$h = 2 \cdot h_T$$

$$h = 2 \cdot \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot a$$

$$h = 1,633 \cdot a$$

Zurück zum ursprünglichen Thema: der Größe der Tetraederlücke. Der Mittelpunkt der Tetraederlücke ist gleichzeitig der Schwerpunkt, der die Höhe im Verhältnis 1:3 teilt. Für den Abstand vom Mittelpunkt einer Kugel zum Mittelpunkt der Tetraederlücke ergibt sich:

$$l = \frac{3}{4} \cdot h$$

Wird von diesem Term der Radius der Kugeln abgezogen, folgt daraus der Radius der Tetraederlücke.

$$r_L = l - r_K$$

Werden die einzelnen Werte eingesetzt ergibt sich:

$$r_L = \frac{3}{4} \cdot \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot a - \frac{a}{2}$$

$$r_L = 0,61237 \cdot a - 0,5 \cdot a$$

$$r_L = 0,1123 \cdot a$$

Mit $a = 2 \cdot r_k$ folgt:

$$r_L = 0,1123 \cdot 2 \cdot r_K$$

$$r_L = 0,225 \cdot r_K \text{ (vgl. }^{[30]} \text{ }^{[31]})}$$

Aus der Größe des Radius lässt sich noch nicht viel schließen. Erst durch den Vergleich mit dem Atom erschließt sich das Größenverhältnis.

$$G = \frac{V_L}{V_K} \text{ (Gl. 3)}$$

G – Größenverhältnis

V_K – Volumen des Atoms

V_L – Volumen der Tetraederlücke

$$G = \frac{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (r_L)^3}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (r_K)^3}$$

$$G = \frac{(r_L)^3}{(r_K)^3}$$

$$G = \frac{(0,225 \cdot r_K)^3}{r_K^3}$$

$$G = \frac{0,01139 \cdot r_K^3}{r_K^3} = 0,01139$$

Die tetraedrischen Lücken sind ungefähr ein Hundertstel so groß wie die Atome.

5.2 Oktaederlücken

Die Oktaederlücke entsteht beim Aufeinanderschichten von vier Schichten der kubisch dichtesten Packung. Die Schicht C überdeckt in diesem Fall die schwarzen Mulden der Schicht A von oben und unten. Anders als die Tetraederlücke wird diese von sechs Atomen begrenzt ^[29] (s. Abb. 54).

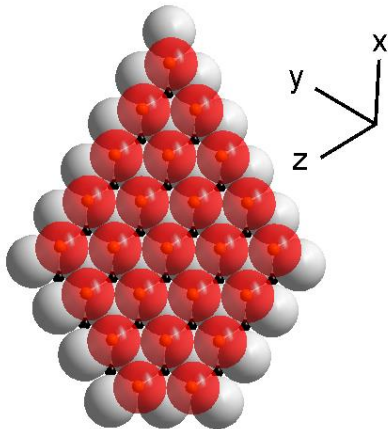


Abbildung 52: Frei liegende schwarze Mulden

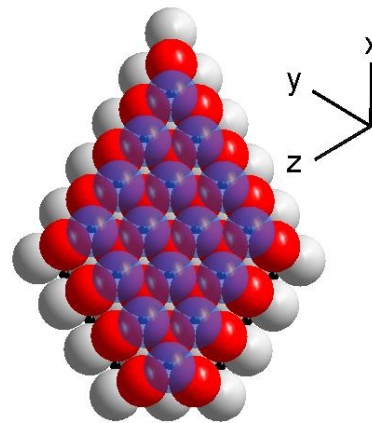


Abbildung 53: Schicht C überdeckt die schwarzen Mulden

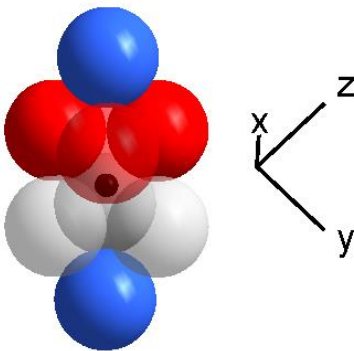


Abbildung 55: Die schwarz markierte Oktaederlücke

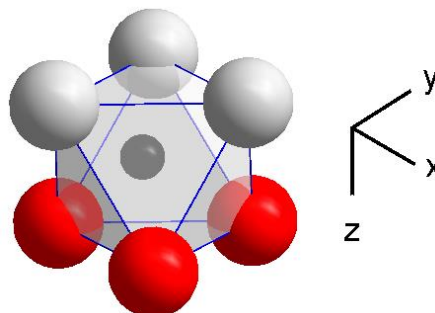


Abbildung 54: Das Oktaeder um der Oktaederlücke

Die sechs begrenzenden Atome, in den Abbildung 55 und 54 als drei rote und drei weiße Kugeln dargestellt, ergeben ein Oktaeder und sind namensgebend. Zur Bestimmung der Größe der Oktaederlücke wird diese wie vorher auch halbiert. Dabei wird eine Ebene schräg durch die zwei mittleren Schichten geschoben, sodass die Atome mit der Oktaederlücke halbiert werden.

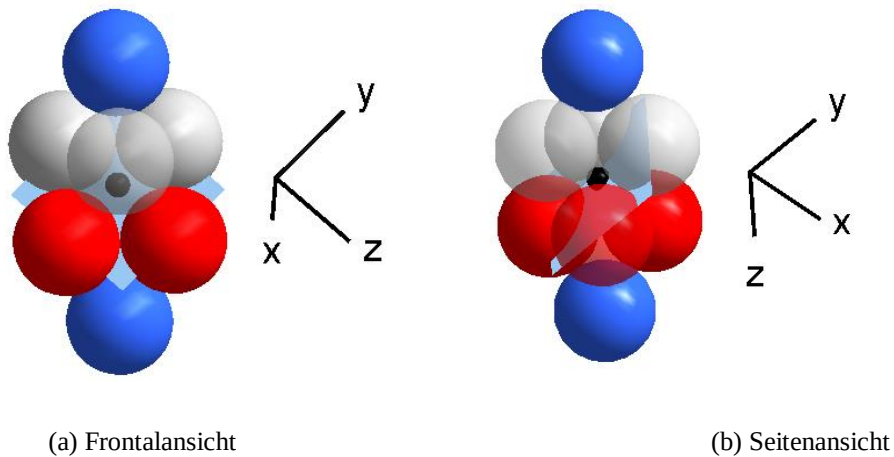


Abbildung 56: Das Oktaeder mit der blauen Ebene durch die Oktaederlücke

Die folgende Abbildung zeigt die Schnittebene mit allen Elementen, die von ihr halbiert werden.

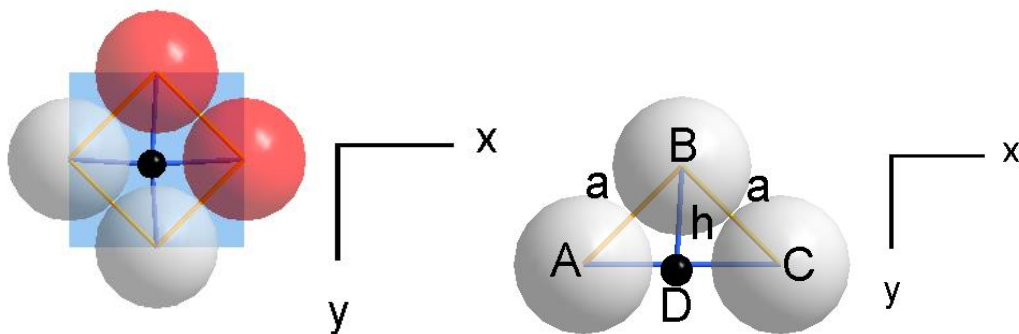


Abbildung 58: Die Schnittebene

Abbildung 57: Skizze zur Berechnung der Oktaederlücke

Zum Berechnen der Oktaedergröße werden an dieser Stelle einige Bezeichnungen eingeführt:

r_L – Radius der Oktaederlücke

r_K – Radius der Kugel

h – Höhe des gleichseitigen Dreiecks (in Abbildung 57 blau dargestellt)

a – Seitenlänge des Dreiecks

A – Mittelpunkt der linken Kugel

B – Mittelpunkt der oberen Kugel

C – Mittelpunkt der rechten Kugel

D – Mittelpunkt der Oktaederlücke

Die Seite a entspricht der doppelten Länge von r_K .

$$a = 2 \cdot r_K$$

Die Strecke h ist vom Punkt D zu den anderen drei Punkten gleich lang, da die Verbindung der Kugeln in der Schnittebene ein Quadrat bildet.

Die Höhe h lässt sich mit dem Satz von Pythagoras bestimmen:

$$a = \sqrt{h^2 + h^2}$$

$$a = \sqrt{2 h^2}$$

$$a = \sqrt{2} h$$

$$\frac{a}{\sqrt{2}} = h$$

Die Strecke h setzt sich aus $r_K + r_L$ zusammen und durch Umformungen ergibt sich:

$$r_L = h - r_K$$

Durch Einsetzen der Werte folgt:

$$r_L = \frac{a}{\sqrt{2}} - r_K$$

$$r_L = \frac{2 r_K}{\sqrt{2}} - r_K$$

$$r_L = 0,414 \cdot r_K \text{ (vgl. [29] [32])}$$

Anhand des Radius wird ersichtlich, dass die Oktaederlücke deutlich größer als die Tetraederlücke ist.

Das Größenverhältnis ist demnach:

$$G = \frac{V_L}{V_K}$$

G – Größenverhältnis

V_K – Volumen der Kugel

V_L – Volumen der Oktaederlücke

$$G = \frac{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (r_L)^3}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (r_K)^3}$$

$$G = \frac{(r_L)^3}{(r_K)^3}$$

$$G = \frac{(0,414 \cdot r_K)^3}{r_K^3}$$

$$G = \frac{0,071 \cdot r_K^3}{r_K^3} = 0,071$$

Aus dem Größenverhältnis lässt sich schließen, dass die Oktaederlücke ungefähr 7% der Größe eines Atoms hat.

6. Bekannte Vertreter der Strukturtypen

Der Großteil der Metalle kristallisiert entweder in der hexagonal dichtesten Packung, kubisch dichtesten Packung oder kubisch innenzentrierten Packung. Einige Metalle haben unter unterschiedlichen Druck- und Temperaturbereichen verschiedene Strukturen. Jede einzelne Struktur wird dann Modifikation genannt ^[29]. Das Erscheinen eines Stoffes in unterschiedlichen festen Zustandsformen wird als Polymorphie bezeichnet ^[33]. Unter Normbedingungen sind folgende Strukturtypen von Metallen bekannt:

Neben Barium und Radium aus der Gruppe der Erdalkalimetalle kristallisiert auch Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, Eisen, Europium aus der Gruppe der Lanthanoide und alle Alkalimetalle bis auf Francium in der kubisch innenzentrierten Kugelpackung ^[29].

Sowohl Beryllium und Magnesium aus der Gruppe der Erdalkalimetalle als auch Scandium, Yttrium, Titan, Zirkonium, Hafnium, Technetium, Rhenium, Kobalt, Osmium, Ruthenium und Thallium kristallisieren in der hexagonal dichtesten Packung. Aber auch Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium und Lutetium aus der Gruppe der Lanthanoide. Zink und Cadmium weisen eine verzerrte hexagonal dichteste Kugelpackung auf ^[29].

In der kubisch dichtesten Packung kristallisieren unter Normbedingungen die Elemente Calcium, Aluminium, Strontium, Iridium, Rhodium und Blei. Aber auch Platin, Palladium, Nickel, Kupfer, Silber, Gold, Cer, Thorium und Ytterbium. Indium und Quecksilber besitzen eine verzerrte kubisch dichteste Packung ^[29].

Es ist bislang nur das α -Polonium bekannt, das sich in der kubisch primitiven Struktur bei 298 Kelvin ausbildet ^[34].

7. Phasenumwandlung

Als Phasenumwandlung wird ein Prozess bezeichnet bei dem sich eine Eigenschaft des Stoffes wie z.B. das Volumen, Farbe oder Magnetismus sprunghaft ändert. Dazu wird der Stoff einem bestimmten Temperatur- oder Druckbereich ausgesetzt. In der Regel ist eine Phasenumwandlung mit einer Strukturänderung verbunden. Phasenumwandlungen im festen Zustand beschreiben den Wechsel zwischen zwei Modifikationen ^[35]. Bei Phasenumwandlungen im festen Zustand unterscheidet Buerger drei Arten. In der rekonstruktiven Phasenumwandlung werden chemische Bindungen aufgebrochen und neu verknüpft, womit starke Atombewegungen einhergehen. Die displazive Phasenumwandlung beschreibt eine kleine Bewegung der Atome, bei der gegebenenfalls intermolekulare Bindungen wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen gelöst und neu verknüpft werden. Bei der sogenannten Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung ordnen sich unterschiedliche Atome bei gleicher statischer Besetzung der Atomlage aus oder umgekehrt ^[35].

7.1 Warum ändert sich die Struktur?

Um zu verstehen, wann ein Stoff eine Phasenumwandlung eingeht, muss zunächst erläutert werden, wann dieser thermodynamisch stabil ist.

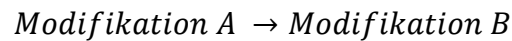
Ein Stoff ist thermodynamisch stabil, wenn für die Umwandlung die freie Reaktionsenthalpie ΔG positiv ist. Anhand der Gleichung 1 lässt sich erkennen, dass die freie Reaktionsenthalpie sich aus der Subtraktion der Umwandlungsenthalpie und Umwandlungsentropie zusammensetzt.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Wenn die Umwandlungsenthalpie geringer ist als $T \cdot \Delta S$, dann folgt daraus eine negative Reaktionsenthalpie. Da der Stoff nicht mehr thermodynamisch stabil ist, weil eine andere Struktur begünstigt wird, erfolgt eine Phasenumwandlung ^[36].

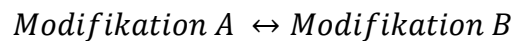
7.2 Arten der Änderungen

Es wird von der monotropen und enantiotropen Phasenumwandlung unterschieden. Eine Phasenumwandlung ist monotrop, wenn die Umwandlung von der Modifikation A zur Modifikation B irreversibel verläuft. Das ist genau dann der Fall, wenn die Modifikation B bei jedem Druck- und Temperaturbereich thermodynamisch stabil ist ^[35].



Modifikationen des Phosphors zum Beispiel zeigen ein monotropes Verhalten. Die Umsetzung vom weißen zum roten und vom roten zum schwarzen Phosphor verläuft unmittelbar, während die Rückreaktion nicht direkt verlaufen kann ^[33].

Eine enantiotrope Phasenumwandlung ist reversibel, d.h. sie lässt sich rückgängig machen. Für die Modifikation B bedeutet es, dass diese nicht bei allen Temperatur- und Druckbereichen stabil ist ^[35].



Die Umwandlung zu α -, γ - und δ - Modifikationen von Eisen und rhombischer und monokliner Schwefel sind Beispiele für eine enantiotrope Umwandlung ^[33].

8. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde aus den Kerninformationen, die Kepler in seiner Broschüre „Strena seu de nive sexangula“ zu dem Aufbau der dichtesten Kugelpackung beschrieben hat, die kubisch und hexagonal dichteste Kugelpackung didaktisch aufgebaut. Der Schwerpunkt befand sich dabei auf dem Miterleben und dem Mitdenken beim Aufbau der bekannten Kugelpackungen, sodass ein einfacher Zugang möglich war. Um die Berechnung der Packungsdichte, der Oktaeder- und Tetraederlücken möglichst einfach und nachvollziehbar zu gestalten, wurde diese anstelle der Vektorenrechnung, da sie nicht jedem Studenten liegt, mit einfachen geometrischen Figuren wie dem gleichseitigen Dreieck oder einem Tetraeder durchgeführt. Dabei wurden die Strukturen genau betrachtet, um im Rahmen einer idealisierten Packung zu bleiben. Des Weiteren wurden die bekannten Vertreter der jeweiligen Kugelpackungen genannt. Außerdem wurde auf die Phasenumwandlung zwischen den Modifikationen eingegangen und diese aus thermodynamischer Sicht erklärt. Somit wurden die relevanten Informationen rund, um das Thema der Kugelpackungen thematisiert.

Weiterführend ließen sich noch die Kristalle thematisieren, die ebenfalls zu regelmäßigen Strukturen neigen. Die Elementarzelle des ionischen Festkörpers Cäsiumchlorid mit der Zusammensetzung MX hat eine kubische Zelle. In der Raummitte befindet sich das Cäsiumion umgeben von acht Chloridionen, die auf den Ecken sitzen ^[37]. In aktuellen Fachzeitschriften wird regelmäßig über feste Phasenumwandlungen in Kristallgittern berichtet, dabei werden viele unterschiedliche Ansätze verfolgt. In der Zeitschrift *Macromolecules* Band 43(9) aus dem Jahr 2010 konnte Giacomelli et al. experimentell beweisen, dass eine Phasenumwandlung vom kubischen zum hexagonalen Gitter bei Systemen mit weicher Materie durch ein elektrisches Feld induziert werden kann ^[38]. Im 31. Band der *Chinese Physical Letters* aus 2014 berichtet Liu Kun et. al., dass der kubische Kupfer(I)-oxid unter Druck zu der metastabilen hexagonalen Phase übergeht. Dieses Forschungsergebnis bietet Anreiz weiterführende Experimente durchzuführen, damit bessere technologische Anwendungen im Bereich der Elektronik und Photovoltaik ermöglicht werden ^[39]. Die Reduktion von Ceriumoxid (CeO_2), eine Verbindung, die für ihre bemerkenswerte

Sauerstoffeinlagerungskapazität bekannt ist, zum kubischen Ce_2O_3 verläuft über geordnete Zwischenphasen. Durch weitere Erwärmung führt das zu einer hexagonalen Ce_2O_3 Struktur^[40]. Das Gebiet der Phasenumwandlung von Kristallen hat ein sehr breites Spektrum und ist zudem auch sehr zukunftsrelevant, wie sich an den drei Beispielen erkennen lässt.

Anmerkung:

Alle Bilder zu den Kugelpackungen wurden mit dem Programm „Diamond – Crystal and Molecular Structure Visualisation“ der Version 4.5.2, das von „Crystal Impact“ entwickelt wurde, selbst erstellt. Dabei wurden die Vorlagen der Gitterstrukturtypen zu den Kugelpackungen genutzt.

So wurde für die Abbildungen der Dreiecksform B, Quadratform B und der kubisch dichtesten Packung die Vorlage von Kupfer (COD ID: 9008468) gewählt. Für die Quadratform A bzw. die kubisch primitive Packung wurde Polonium (COD ID: 1509138) , für die Abbildungen der kubisch innenzentrierten Packung Wolfram (COD ID: 9008558) und für die Abbildungen zu der hexagonal dichtesten Packung die Vorlage von Magnesium (COD ID: 9008506) genutzt. Die Gitterparameter stammen aus der Website crystallography.net, die ihre Datenbank unter anderem aus folgenden Quellen bezieht:

- Merkys, A., Vaitkus, A., Butkus, J., Okulič-Kazarinas, M., Kairys, V. & Gražulis, S. (2016) "COD::CIF::Parser: an error-correcting CIF parser for the Perl language". *Journal of Applied Crystallography* **49**.
- Gražulis, S., Merkys, A., Vaitkus, A. & Okulič-Kazarinas, M. (2015) "Computing stoichiometric molecular composition from crystal structures". *Journal of Applied Crystallography* **48**, 85-91.
- Gražulis, S., Daškevič, A., Merkys, A., Chateigner, D., Lutterotti, L., Quirós, M., Serebryanaya, N. R., Moeck, P., Downs, R. T. & LeBail, A. (2012) "Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration". *Nucleic Acids Research* **40**, D420-D427.
- Gražulis, S., Chateigner, D., Downs, R. T., Yokochi, A. T., Quiros, M., Lutterotti, L., Manakova, E., Butkus, J., Moeck, P. & Le Bail, A. (2009) "Crystallography Open Database – an open-access collection of crystal structures". *J. Appl. Cryst.* **42**, 726-729.
- Downs, R. T. & Hall-Wallace, M. (2003) "The American Mineralogist Crystal Structure Database". *American Mineralogist* **88**, 247-250.
- Wyckoff, R.W.G. (1963) "Crystal Structures". Second Edition. Interscience Publishers, New York, 1, 7-83

Die Abbildungen zu der Dreiecksform A wurden mithilfe folgender Parameter erstellt:

Raumgruppe: P63/mmc (194)-hexagonal

Gitterparameter: $a=b=c= 3,345 \text{ \AA}$

Atomparameter: $x/a=1$, $y/b=1$ und $z/c=1$

Die Atomradien und das Aussehen der Atome wurden verändert, um idealisierte Kugelpackungen darzustellen.

Alle Internetquellen wurden zuletzt am 12.09.2018 um 20:33 Uhr geprüft.

Literaturverzeichnis

- [1] **duden.de.** [Online] <https://www.duden.de/rechtschreibung/Chemie>.
- [2] Riedel, Erwin. *Allgemeine und Anorganische Chemie*. 10. Auflage. Berlin / New York : De Gruyter, 2010, S. 2 .
- [3] M. Binnewies, M. Finze, M. Jäckel, P. Schmidt, H. Willner, G. Rayner-Canham. *Allgemeine und Anorganische Chemie*. 3., vollständig überarbeitete Auflage. Berlin : Springer-Verlag, 2016, S. 16, 17, 30-32.
- [4] Linde, David R. *CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data*. 87. Edition. s.l. : Boca Raton, Fla. u.a. : CRC, Taylor & Francis, 2006. S. 134. Kapitel 4.
- [5] Briehl, Horst. *Chemie der Werkstoffe 3., überarbeitete und erweiterte Auflage*. Wiesbaden : Springer Vieweg, 2014. S. 35 f.
- [6] Riedel, Erwin. *Allgemeine und Anorganische Chemie*. 10. Auflage. Berlin / New York : De Gruyter, 2010. S. 295 f.
- [7] —. *Allgemeine und Anorganische Chemie*. 10. Auflage. Berlin / New York : De Gruyter, 2010. S. 304 f.
- [8] L. Smart, E. Moore. *Einführung in die Festkörperchemie*. Braunschweig/Wiesbaden : Vieweg, 1997, S. 1.
- [9] J.H. Conway, N.J.A. Sloane. *Sphere Packings, Lattice and Groups*. 3. Edition. New York : Springer-Verlag, 1999. S. 1.
- [10] Baumgardt, Carola. *Johannes Kepler: Leben und Briefe*. s.l. : Limes Verlag Wiesbaden, 1953. S. 18.
- [11] W. Gerlach und M. List. *Johannes Kepler: Leben und Werk*. München : R. Piper & Co. Verlag, 1980. S. 14 f.
- [12] —. *Johannes Kepler: Leben und Werk*. München : R. Piper & Co. Verlag, 1980. S. 17 - 19.
- [13] Szpiro, George G. *Die Keplersche Vermutung*. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2011. S. 2.
- [14] W. Gerlach und M. List. *Johannes Kepler: Leben und Werk*. München : R. Piper & Co. Verlag, 1980. S. 22-24.
- [15] —. *Johannes Kepler: Leben und Werk*. München : R. Piper & Co. Verlag, 1980. S. 40.
- [16] Baumgardt, Carola. *Johannes Kepler: Leben und Briefe*. s.l. : Limes Verlag Wiesbaden, 1953. S. 155.
- [17] *An overview of the Kepler conjecture*. Hales, Thomas C. 20.. Mai 2002, S. 3 f.

- [18] Szpiro, George G. *Die Keplersche Vermutung: Wie Mathematiker ein 400 Jahre altes Rätsel lösten*. Berlin Heidelberg : Springer Verlag, 2011. S. 5. ISBN 978-3-642-12740-3.
- [19] —. *Die Keplersche Vermutung: Wie Mathematiker ein 400 Jahre altes Rätsel lösten*. Berlin Heidelberg : Springer Verlag, 2011. S. 5. 978-3-642-12740-3.
- [20] Kepler, J. & Goetz, D. *Vom sechseckigen Schnee: Strena seu de Nive sexangula*. Leipzig : Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, 1987. S. 31.
- [21] —. *Vom sechseckigen Schnee: Strena seu de Nive sexangula*. Leipzig : Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, 1987. S. 30, 57.
- [22] Szpiro, George G. *Die Keplersche Vermutung: Wie Mathematiker ein 400 Jahre altes Rätsel lösten*. Berlin Heidelberg : Springer Verlag, 2011. S. 253 - 256.
- [23] L. Smart, E. Moore. *Einführung in die Festkörperchemie*. Braunschweig/Wiesbaden : Vieweg, 1997, S. 12.
- [24] Müller, Ulrich. *Anorganische Strukturchemie*. s.l. : Vieweg + Teubner, 2008. S. 13 f.
- [25] chem.libretexts.org. [Online]
[https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Physical_Properties_of_Matter/States_of_Matter/Properties_of_Solids/Crystal_Lattice/Closest_Pack_Structure](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Physical_Properties_of_Matter/States_of_Matter/Properties_of_Solids/Crystal_Lattice/Closest_Pack_Structure).
- [26] Chemie.de. [Online]
http://www.chemie.de/lexikon/Kubisches_Kristallsystem.html.
- [27] M. Binnewies, M. Finze, M. Jäckel, P. Schmidt, H. Willner, G. Rayner-Canham. *Allgemeine und Anorganische Chemie*. s.l. : Springer Verlag, 2016. S. 146. ISBN 978-3-662-45066-6.
- [28] L. Smart und E. Moore. *Einführung in die Festkörperchemie*. Braunschweig/Wiesbaden : Vieweg, 1997. S. 5, 20.
- [29] Mortimer, C. & Müller, U. *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*. 9. Auflage. Stuttgart : Thieme Verlag, 2007. S. 183.
- [30] —. *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*. 9. Auflage. Stuttgart : Thieme Verlag, 2007. S. 182.
- [31] cumschmidt.de. [Online]
http://www.cumschmidt.de/s_styp_hdp.htm#thema_tetraeder.
- [32] cumschmidt.de. [Online]
http://www.cumschmidt.de/s_styp_hdp.htm#thema_oktaeder.

- [33] Spektrum. [Online]
<https://www.spektrum.de/lexikon/chemie/polymorphie/7333>.
- [34] L. Smart, E. Moore. *Einführung in die Festkörperchemie*. S. 5 f.
- [35] Müller, Ulrich. *Anorganische Strukturchemie*. 6. , aktualisierte Auflage.
s.l. : Vieweg + Teubner, 2008. S. 54 f.
- [36] —. *Anorganische Strukturchemie*. 6., aktualisierte Auflage. Wiesbaden :
Vieweg + Teubner, 2008, S. 51.
- [37] L. Smart und E. Moore. *Einführung in die Festkörperchemie*.
Braunschweig/Wiesbaden : Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH,
1997. S. 28.
- [38] Fernando C. Giacomelli et. al. Cubic to Hexagonal Phase Transition
Induced by Electric Field. *Macromolecules*. 2010, 43, S. 4261-4266.
- [39] Liu Kun et. al. Pressure-Induced Cubic-to-Hexagonal Phase Transition
in Cu₂O. *Chinese Physics Letters*. 2014, 31, S. 117701-1 , 117701-4.
- [40] Jan Höcker, Jon-Olaf Krisponeit, Thomas Schmidt, Jens Falta und Jan
Ingo Flege. The cubic-to-hexagonal phase transition of cerium oxide
particles: dynamics and structure. *Nanoscale*. 2017, 9, S. 9352, 9357.
- [41] Chemgapedia.de. [Online]
http://www.chemgapedia.de/vsengine/tra/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap_3/trajektorie/periodensys.tra/Vlu/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap_3/vlu/periodensystem.vlu/Page/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap_3/kap3_3.vscml.html.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Außerdem versichere ich, dass ich die allgemeinen Prinzipien wissenschaftlicher Arbeit und Veröffentlichung, wie sie in den Leitlinien guter wissenschaftlicher Praxis der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg festgelegt sind, befolgt habe.

Oldenburg, den

X

Peter Detzel