



UNIVERSITÄT ROSTOCK

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Chemie

Abteilung Anorganische Chemie/Festkörperchemie

Prof. Dr. Martin Köckerling

Vorlesung

Anorganische Chemie III - Festkörperchemie

Wiederholung der letzten Vorlesungsstunde

Einfache Metallstrukturen, Dichtestpackung von "Atomkugeln", N Oktaeder-,
2N Tetraederlücken,

Hexagonal-dichte Packung, Schichtfolge ABAB, hexagonale Elementarzelle,
Magnesium-Typ, 74 % Raumausfüllung

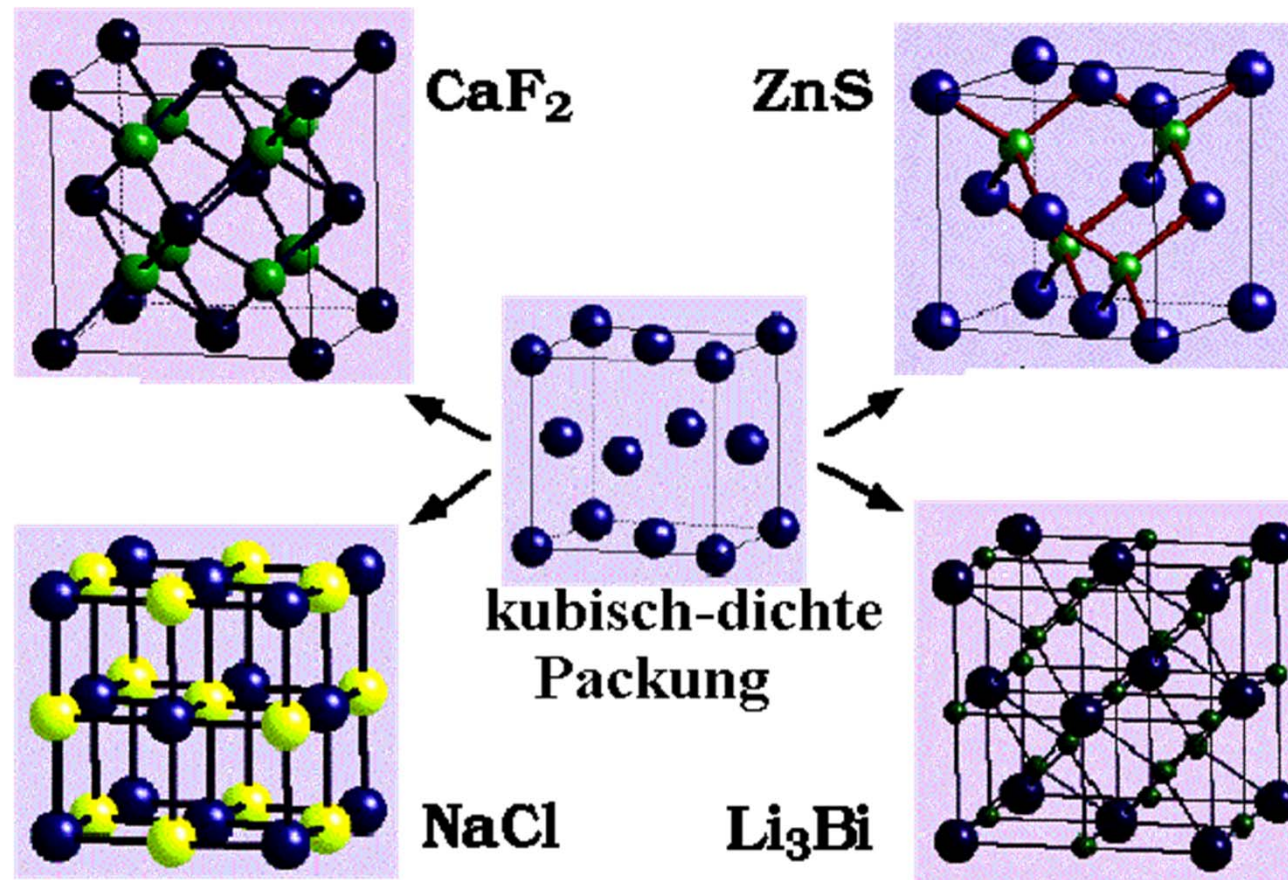
Kubisch-dichte Packung, Schichtfolge ABCABC, kubisch-flächenzentrierte
Elementarzelle, Kupfer-Typ, 74 % Raumausfüllung

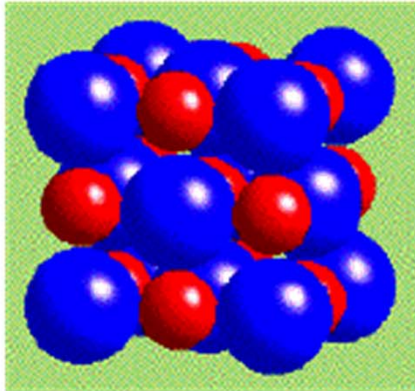
Kubisch-innenzentrierte Packung, Wolfram-Typ, 68 % Raumausfüllung,

Thema heute: Grundlegende Ionenstrukturen

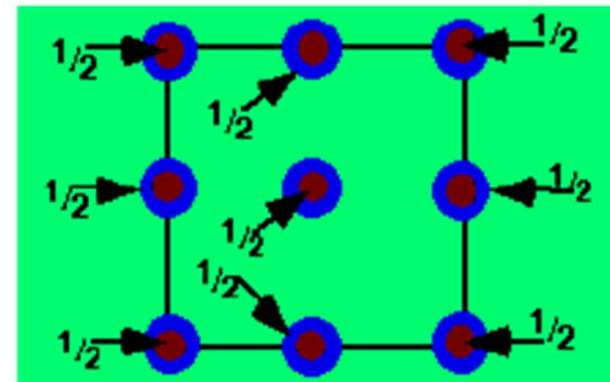
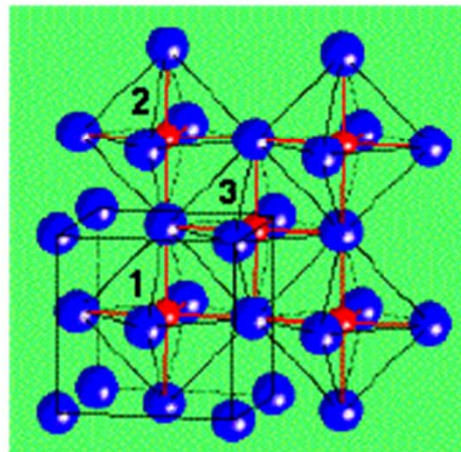
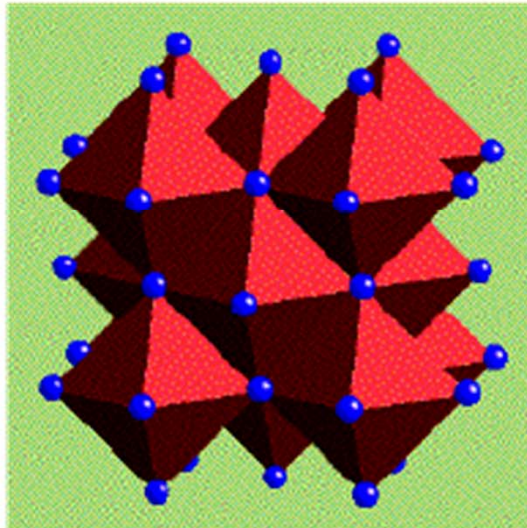
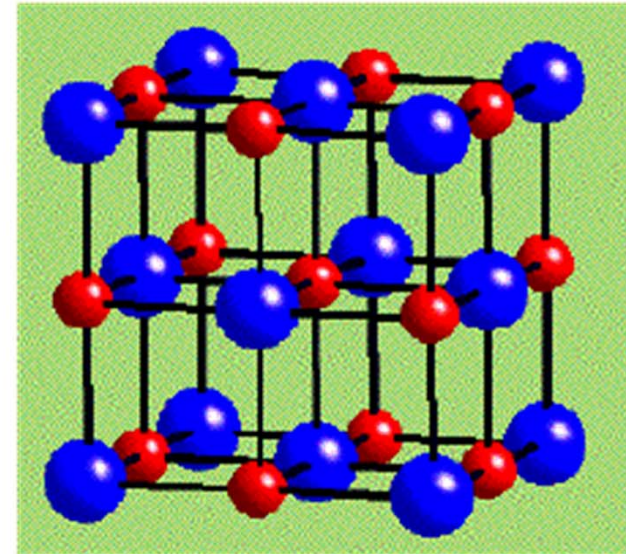


Einfache Ionengitter Strukturen, abgeleitet von einem kubisch-dichten (ccp) Gitter

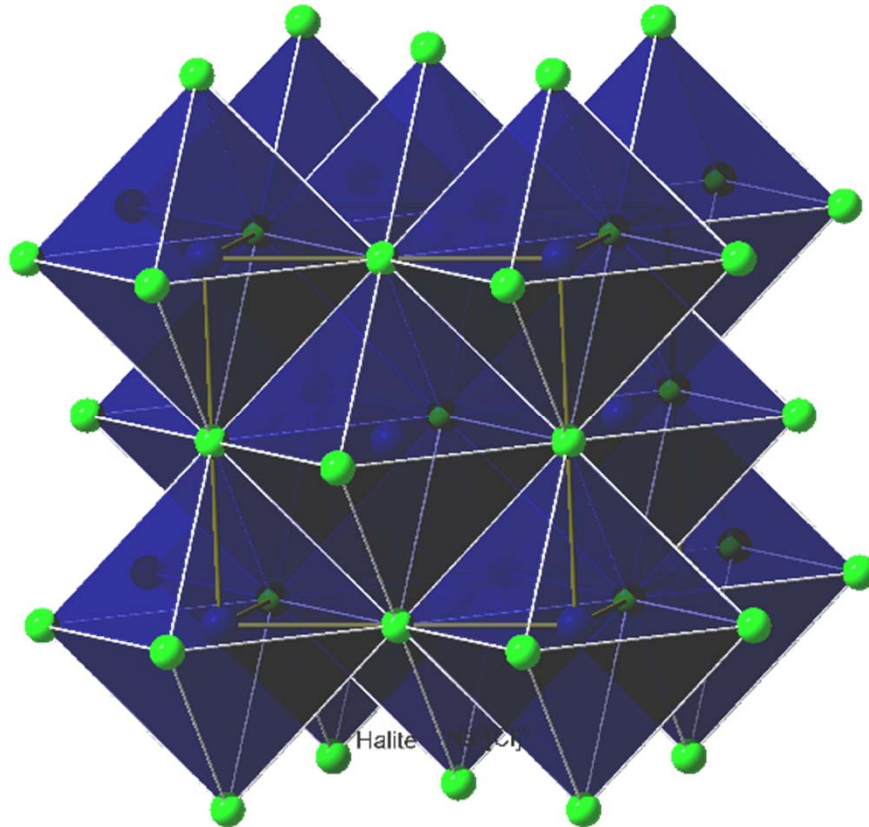




NaCl







Raumgruppe: $Fm \bar{3}m$

$F 4/m \bar{3} 2/m$

Gitterkonstante

$a = 5.6402 \text{ \AA}$



Einteilung / Beschreibung von Strukturen durch

- **Art und Auffüllung der Lücken von Kugelpackungen**
- **Elementarzellen**
- **Koordinationspolyeder: Beschreibung der Koordinationsumgebung eines Ions durch einen Polyeder. Ein Koordinationspolyeder von Anionen liegt um jedes Kation vor (und ebenso umgekehrt). Anionenkristalle können aufgefasst werden als Anordnung verknüpfter Polyeder. Der Kationen-Anionen-Abstand wird als Summe der Ionenradien aufgefasst.**



NaCl (Natriumchlorid, Steinsalz, Kochsalz, engl.: sodium chloride, rock salt, halite:

- 1) kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle, Gitterkonstanten $a_0 = 0,562767 \text{ nm}$,
d.h.: $a_0 = b_0 = c_0 = 0,562767 \text{ nm}$ ($5,62767 \text{ Å}$) und $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$,
4 Ionen Na^+ und Cl^- in der Elementarzelle, $Z = 4$.**

Die Basis ist: $\text{Cl}^- : 0,0,0 \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

$\text{Na}^+ : \frac{1}{2}, 0,0 0, \frac{1}{2}, 0 0,0, \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

- 2) Kubisch-dichte Anordnung von Cl^- -Anionen, Na^+ -Kationen in allen Oktaederlücken.**
- 3) Kantenverknüpfte Cl^- -Oktaeder, die jeweils die Na^+ -Kationen umgeben.
Koordinationszahlen: 6:6**

3 unterschiedliche Beschreibungsmöglichkeiten!



Idealkristalle – Ionische Strukturen

AB-Strukturen – NaCl (Kochsalz)

Kubisch-dichte Anionenpackung

Koordination 6 : 6

$Z = 4$

Lücke	Besetzung
-------	-----------

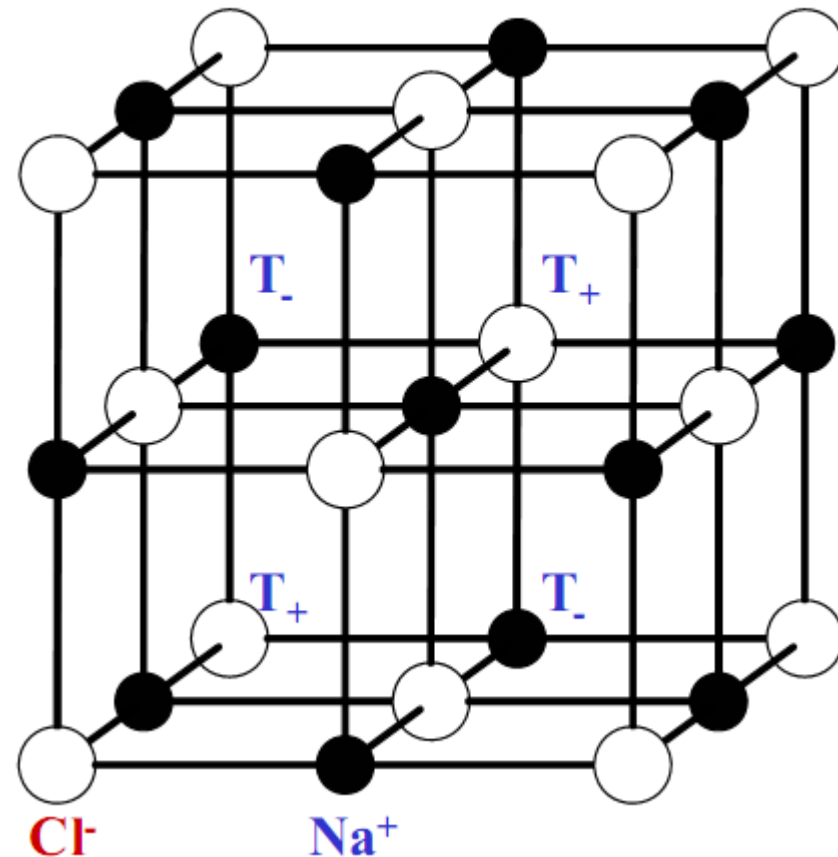
O	Na^+
---	---------------

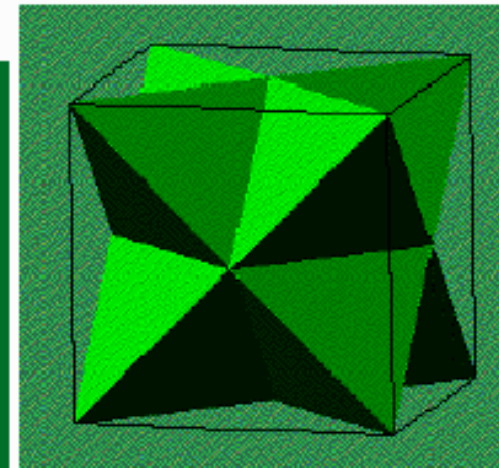
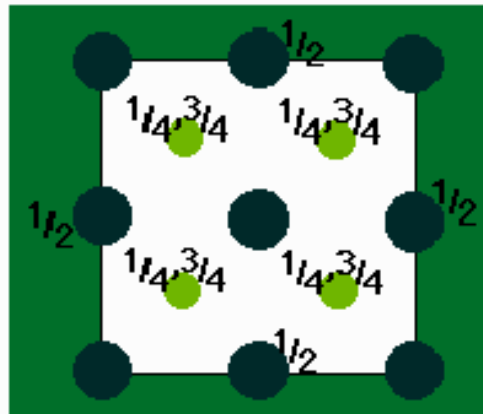
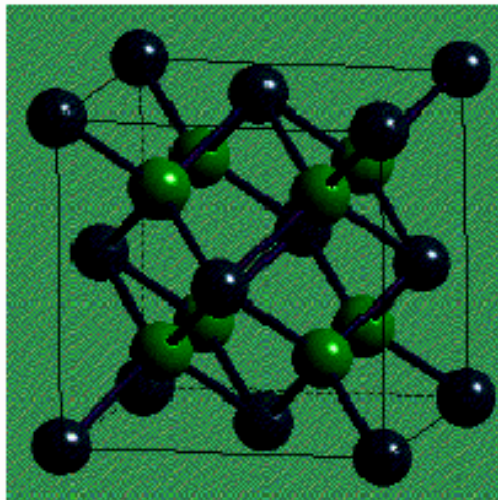
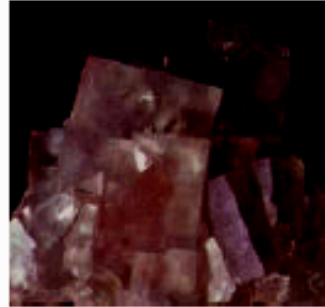
T_+	leer
-------	------

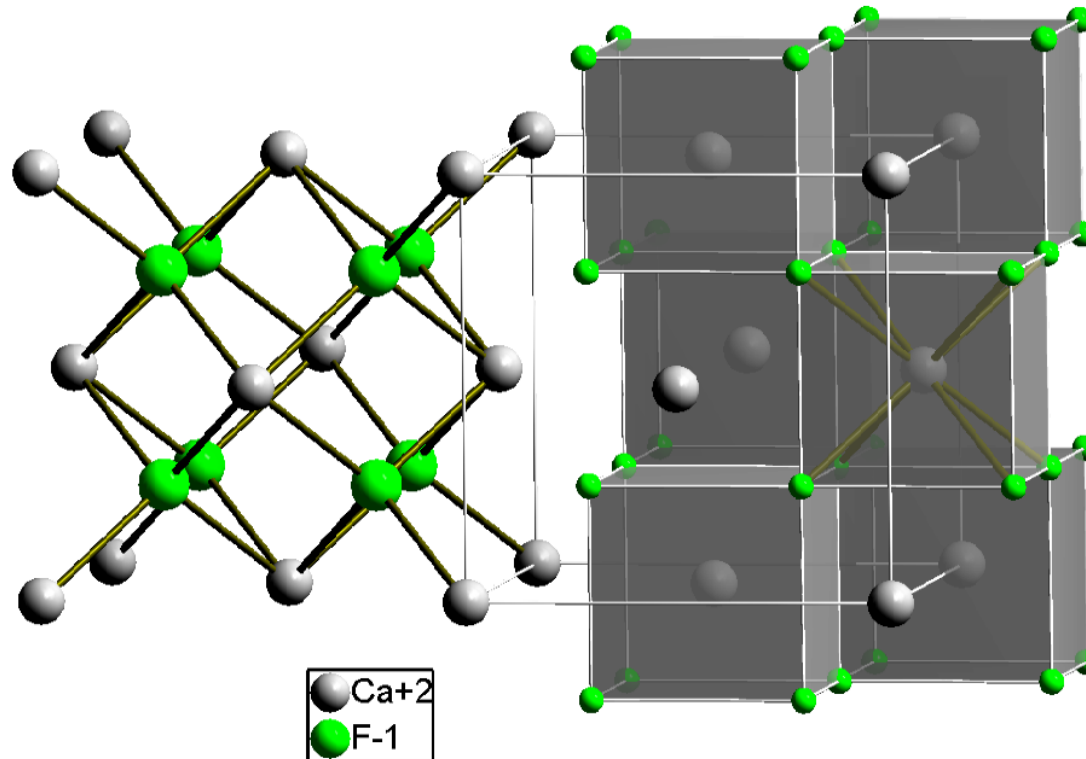
T_-	leer
-------	------

Beispiele

- MgO , CaO , SrO , BaO
- TiO , MnO , FeO , CoO , NiO
- LiF , LiCl , LiBr , LiI
- NaF , NaCl , NaBr , NaI
- KF , KCl , KBr , KI
- RbF , RCl , RbBr , RbI
- AgF , AgCl , AgBr







Calciumfluorid, („Fluorid“): Kubisch-dichte Packung von Ca²⁺, F⁻ in allen Tetraederlücken

Kubisch F-zentrierte EZ, Basis: Ca²⁺ auf 0,0,0; F⁻ auf $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$.

Z = 4, Koordination: Ca²⁺ 8, kubisch, F⁻ 4, tetraedrisch

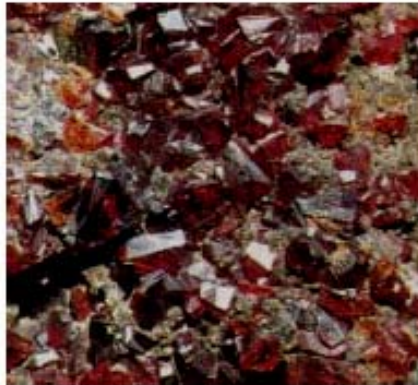
Während in der NaCl-Struktur die Kationen- und die Anionen in gleicher Anzahl vorhanden sind und beide die gleiche Koordinationsgeometrie haben (gleiche Symmetrie!), haben in der CaF_2 -Struktur die Kationen eine völlig andere Koordinationsgeometrie als die Anionen!

„Inverse“ Strukturtypen

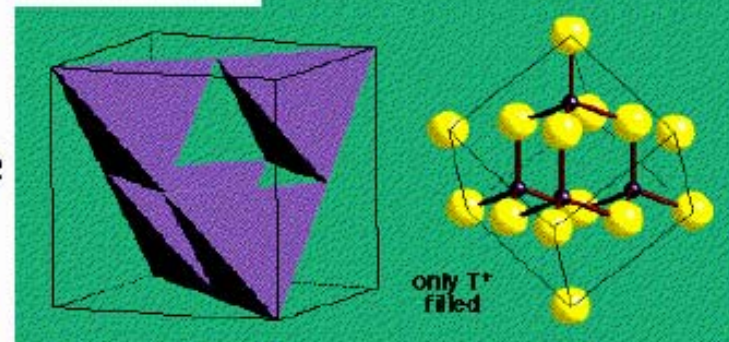
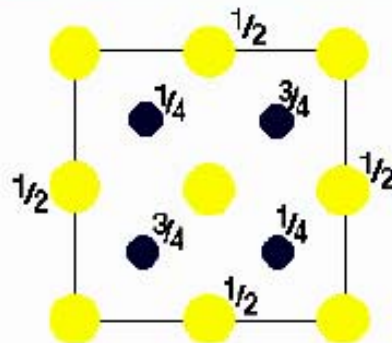
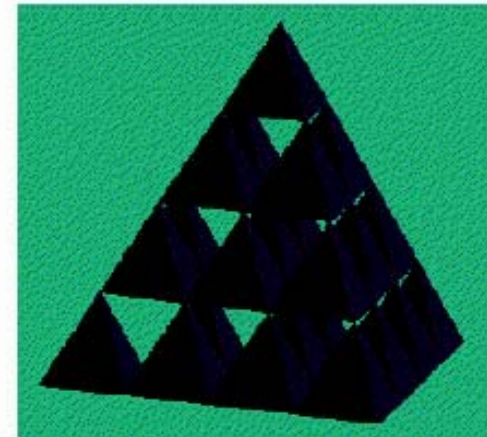
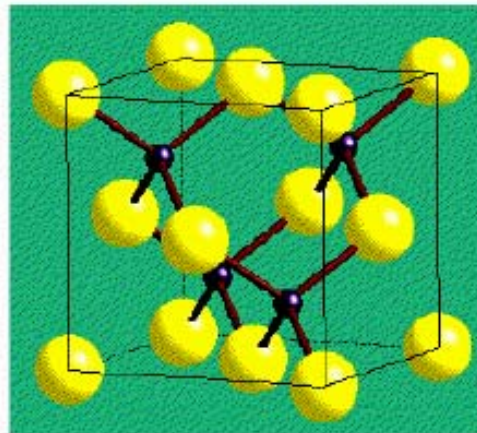
Sind die einer Verbindung die Kationenpositionen der zugrundeliegenden Struktur mit Anionen besetzt und umgekehrt, so spricht man von einer „Inversen“ Struktur oder auch von einem Antityp.

Beispiel:

Li_2O kristallisiert in einem Anti-Fluorid-Typ



ZnS Zinc Blende (Sphalerite)





ZnS Zinkblende: Kubisch-dichte Packung von Zn^{2+} , S^{2-} in einer Hälfte der Tetraederlücken: AB-Struktur

Kubisch F-zentrierte EZ, Basis: Zn^{2+} auf 0,0,0; S^{2-} auf $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$.

Z = 4, Koordination: Zn^{2+} 4, tetraedrisch, S^{2-} 4, auch tetraedrisch

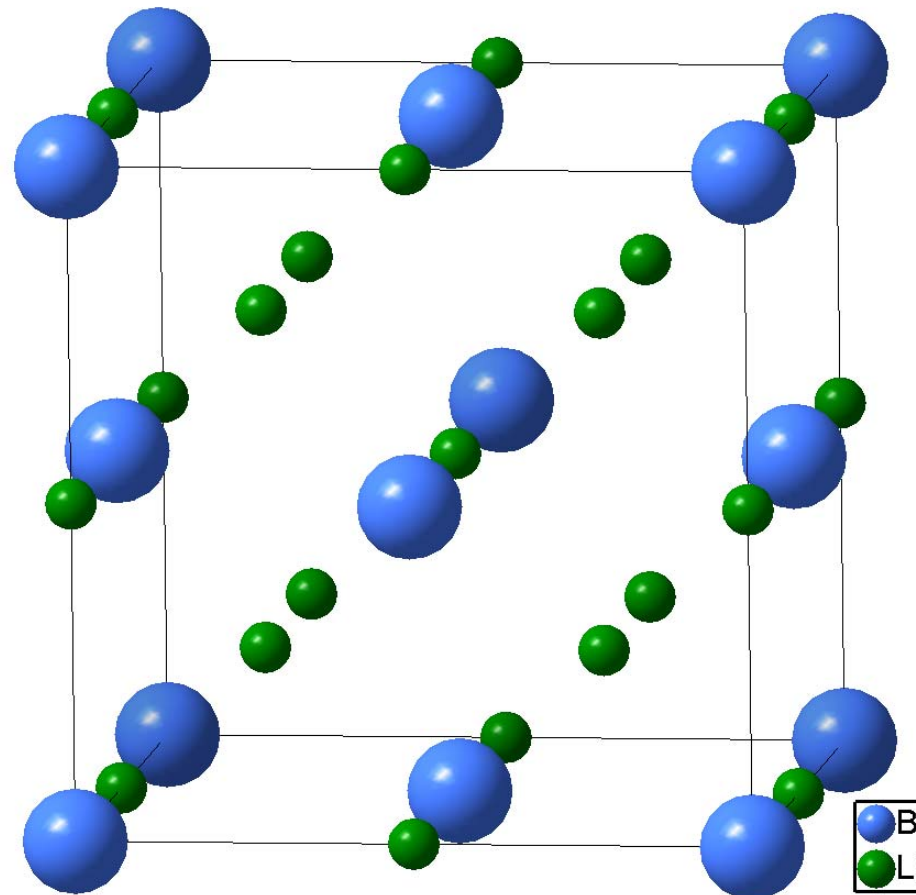
Die Kationen- und Anionenlagen in der Sphaleritstruktur sind topologisch identisch!

Eine zweite Modifikation des ZnS (Wurtzit) kristallisiert in einer Struktur, die sich von einer hexagonal-dichten Kugelpackung ableitet!



UNIVERSITÄT ROSTOCK

Die Li_3Bi -Struktur

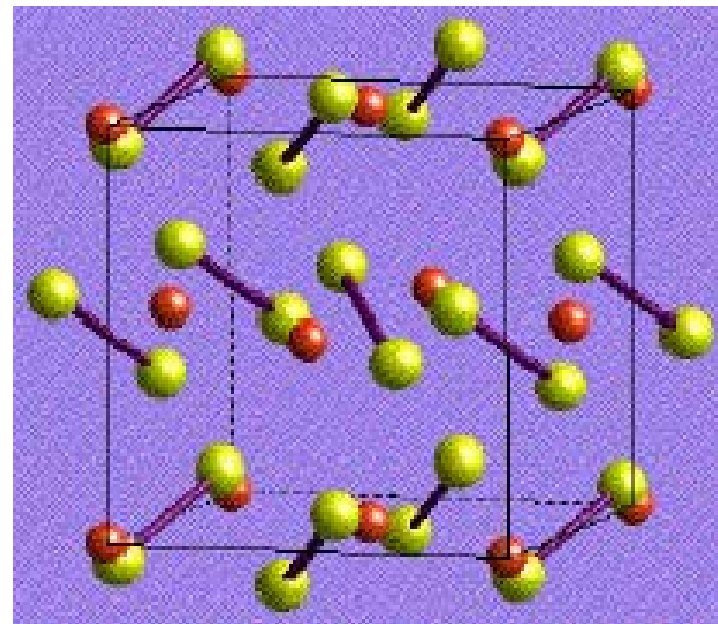
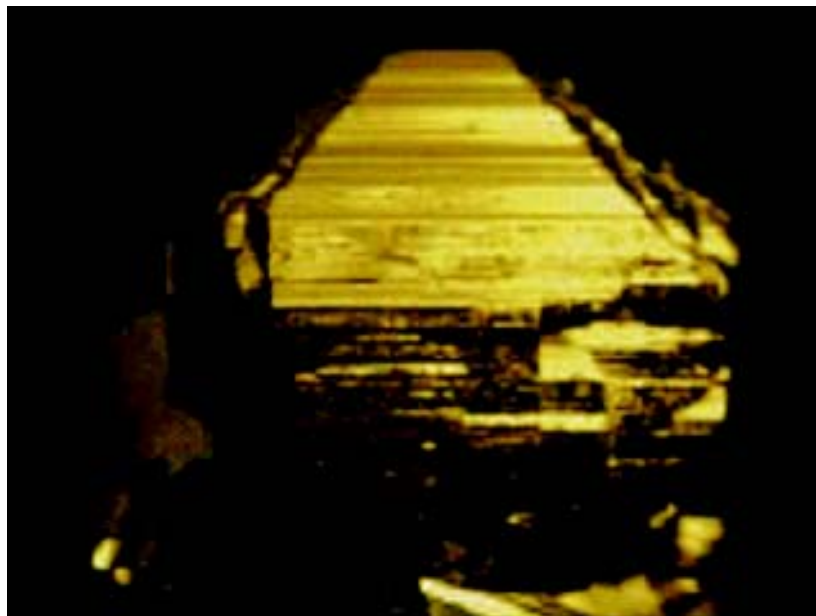




Strukturenvarianten

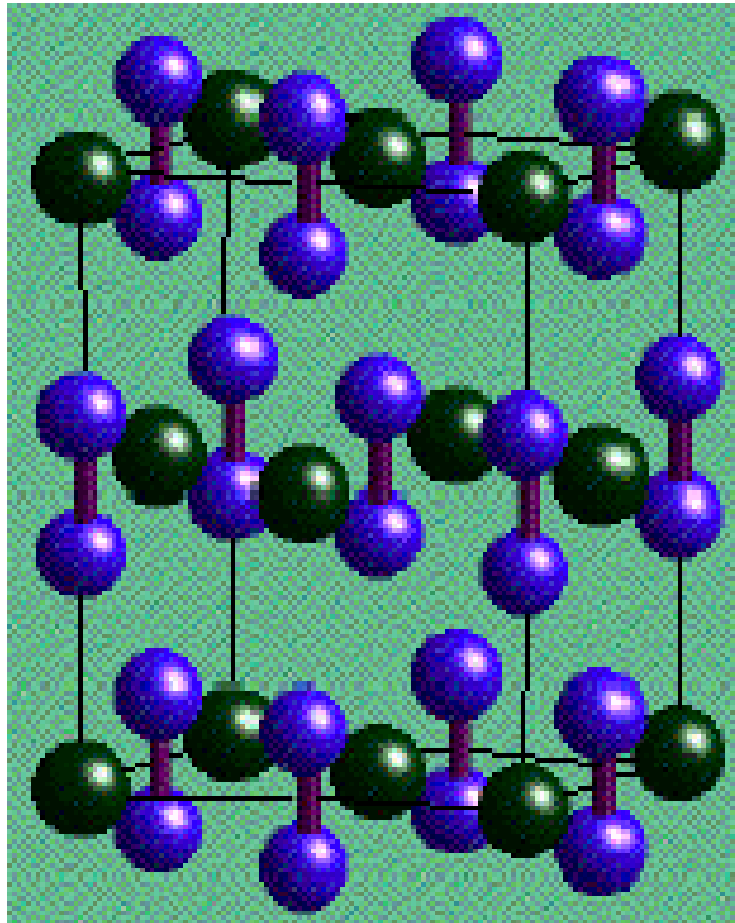
NaCl-Variante: „Fool's Gold“

FeS_2 , Pyrit, Fe^{2+} -Ionen ersetzen Na^+ und S_2^{2-} -Ionen ersetzen Cl^- .



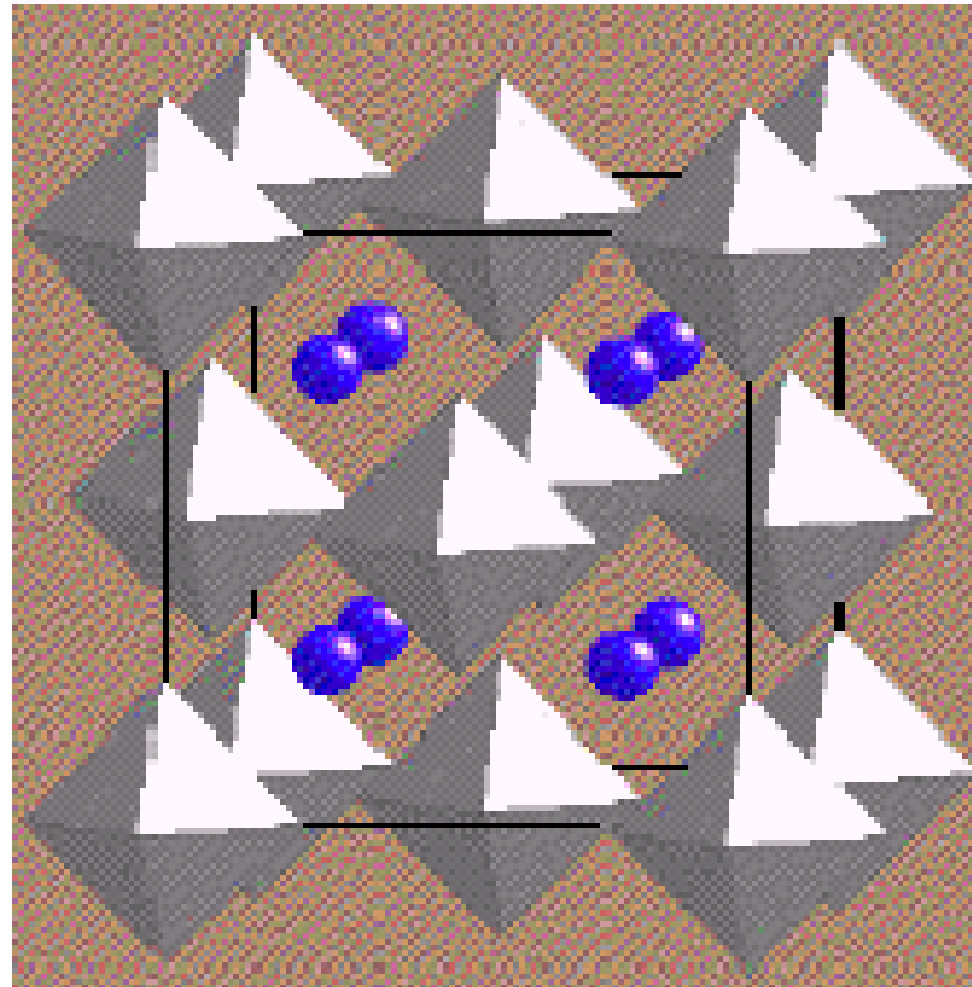


SrO_2 : Sr^{2+} ersetzen Na^+ , O_2^{2-} -Hanteln ersetzen Cl^-



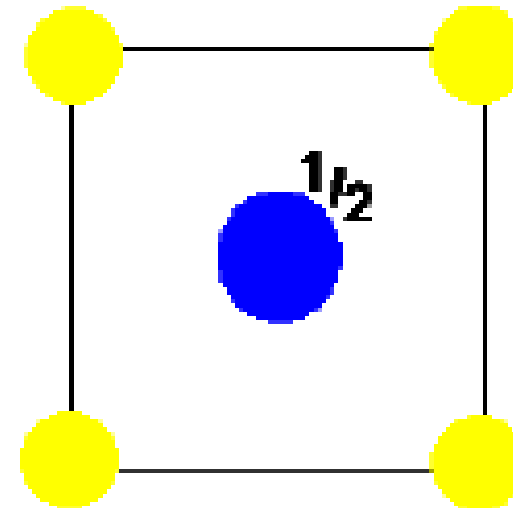
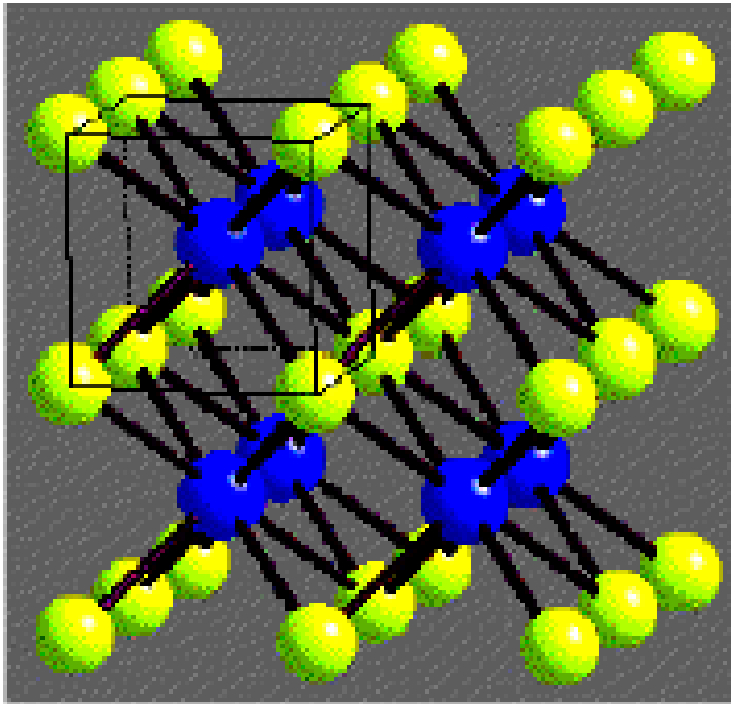


Eine Variante der Fluorid-Struktur: $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$





Die Caesiumchlorid-Struktur



Keine Dichtestpackung! Kubisch-primitives Gitter (nicht innenzentriert!)

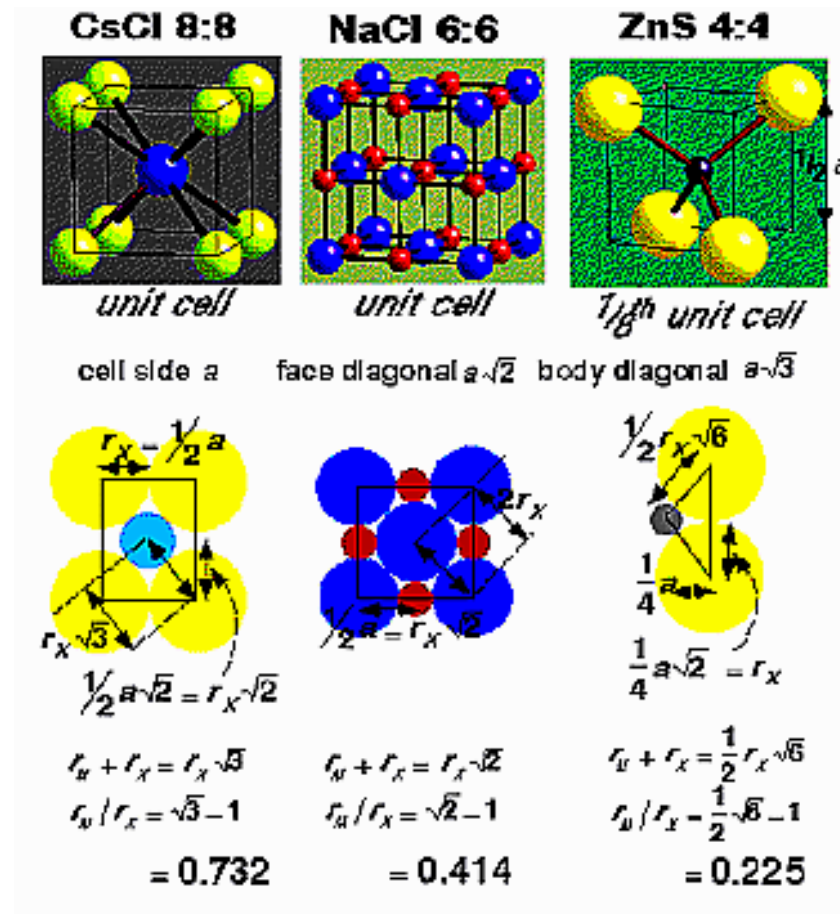
Basis: Cl auf $(0,0,0)$ und Cs auf $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$

Koordination 8:8 (kubisch)



Von welchen Faktoren hängt die Ausbildung des jeweiligen Strukturtyps ab?

Limitierende Radienverhältnisse

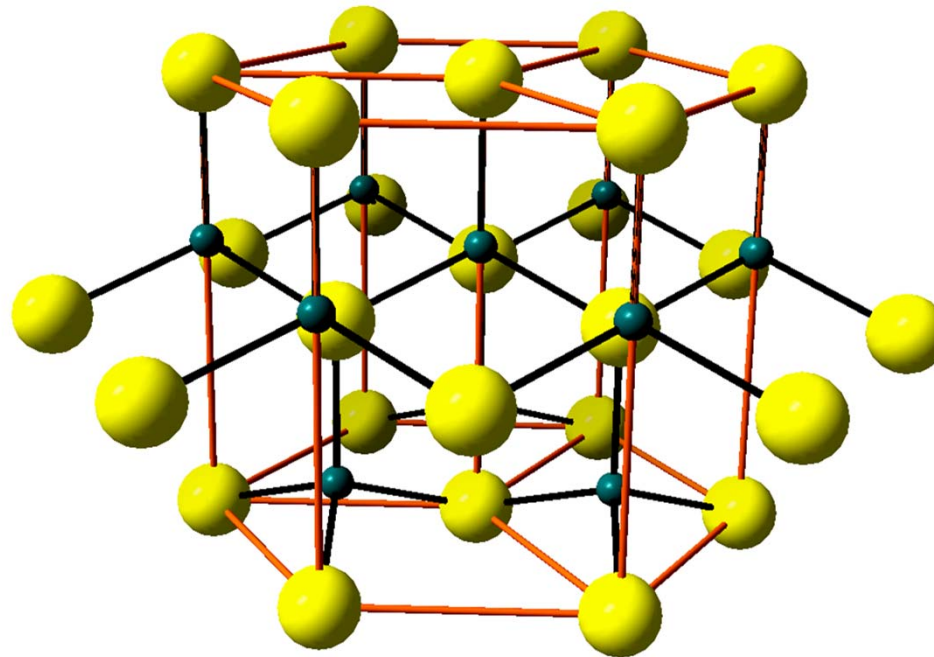




Strukturtyp	Koordination	$r_{\text{Kation}}/r_{\text{Anion}}$	Beispiele
NaCl	6 / 6	0.7 0.4	die meisten Alkali-halogenide ausser CsX, Alkalihydride, Erdalkali-chalkogenide außer BeX, TiO, VO, MnO, FeO, NiO, CdO, AgF, AgCl, AgBr, PbS, PbSe
CsCl	8 / 8	> 0,7	CsCl, CsBr, CsI, NH ₄ Cl, NH ₄ Br, NH ₄ I, TiCl, TiBr, CsCN, einige Hochdruckmodifikationen der Alkalihalogenide
ZnS (Zinkblende)	4 / 4	< 0,4	ZnS, CdS, HgS, BeS, AgI, CuBr, AlP



Die hexagonale ZnS- (Wurtzit-) Struktur



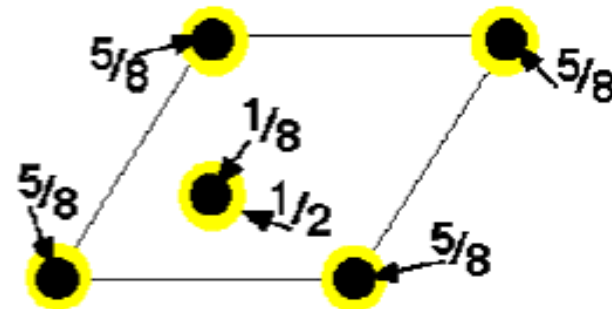
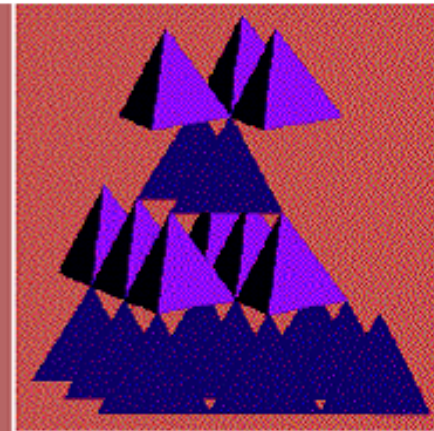
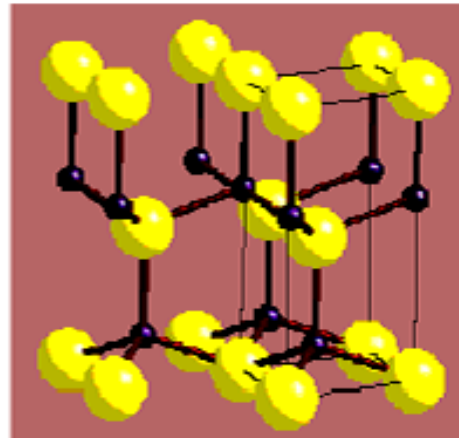
Hexagonal-dichte Packung von S^{2-} , Zn^{2+} in einer Hälfte der Tetraederlücken
2 ZnS in der hexagonal-primitiven Elementarzelle, Koordination 4:4 (tetraedrisch)

Basis: 2 S auf $(0,0,0)$ und $(2/3,1/3,1/2)$, 2 Zn auf $(2/3,1/3,1/8)$ und $(0,0,5/8)$

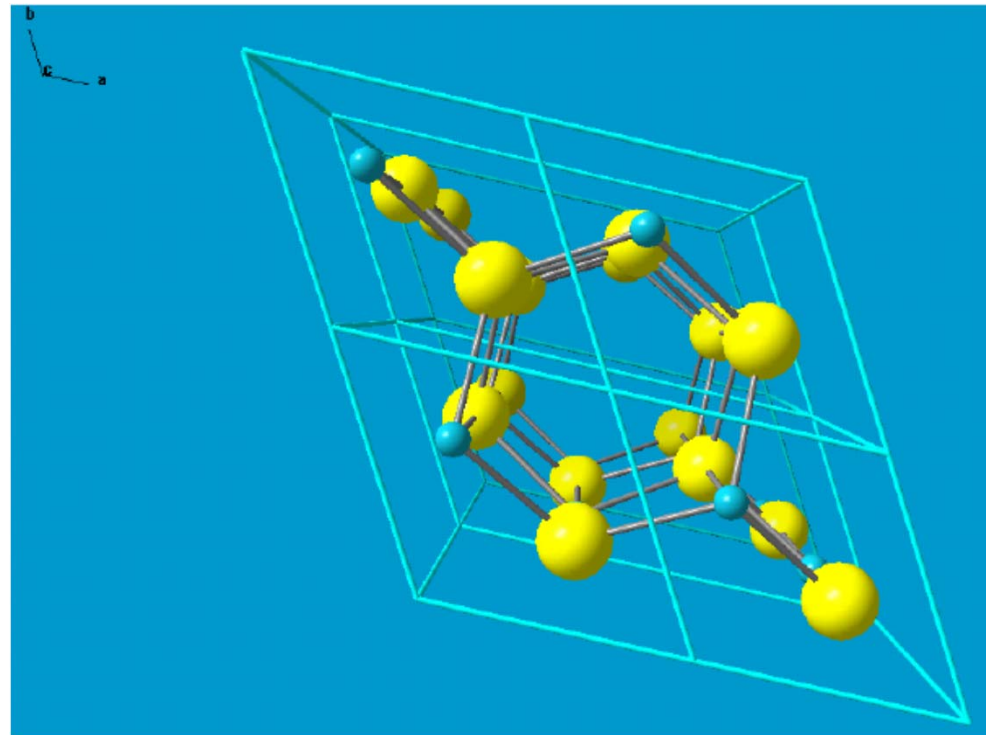
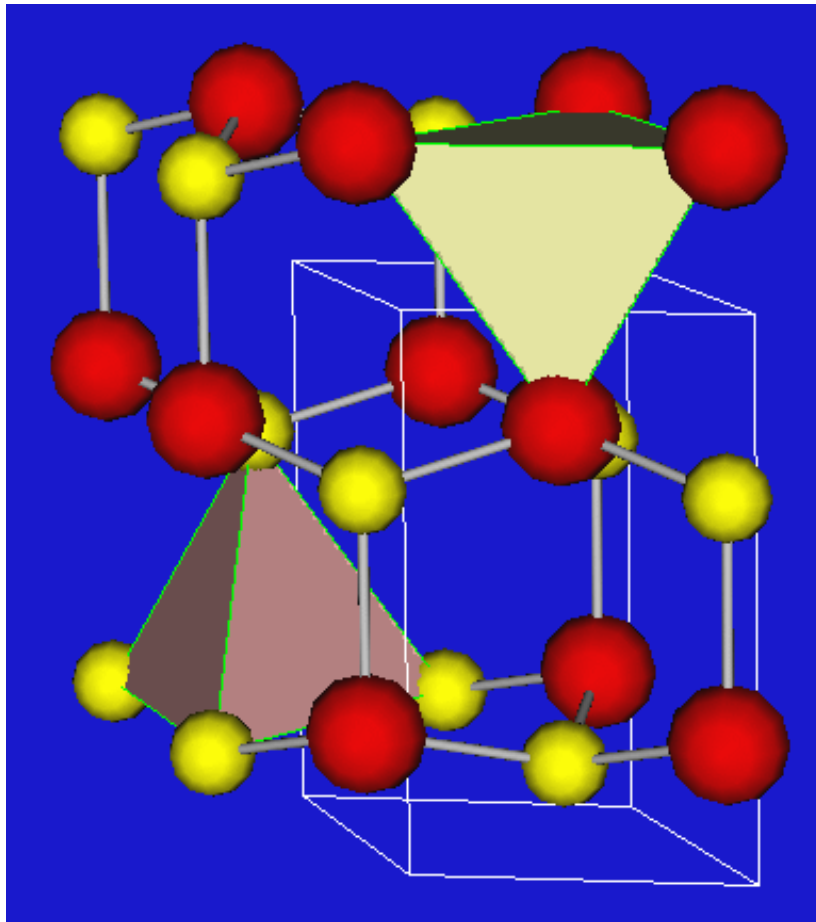
→ Wrl-file



ZnS Wurtzite

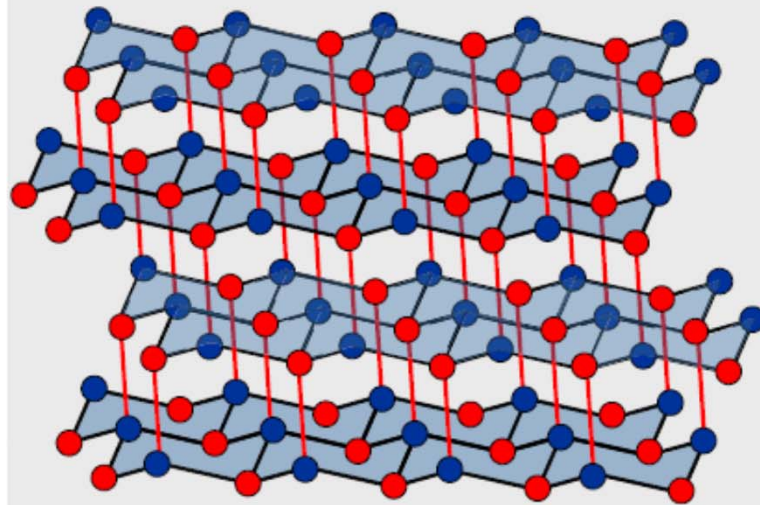


Wrml-2

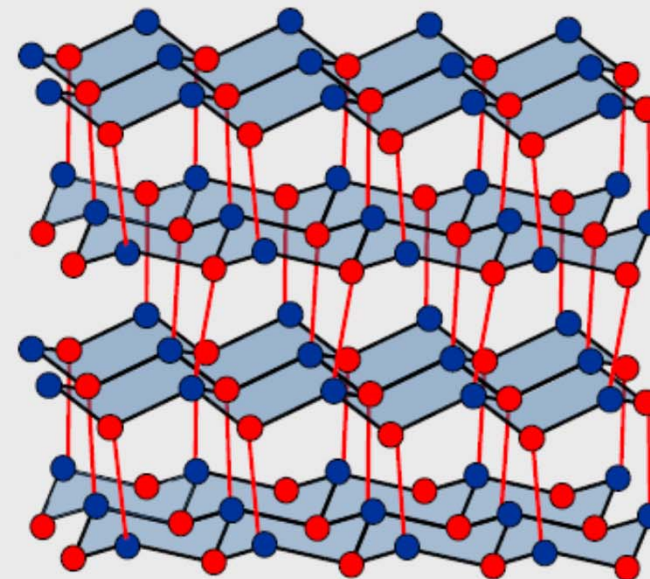




Kristallstruktur von ZnS



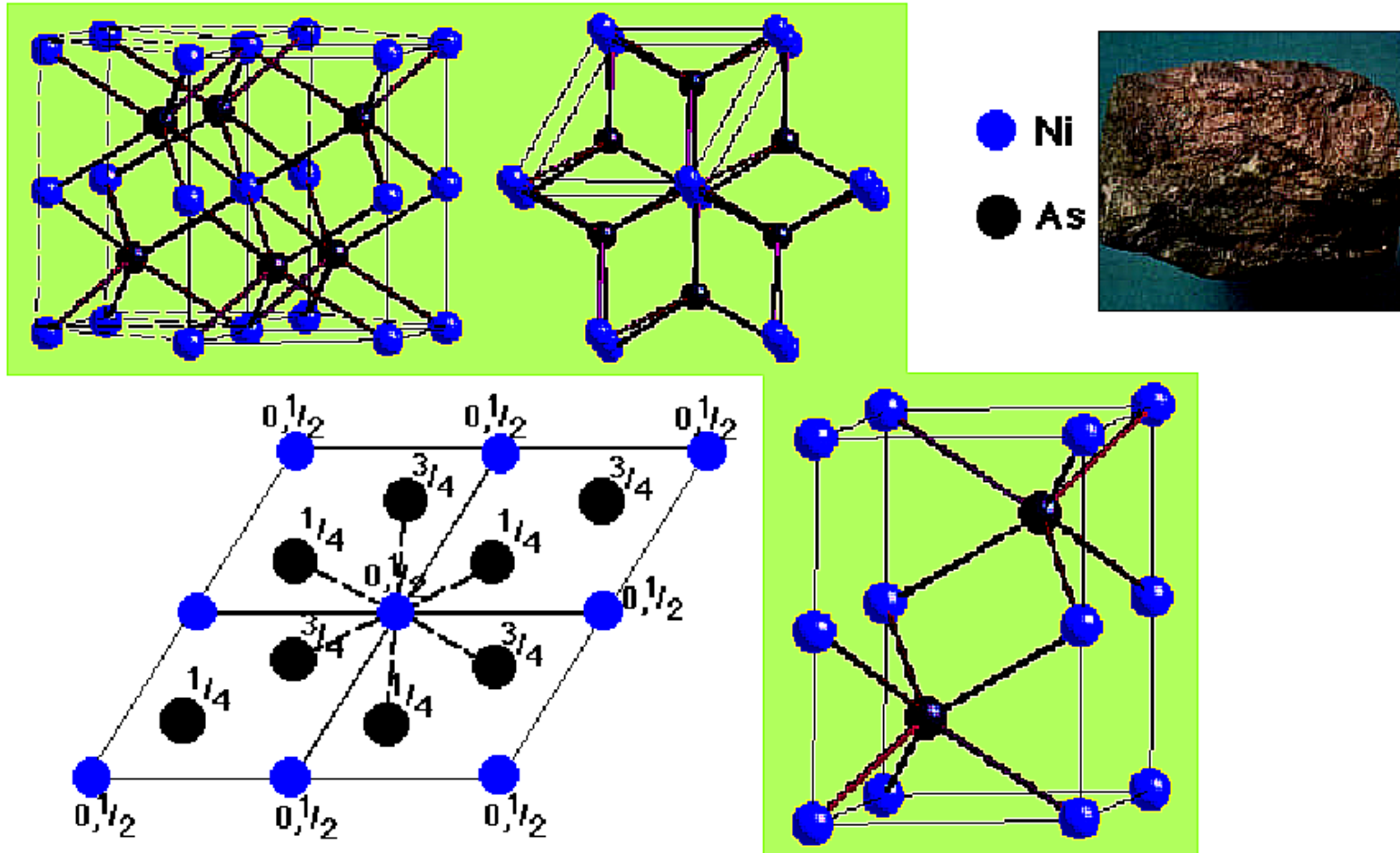
Zinkblende

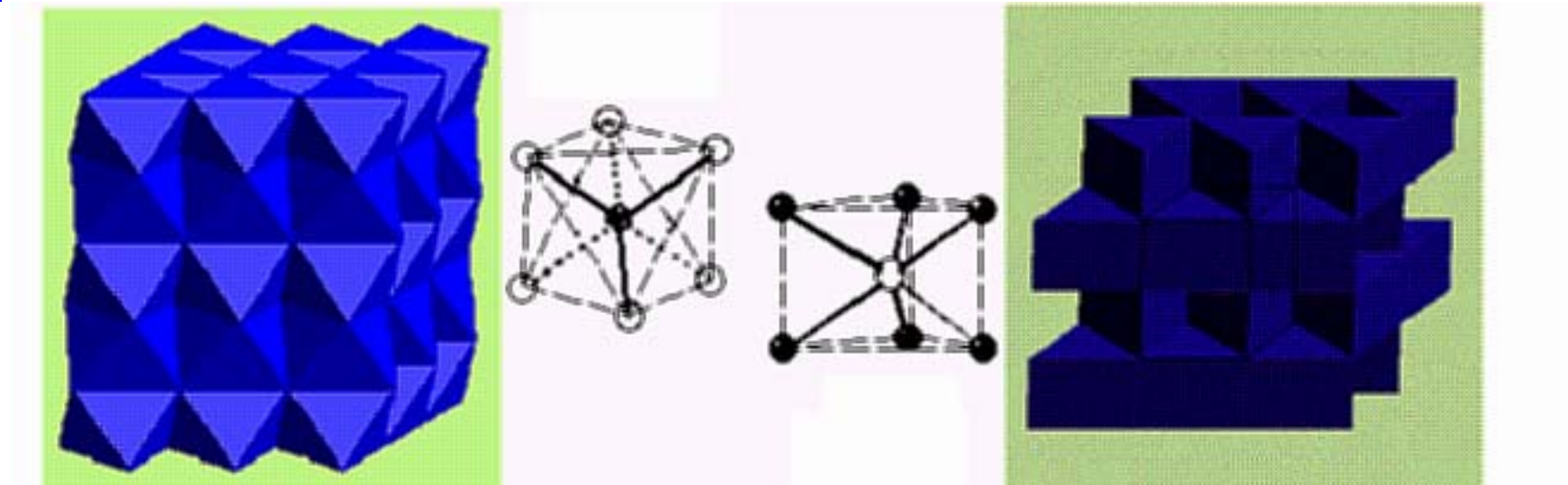


Wurtzit



Die Nickelarsenid- NiAs-Struktur





Hexagonal-dichte Packung von As-Atomen mit Ni in allen Oktaederlücken,

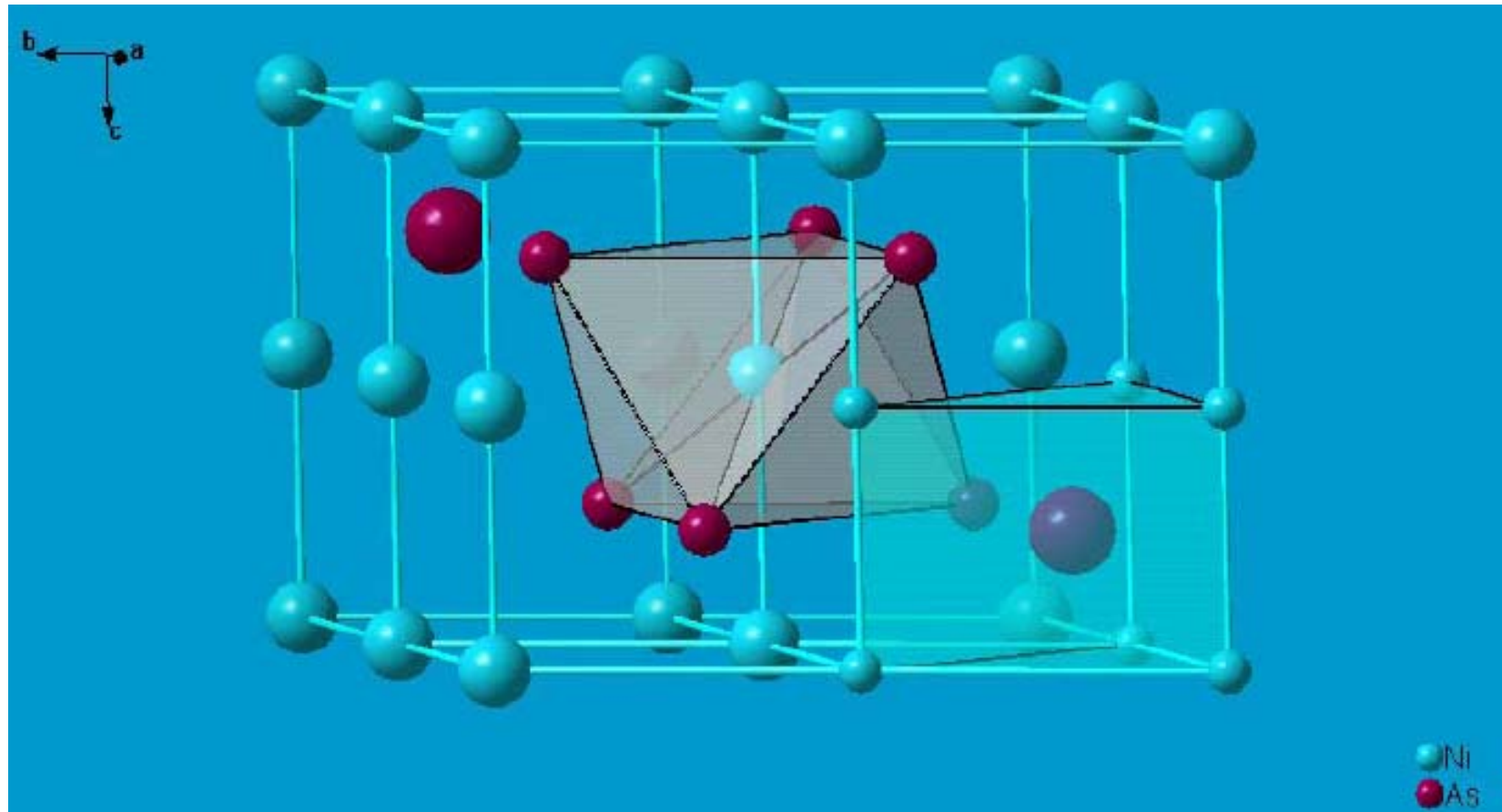
Gitter: hexagonal-primitiv, $a = b$, $c = \frac{8}{3} a$

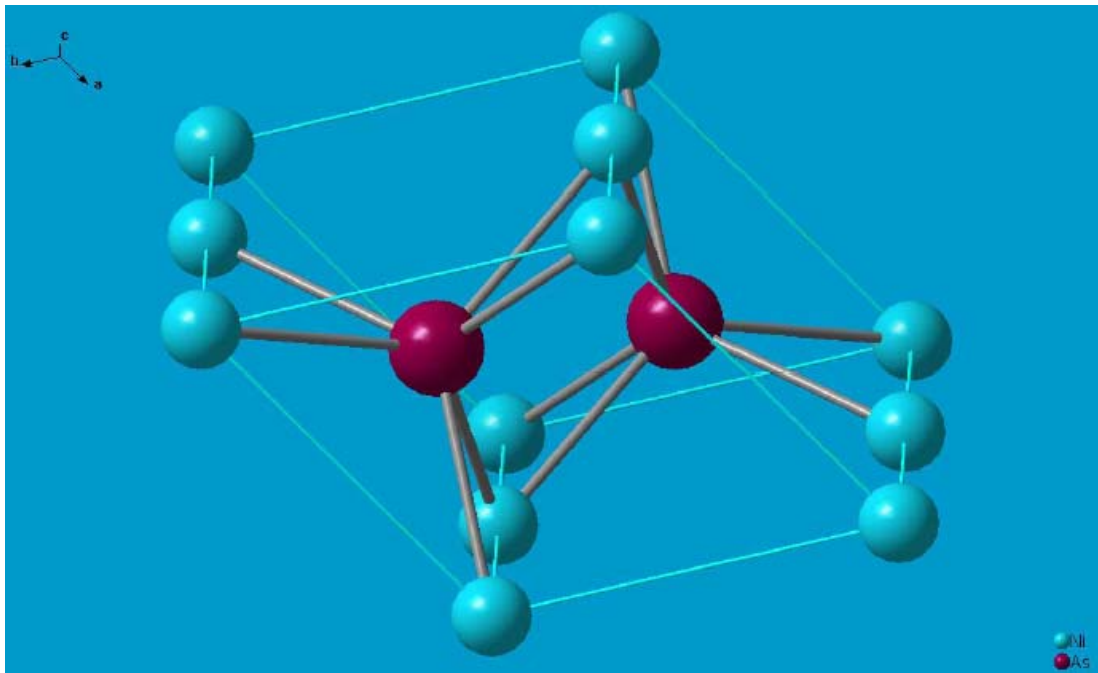
Basis: 2 Ni auf $(0,0,0)$ und $(0,0,\frac{1}{2})$

2 As auf $(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{4})$ und $(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{3}{4})$

$Z = 2$

Koordination: Ni 6 (oktaedrisch), As 6 trigonal prismatisch





Vertreter:

**Übergangsmetall-
chalkogenide und -pniktide
(As, Sb, Bi)**

**z.B. $\text{Ti}(\text{S}, \text{Se}, \text{Te})$;
 $\text{Cr}(\text{S}, \text{Se}, \text{Te}, \text{Sb})$;
 $\text{Ni}(\text{S}, \text{Se}, \text{Te}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Sn})$**