



UNIVERSITÄT ROSTOCK

**Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät**

**Institut für Chemie**

**Abteilung Anorganische Chemie/Festkörperchemie**

**Prof. Dr. Martin Köckerling**

**Vorlesung**

**Anorganische Chemie III - Festkörperchemie**



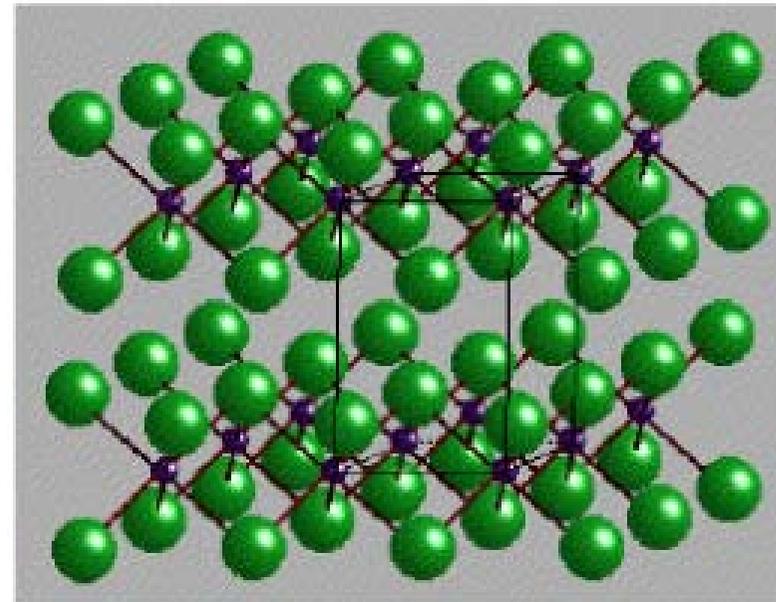
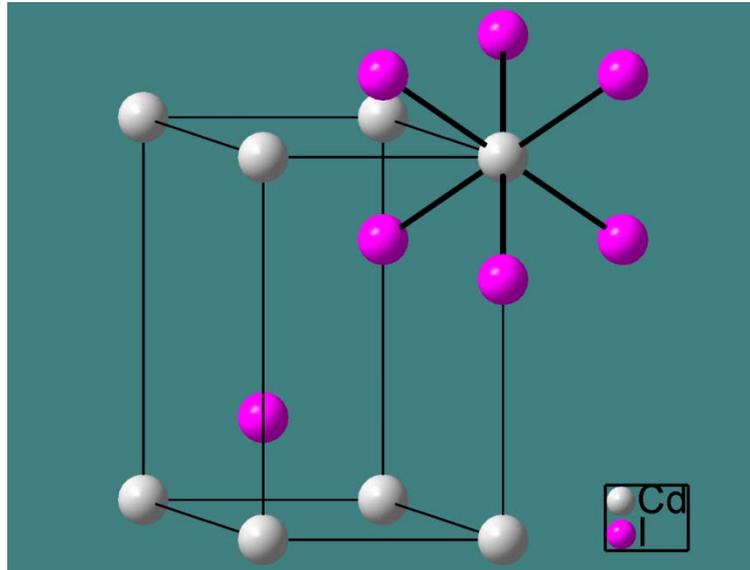
## Wiederholung der letzten Vorlesungsstunde

Feststoffstrukturen; Diamant- + abgeleitete Strukturen,  $\text{NaAlSiO}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , Graphitstruktur, Fullerene

**Thema heute: Ionenstrukturen 3**



## Die Cadmiumiodid-CdI<sub>2</sub>-Struktur



Hexagonale Elementarzelle, 1 CdI<sub>2</sub> pro Zelle, RG  $P\bar{3}m1$

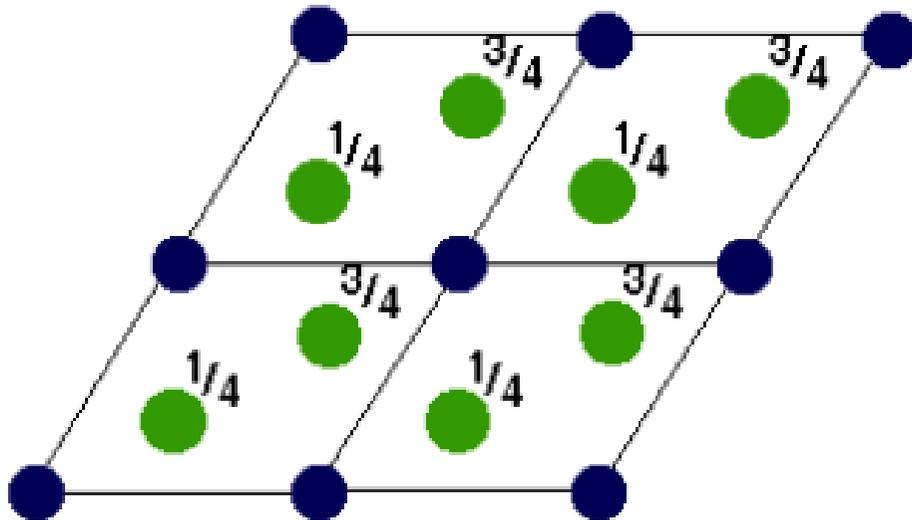
Basis: 1 Cd auf (0,0,0) und 2 I auf  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4})$  und  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4})$

Koordination: Cd: 6 I, oktaedrisch

Schichtstruktur!



## Die Cadmiumiodid-CdI<sub>2</sub>-Struktur



Vertreter:

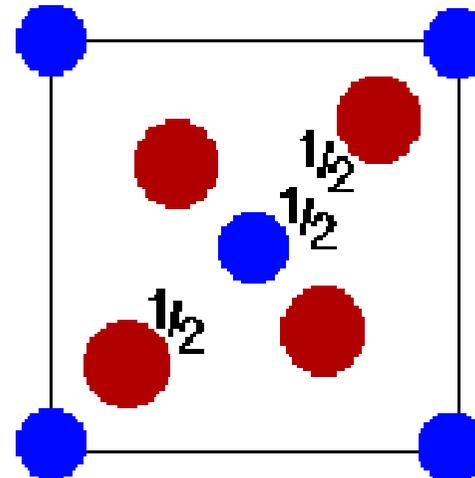
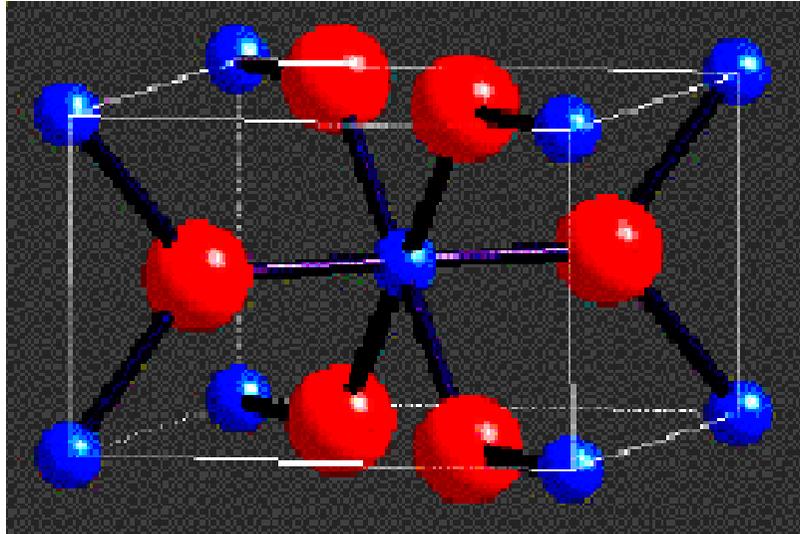
Di-Halogenide, Di-Hydroxide,  
Di-Chalkogenide:

z.B. Pbl<sub>2</sub>, FeBr<sub>2</sub>, VCl<sub>2</sub>,  
(Mg,Ni)(OH)<sub>2</sub>, TiS<sub>2</sub>, ZrSe<sub>2</sub>,  
CoTe<sub>2</sub>



## Die Rutil-TiO<sub>2</sub>-Struktur

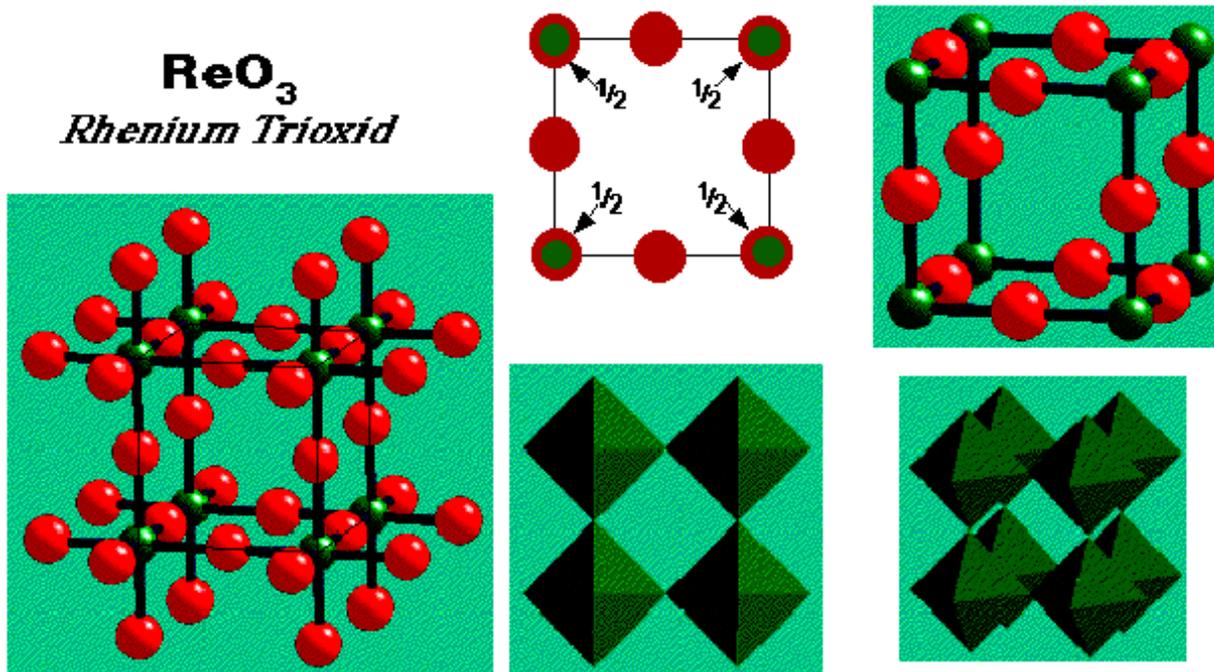
- Tetragonal primitive Elementarzelle, 2 TiO<sub>2</sub> pro Zelle, RG P4<sub>2</sub>/mnm
- Basis: 2 Ti auf (0,0,0) und (1/2,1/2,1/2), 4 O auf ±(0.3,0.3,0) und ±(0.8,0.2, 1/2)
- Koordination: Ti: 6 O, oktaedrisch, O: 3 Ti, trigonal planar
- Beispiele: Oxide MO<sub>2</sub> mit M = Ti, Nb, Cr, Mo, Ge, Pb, Sn, Fluoride MF<sub>2</sub> mit M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb





## Die Rheniumtrioxid-ReO<sub>3</sub>-Struktur

- Kubisch primitive Elementarzelle, 1 ReO<sub>3</sub> pro Zelle, RG  $Pm\bar{3}m$
- Basis: 1 Re auf (0,0,0); 3 O auf ( $\frac{1}{2},0,0$ ), (0, $\frac{1}{2},0$ ), und (0,0, $\frac{1}{2}$ )
- Koordination: Re: 6 O, oktaedrisch, O: 2 Re, linear
- Defekt kubisch-dichte Packung von O (einige O fehlen!)





### In Rheniumtrioxid-Typ kristallisieren:

- $\text{ReO}_3$ ,  $\text{TiOF}_2$ ,  $\text{TiOOHF}$ ,  $\text{MoOF}_2$ ,  $\text{NbO}_2\text{F}$ ,  $\text{NbO}_{1,25}\text{F}_{1,75}$
- mit alternierender Kationenverteilung:  $\text{CaPbF}_6$

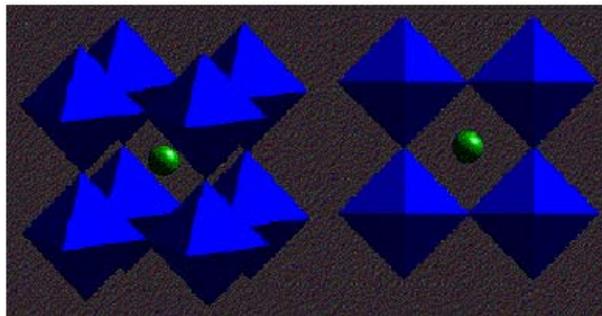
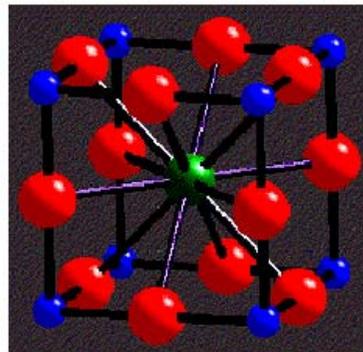
### Verwandtschaften

- Ersetzt man die Re-Atome durch Ti-Atome und fügt in jedes Würfelzentrum ein Ca-Atom ein, so erhält man den Perowskit-Typ.
- Ähnliche Strukturen mit anderen O-Valenzwinkeln bilden  $\text{Sc}(\text{OH})_3$  und  $\text{In}(\text{OH})_3$ .
- Im  $\text{VF}_3$ -Typ sind die  $\text{MX}_6$ -Oktaeder gegeneinander verkippt. Im  $\text{RhF}_3$ -Typ schließlich bilden die F-Atome eine hexagonal-dichteste Packung.
- Im  $\text{Fe}(\text{CN})_3$  werden je zwei Fe-Atome durch ein CN-System verknüpft.

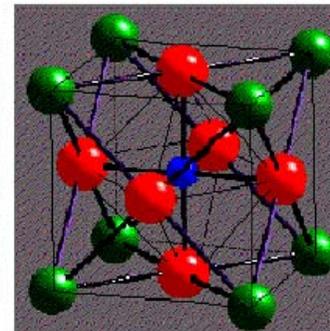
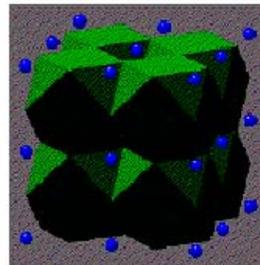
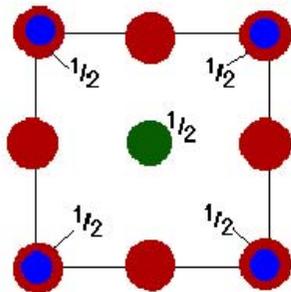


## Die Perowskit- $\text{CaTiO}_3$ -Struktur

- Kubisch-dichte Packung von O + Ca, 1  $\text{CaTiO}_3$  pro Zelle
- Koordination: Ti: 6 O, oktaedrisch, O: 2 Ti, linear und 4 Ca, quadratisch-planar;  
Ca: 12 O
- Ferro- und piezoelektrisches Material



● Ca ● Ti ● O





## Beschreibung der Perowskit-Struktur

Die Ti-Atome besetzen die Ecken eines Würfels. Auf den Kantenmitten liegen zwischen je zwei Ti-Atomen O-Atome. Im Zentrum des Würfels befindet sich ein Ca-Atom.

Die Ti-Atome sind von sechs O-Atomen in Form eines Oktaeders und von acht Ca-Atomen in Form eines Würfels umgeben.

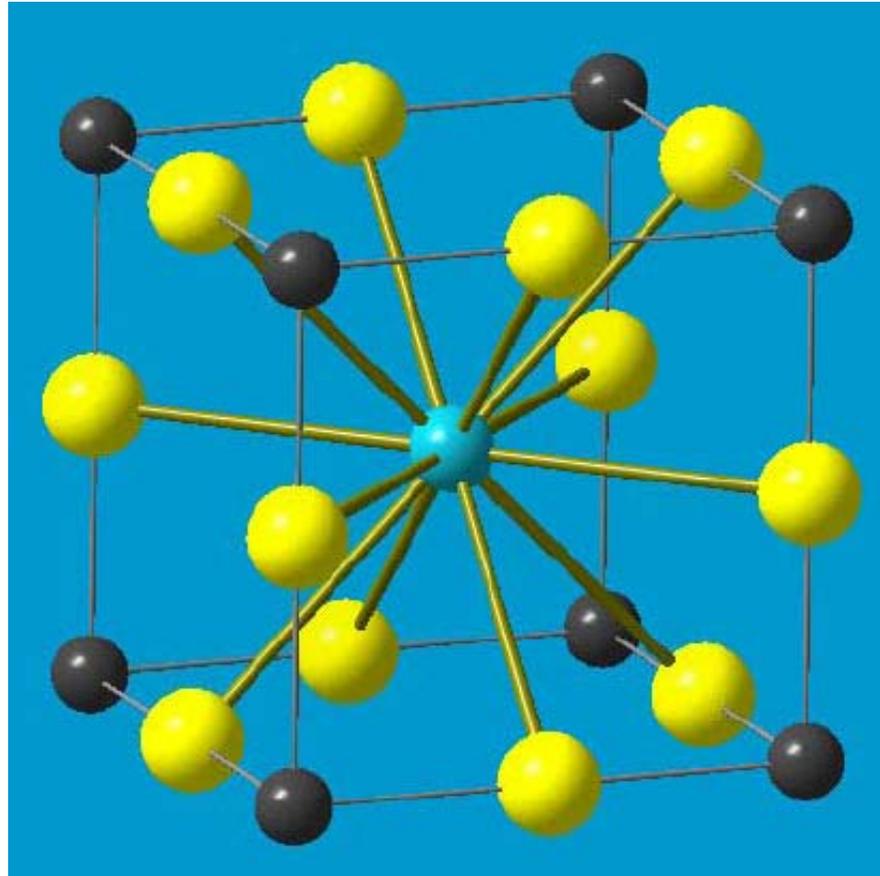
Die Ca-Atome sind von acht Ti-Atomen in Form eines Würfels und von zwölf O-Atomen in Form eines Kuboktaeders umgeben.

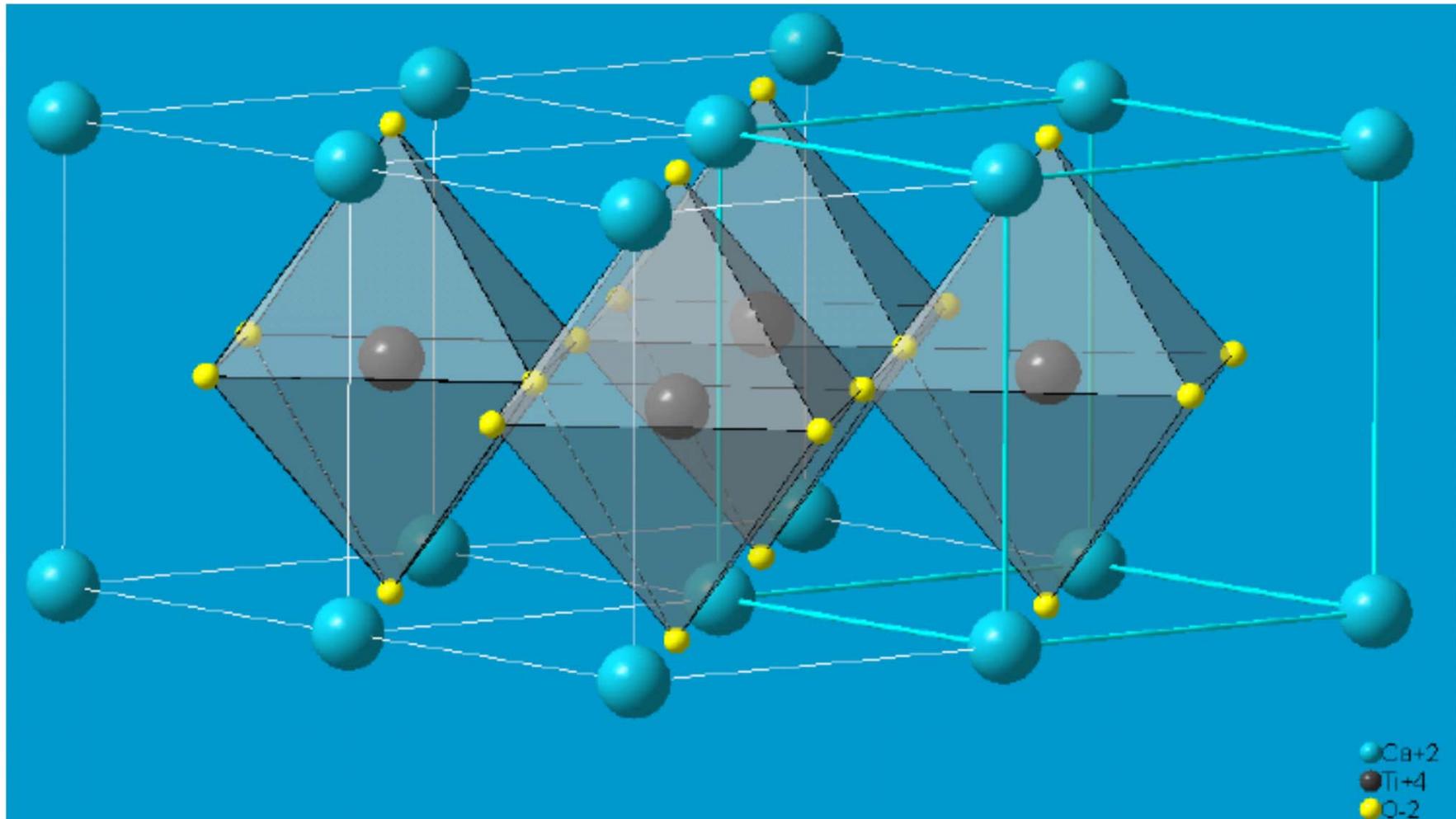
Die O-Atome sind von zwei Ti-Atomen linear und von vier Ca-Atomen quadratisch-planar umgeben.

Dadurch liegen  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder vor, die in allen drei Raumrichtungen mit anderen  $\text{ReO}_6$ -Oktaedern eckenverknüpft sind. Zwischen jeweils acht dieser Oktaeder liegt ein Ca-Atom.

### *Alternative Beschreibung*

Die  $\text{Ca}^{2+}$ - und die  $\text{O}^{2-}$ -Atome bilden zusammen eine kubisch-dichte Packung, in deren Oktaederlücken die kleinen  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen eingelagert sind.







### Im Perowskit-Typ ( $ABO_3$ ) kristallisieren:

- Oxide
  - A=Ca, Sr, Ba; B=Ti, Zr, Hf, Sn, Ce, Tc; z.B.  $CaTiO_3$ ,  $BaCeO_3$
  - mit Lücken im O-Teilgitter:  $SrTiO_{2,5}$ ,  $SrVO_{2,5-2,7}$ ,  $BaFeO_{2,5}$
  - A=Lanthanoid, B=Al, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ga, z.B.  $LaMnO_3$
  - mit Lücken im Lanthanoid-Teilgitter:  $La_{2/3}TiO_3$
  - Weiterhin:  $Pb(Sc_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ ,  $Pb(Fe_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ ,  $La(Me^{II}_{0,5}Ru_{0,5})O_3$  (wobei  $Me^{II}=Mg, Ni, Zn$ ),  $Me^{II}(Ni_{0,5}Me^{VI}_{0,5})O_3$  (wobei  $Me^{II}=Sr, Ba$ ;  $Me^{VI}=W, U, Te$ ;  $Me^V=Nb, Ta, Sb$ ),  $Me^{II}(Ni_{1/3}Me^V_{2/3})O_3$  (wobei  $Me^{II}=Sr, Ba$ ),  $BaMe^{IV}O_3$  (wobei  $Me^{IV}=Th, Pa, U, Np, Pu, Am$ )
- Fluoride •  $KBF_3$  (wobei B=Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)
- Oxidfluoride, z.B.  $Me^I NbO_2F$  (wobei  $Me^I=Li, Na, K$ )
- Chloride und Bromide, z.B.  $CsBCl_3$  und  $CsBBr_3$  (wobei B=Cd, Hg)
  - $CsAuCl_3$ ,  $CsGaCl_3$ ,  $KMnCl_3$
- Sulfide •  $ATiS_3$  (wobei A=Sr, Ba),  $AZrS_3$  (wobei A=Ca, Sr, Ba)
- Anti-Perowskit-Typ:  $Ag_3IS$



## Eigenschaften von $\text{CaTiO}_3$

**Geringe Bandabstand und leichte Polarisierbarkeit der oktaedrisch koordinierten B-Ionen**

- ⇒ Externe elektrische Felder induzieren ein Dipolmoment durch Verschiebung der Kationen
- ⇒ Ferroelektrische Keramiken aus  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$  zeigen die höchsten Permittivitätszahlen ( $\epsilon_r$  bis zu 7000), zum Vergleich:  $\text{H}_2\text{O}$   $\epsilon_r = 78$

**Anwendung in**

- ⇒ Kondensatoren
- ⇒ Membranen (Lautsprecher)
- ⇒ Sensoren (Mikrofonen)
- ⇒ Mikrodüsen (Tintenstrahldruckern)



## Die Spinell-Struktur

$AB_2X_4$ -Strukturen –  $MgAl_2O_4$  (Spinell)

kubisch-dichte Anionenpackung

Koordination 4 : 6 : 4

$Z = 8$

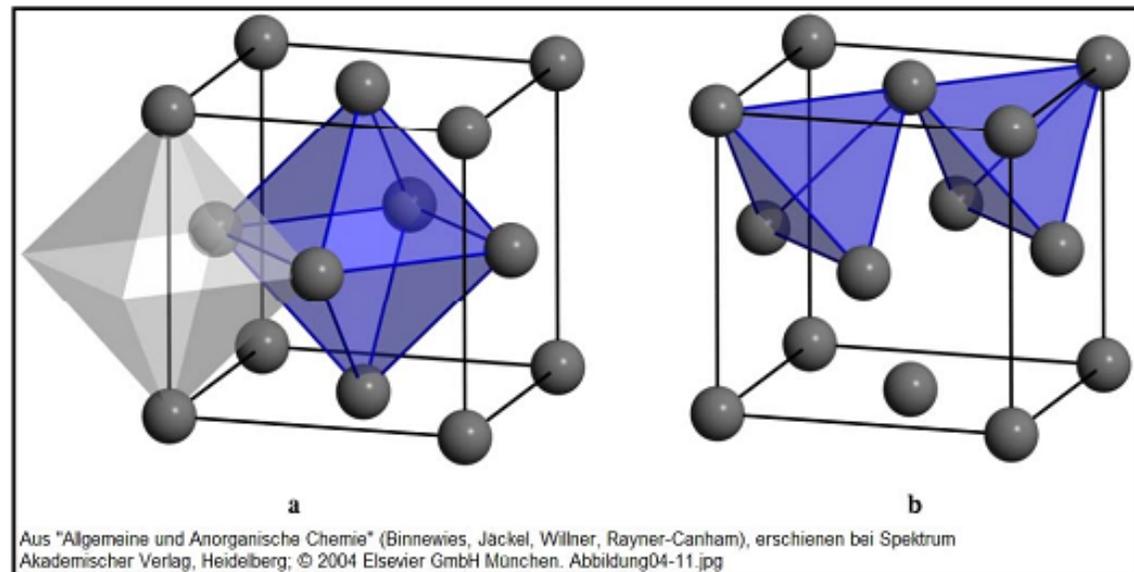
<u>Lücke</u>	<u>Besetzung</u>
O	1/2
$T_+$	1/8
$T_-$	1/8

### Beispiele

$MgAl_2O_4$ ,  $MnAl_2O_4$ ,  $FeAl_2O_4$ ,  $CoAl_2O_4$

$CuCr_2S_4$ ,  $CuCr_2Se_4$ ,  $CuCr_2Te_4$

$MgIn_2O_4$ ,  $MgIn_2S_4$



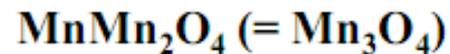
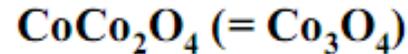
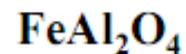


## AB<sub>2</sub>X<sub>4</sub>-Strukturen – MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Spinell)

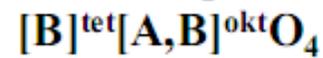
### Normale Spinelle



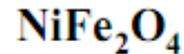
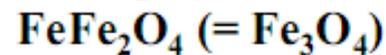
$$\gamma = 0.0$$



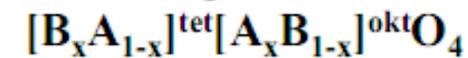
### Inverse Spinelle



$$\gamma = 1.0$$



### Mischungen



$$\gamma = x \text{ mit } 0.0 < x < 1.0$$

### Einfluss auf $\gamma$

- Ionenradius
- Coulomb-Energie
- Kovalenter Charakter
- Kristallfeldstabilisierungsenergie



## Eigenschaften von Spinellen

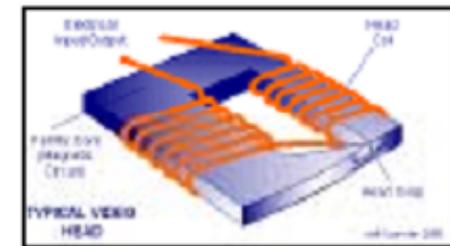
Spinelle sind sehr hart (hohe Gitterenergie!), besitzen isotrope physikalische Eigenschaften (kubische Struktur) und zeigen mit vielen Übergangsmetallen (ungepaarte Elektronen) ausgeprägte Ferroelektrizität bzw. Ferro-, Ferri- oder Antiferromagnetismus

Ferrimagnetika:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Magnetit

Ferroelektrika:  $\text{M}^{2+}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Ferrite



### Anforderungen an gute Ferroelektrika

Mögl. hohe Permeabilität bei niedriger Koerzitivkraft = max. Induktion durch min. magnetische Feldstärke, z.B. Schreib/Leseköpfe in Audio und Videorecordern oder Transformatoren- und Spulenkerne.

Erfüllt von kubischen Weichferriten, denn diese sind elektrisch isolierende (Vermeidung von Wirbelströmen), ferrimagnetisch mit geringer Sättigungsmagnetisierung bei gleichzeitig geringer Kristallanisotropie (kubische Symmetrie).

Typische Zusammensetzung: Fe-Mn-Zn-Oxid mit 70% Fe, 25% Mn, 5% Zn

