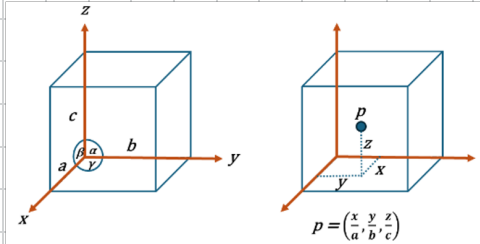
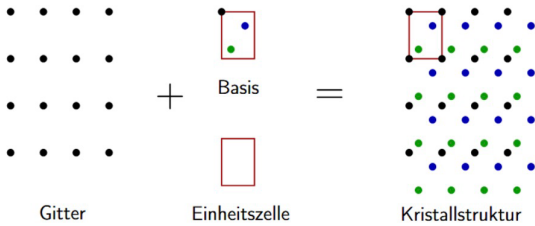
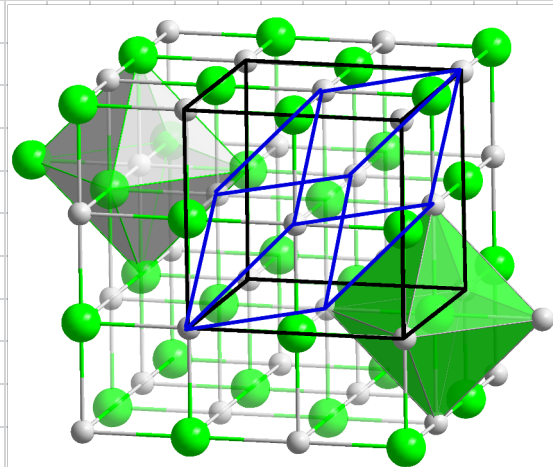
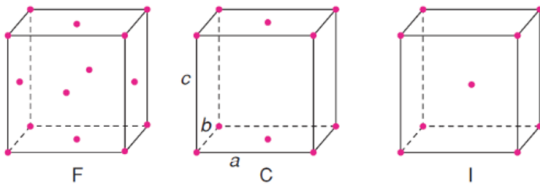


# ÜS 7 - Festkörperchemie I

Mathematisch lassen sich kristalline Festkörper über ein **Gitter** und ein **Motiv** (Basis) beschreiben. Ein Gitter ist eine unendliche Menge an Punkten die durch drei linear unabhängige Vektoren aufgespannt werden. Diese drei Vektoren spannen ein Parallelepiped (Spat) auf, die sog. **Einheitszelle**. Die Einheitszelle (Elementarzelle) ist das kleinste Volumenelement, das durch Translation den gesamten Kristall erzeugen kann und damit auch die vollständige Symmetrie des Kristalls hat. Die Länge der drei Gittervektoren  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  und die Winkel zwischen ihnen  $\alpha, \beta, \gamma$  bilden die sechs **Gitterparameter** (Zellkonstanten).

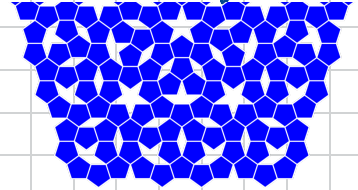
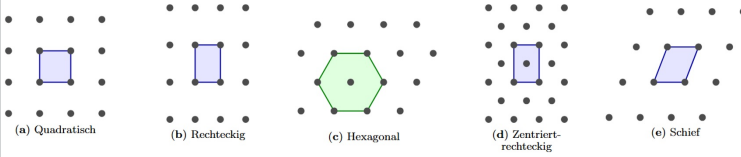


Es gibt vier Einheitszellen, eine primitive und drei zentrierte, nämlich **flächenzentrierte** (F), **basiszentrierte** (C) und **innenzentrierte** (I). Auch wenn die zentrierten Zellen mehr als einen Gitterpunkt enthalten und damit nicht minimal sind, ist es trotzdem häufig zweckmässig diese zu wählen, da sie die Symmetrie des Kristalls besser widerspiegelt.



So lässt sich im NaCl Kristallgitter sowohl eine primitive Einheitszelle (blau) wie auch eine flächenzentrierte Einheitszelle (schwarz) definieren. Letztere spiegelt jedoch die kubische Symmetrie des Kristalls wider.

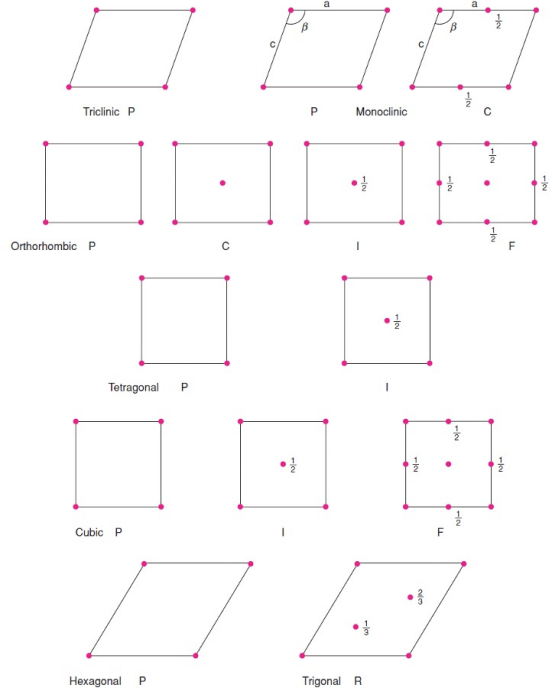
Wir versuchen nun herauszufinden, wie viele Gittertypen prinzipiell in 2D möglich sind. Auch wenn für Vektoren und Winkel beliebige Werte gewählt werden können, gibt es dennoch nur fünf Typen, da Gitter gleicher Symmetrie als äquivalent angesehen werden. Darüber hinaus gelten noch weitere kristallografische Einschränkungen, nämlich Rotationssymmetrie und Zentrierung.



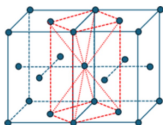
- **Rotationssymmetrie:** In einem periodischen Gitter sind nur 1-, 2-, 3-, 4- und 6-zählige Rotationsachsen möglich, da bspw. regelmäßige Fünfecke nicht lückenlos zu einer Fläche gelegt werden können.
- **Zentrierung:** Eine Zentrierung ist nur im rechteckigen System sinnvoll, da bspw. im quadratischen Fall eine Zentrierung zu kleineren Quadratischen Gittern führen würde.

Betrachten wir nun den Fall für 3D, wobei wir hier die 2D-Gitter um einen dritten Vektor und dritten Winkel erweitern und gleichsymmetrische Gitter eliminieren.

System	Achsen	Winkel	Bravais-Gitter
Kubisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Orthorhombisch	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
Trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
Monoklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	
Triklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	



■ **Example 3.1 — Redundanz bestimmter Zentrierungen.** Betrachtet man zwei benachbarte  $F$ -zentrierte tetragonale Einheitszellen, so erkennt man, dass sich eine kleinere tetragonale Zelle konstruieren lässt, die raumzentriert ( $I$ ) ist. Die neue Zelle hat die Basisvektoren  $\mathbf{a}' = \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b})$  und  $\mathbf{b}' = \frac{1}{2}(-\mathbf{a} + \mathbf{b})$ , wodurch  $a' = b' = a/\sqrt{2}$  gilt, während  $c' = c$  unverändert bleibt. Da diese kleinere Zelle dieselbe Punktsymmetrie besitzt und das Gitter vollständig beschreibt, ist tetragonal- $F$  äquivalent zu tetragonal- $I$ . Es handelt sich nicht um ein neues Bravais-Gitter. ■



Das Gitter allein beschreibt nur die Periodizität eines Kristalls, nicht seinen tatsächlichen Aufbau, weswegen an jedem Gitterpunkt ein Motiv platziert werden muss. Das Motiv (Basis) ist eine Gruppe von Atomen, Ionen oder Molekülen, die mit jedem Gitterpunkt assoziiert ist.

■ **Example 3.2 — Kupfer vs. Diamant.** Kupfer kristallisiert in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter mit einem einatomigen Motiv: An jedem der vier Gitterpunkte der konventionellen Zelle sitzt genau ein Cu-Atom. Diamant hingegen besitzt ebenfalls ein fcc-Gitter, aber ein zweiatomiges Motiv: An jedem Gitterpunkt sitzen zwei Kohlenstoffatome, eines bei  $(0,0,0)$  und eines bei  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ . Die konventionelle Zelle von Diamant enthält daher  $4 \times 2 = 8$  Atome.

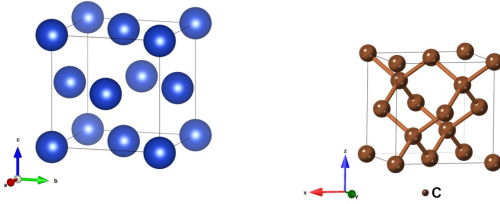
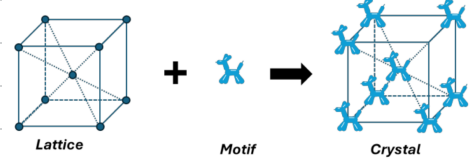


Abbildung 3.10: Visualisierung der Kristallstrukturen von Kupfer (links) und Diamant (rechts). Beide besitzen ein kubisch-flächenzentriertes Gitter, unterscheiden sich jedoch im Motiv: Kupfer hat ein einatomiges Motiv, Diamant ein zweiatomiges.

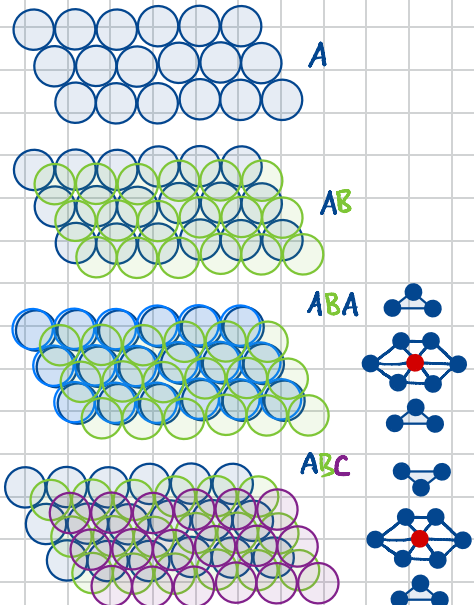
## Kugelpackungen

Kugelpackungen sind ein Modell mit dessen Hilfe sich recht zuverlässig die Kristallstruktur vieler Verbindungen vorhersagen lässt. Dafür stellt man sich die Atome als starre Kugeln gleicher Größe vor, die den Raum möglichst effizient ausfüllen. Wir betrachten die Struktur dafür schichtweise.

- In der Ebene ist die hexagonale Schicht in der jede Kugel von sechs Nachbarn umgeben ist, die dichteste (Schicht A)
- Die zweite Schicht liegt in den Dreiecksmulden der ersten Schicht (Schicht B)

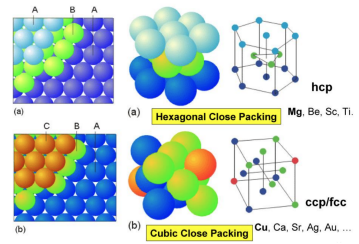
Danach ergeben sich zwei Möglichkeiten:

- **Hexagonal dichteste Packung (hcp)**  
Die dritte Schicht liegt direkt über der ersten (ABA)
- **Kubisch dichteste Packung (ccp)**  
Die dritte Schicht liegt über den noch unbenutzten Mulden (ABC)



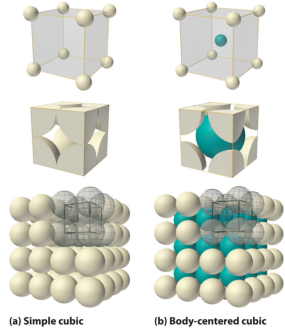
Beide Packungen erreichen die maximale Packungsdichte von  $\frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 74.05\%$

Die hcp entspricht einem hexagonalen Gitter und die ccp einem cubic face centered Gitter (fcc). Die wird vor allem ersichtlich, wenn man die ccp Struktur schräg aufschneidet entlang neu definierter Schichten.



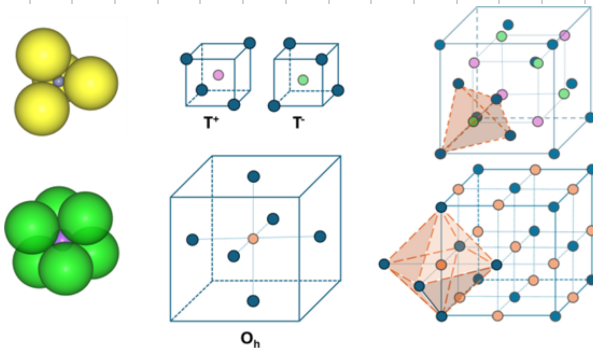
Neben den dichtesten Kugelpackungen hcp und ccp gibt es auch zwei Kugelpackungen, die keine effizienteste Raumerfüllung haben, jedoch trotzdem von vielen Kristallen als Struktur angenommen wird.

- **Simple cubic (sc)**: Nur Kugeln an den Eckpunkten eines Würfels (kubisch primitives Gitter). Nur Po!
- **Body centered cubic (bcc)**: Kugeln an den Ecken und zentriert (kubisch innenzentriertes Gitter).



Packungstyp	Koordinationszahl	Packungsdichte	Beispiele
hcp (ABAB...)	12	74,05%	Mg, Zn, Ti
ccp/fcc (ABCABC...)	12	74,05%	Cu, Ag, Au, Al
bcc	8	68,02%	Fe, Cr, W, Na
sc	6	52,36%	Po

In jeder Kugelpackung entstehen Hohlräume. Diese Lücken sind für uns besonders wichtig, da viele Salze als Anionenpackung kristallisieren in dessen Lücken die kationen Platz nehmen. Wir unterscheiden dabei zwischen Tetraederlücke und Oktaederlücke.








- **Tetraederlücke**: Zwischen 4 Kugeln, die einen Tetraeder aufspannen. (hcp & ccp: N Kugeln  $\Rightarrow$  2N TL)
- **Oktaederlücke**: Zwischen 6 Kugeln, die einen Oktaeder aufspannen. (hcp & ccp: N Kugeln  $\Rightarrow$  N OL)

Lückentyp	Koordinationszahl	Radienverhältnis $r/R$
Tetraederlücke	4	$\sqrt{3}/2 - 1 \approx 0,225$
Oktaederlücke	6	$\sqrt{2} - 1 \approx 0,414$

Die Größe der Lücke hängt vom Radius R der packenden Kugeln ab, wobei Tetraederlücken deutlich kleiner als die Oktaederlücken sind. Um nun einen educted guess für die Kristallstruktur zu treffen muss vor allem die Stöchiometrie des Salzes und das **Ionenradienverhältnis  $r_+/r_-$**  betrachtet werden. Die Grundidee ist, dass Kationen Koordinationsumgebungen be-

Vorzügen, in denen sich möglichst viele Anionen berühren, ohne dass diese sich gegenseitig abstossen.

Radienverhältnis $r_+/r_-$	Koordinationszahl	Geometrie	Darstellung
< 0.155	2	Linear	
0.155 – 0.225	3	Trigonal-planar	
0.225 – 0.414	4	Tetraedrisch	
0.414 – 0.732	6	Oктаedrisch	
0.732 – 1.000	8	Kubisch	

**Ergänzendes 3.4 — Grenzen des Radienverhältnis-Konzepts.** Die Radienverhältnis-Regeln bieten eine nützliche erste Orientierung, haben aber deutliche Grenzen:

1. *Ionenradien sind nicht scharf definiert:* Die Elektronendichte fällt kontinuierlich ab; tabulierte Radien hängen von Koordinationszahl und Bindungscharakter ab.
2. *Kovalente Bindungsanteile:* Viele „Ionenkristalle“ haben erheblichen kovalenten Charakter, der die Struktur beeinflusst.
3. *Polarisation:* Grosse Anionen werden durch kleine, hochgeladene Kationen polarisiert (Fajans-Regeln), was die effektiven Radien verändert.
4. *Historische Statistik:* Empirisch werden die vorhergesagten Strukturen in etwa 2/3 der Fälle gefunden – besser als Zufall, aber keine zuverlässige Vorhersage.  
Dennoch bleibt das Konzept wertvoll als didaktisches Werkzeug und für qualitative Abschätzungen. Für quantitative Strukturvorhersagen werden heute computergestützte Methoden eingesetzt.