

# Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen

- Beschreibung von Kristallstrukturen durch:
  - Elementarzellen:

Vollständige Beschreibung der Kristallstruktur durch Größe, Form und Symmetrie der Elementarzelle (translationsinvarianter Teil der Kristallstruktur) sowie die Lagen (Koordinaten) der Atome in dieser Zelle.
  - Koordinationspolyeder:

Beschreibung der Kristallstruktur und der Kristallchemie mittels Art und Anordnung bzw. Durchdringung der Koordinationspolyeder ausgewählter Atome oder Ionen.
  - Dichte Packungen:

Beschreibung der Kristallstruktur und der Kristallchemie durch die Packung der sie bildenden Atome, Ionen oder Moleküle.

# Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen

- Dicht/dichtest gepackte Strukturen:

- Konzept:

Bevorzugte Ausbildung von Strukturen mit maximaler Dichte führte zum *Konzept der dichten/dichtesten Packung* für die Beschreibung metallischer, ionischer, kovalenter und molekularer Kristallstrukturen. Es basiert auf der dreidimensionalen Anordnung von Kugeln gleicher Größe mit der größten Dichte.

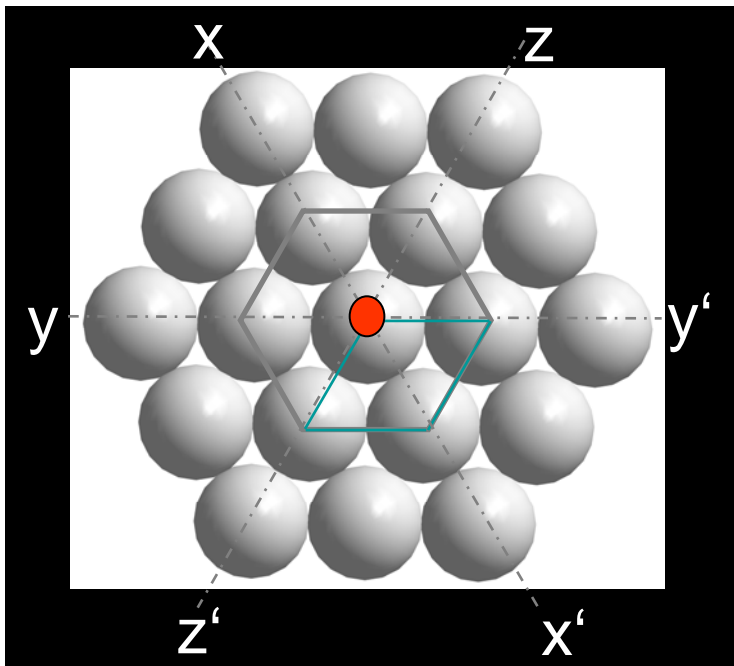
- Dichteste (Kugel-) Packungen:

Die dichteste zweidimensionale Kugelpackung ist eine Schicht, in der jede Kugel von sechs sich berührenden Kugeln umgeben ist. Dabei entstehen *dicht gepackte* (hexagonale) *Schichten*.

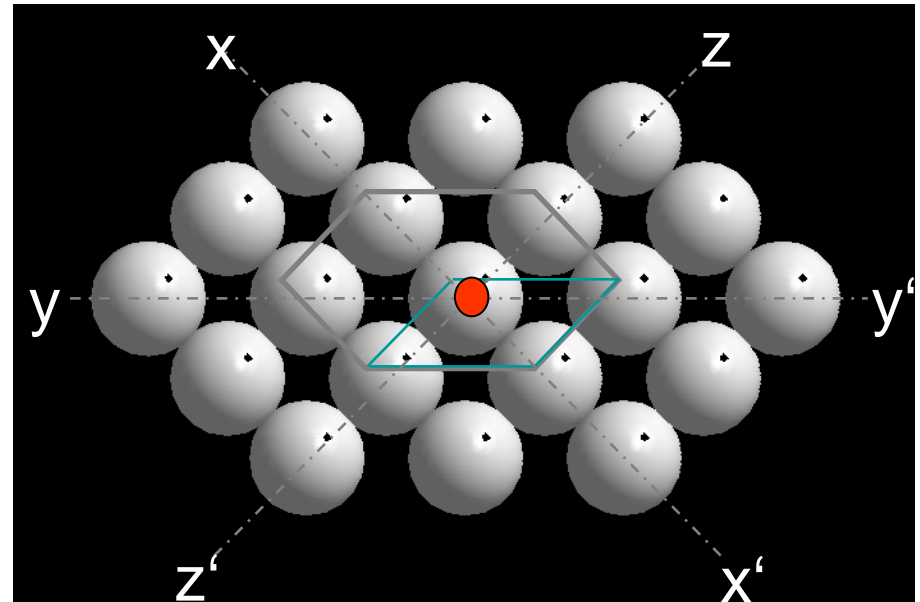
Die dichteste dreidimensionale Kugelpackung ist die Stapelung dicht gepackter (hexagonaler) Schichten unter Ausbildung von *dichtest gepackten Strukturen*.

# Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen

Dichteste (Kugel-) Packungen sind Stapelvarianten dicht gepackter (hexagonaler) (Kugel-) Schichten!



Dichte Packung in  $xx'$ ,  $yy'$ ,  $zz'$   
**Dicht gepackte Schicht**



Dichte Packung in  $xx'$ ,  $zz'$ , nicht in  $yy'$   
**Nicht dicht gepackte Schicht**

# Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen

- Dicht/dichtest gepackte Strukturen:

- Dichteste (Kugel-) Packungen:

Die platzsparendste Anordnung zweier dicht gepackter Schichten A und B ist die, in der jede Kugel der einen Schicht in der durch drei Kugeln der anderen Schicht gebildeten Vertiefung liegt.

Daraus resultieren die

- *hexagonal dichteste (Kugel-) Packung* (hdp bzw. *hcp*) mit der Schichtfolge ...ABABAB... ( $\Rightarrow$  *hexagonale* Elementarzelle),
- *kubisch dichteste (Kugel-) Packung* (kdp bzw. *ccp*) mit der Schichtfolge ...ABCABCABC... ( $\Rightarrow$  *kubische* Elementarzelle).

Ein charakteristisches Merkmal dieser dichtesten (bzw. eutaktischen) (Kugel-) Packungen ist, dass jede Kugel von zwölf benachbarten Kugeln (in Form eines Kuboktaeders bzw. Antikuboktaeders) umgeben ist.

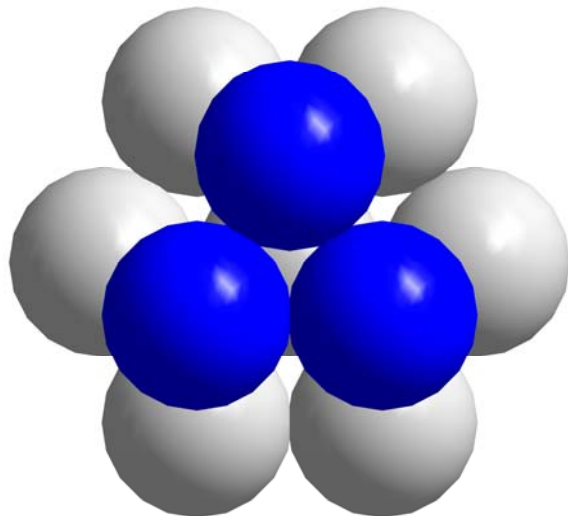
Die Raumerfüllung ist in beiden Fällen 74 %.

- Mischformen aus *hcp*- und *ccp*-Anordnungen sind ebenfalls möglich (z.B. bei  $\alpha$ -La mit der Schichtfolge ABACA).

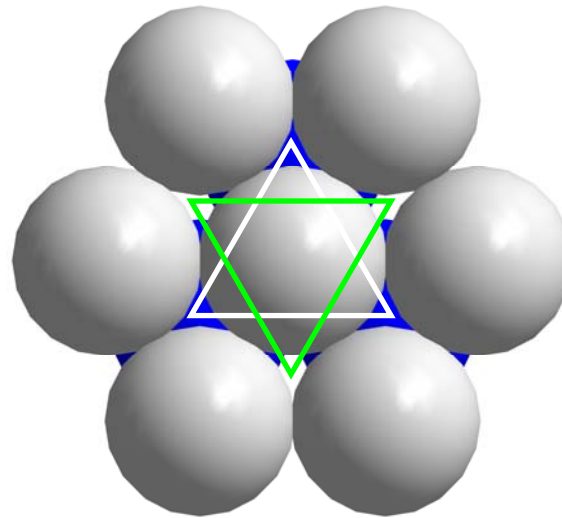
# Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen

Stapelvarianten dicht gepackter (hexagonaler) Kugelschichten

Schichtfolge **ABABAB**

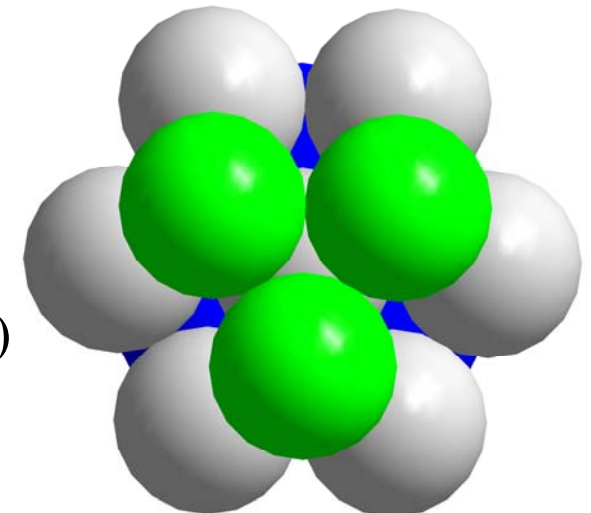


*hexagonal dichteste Packung*



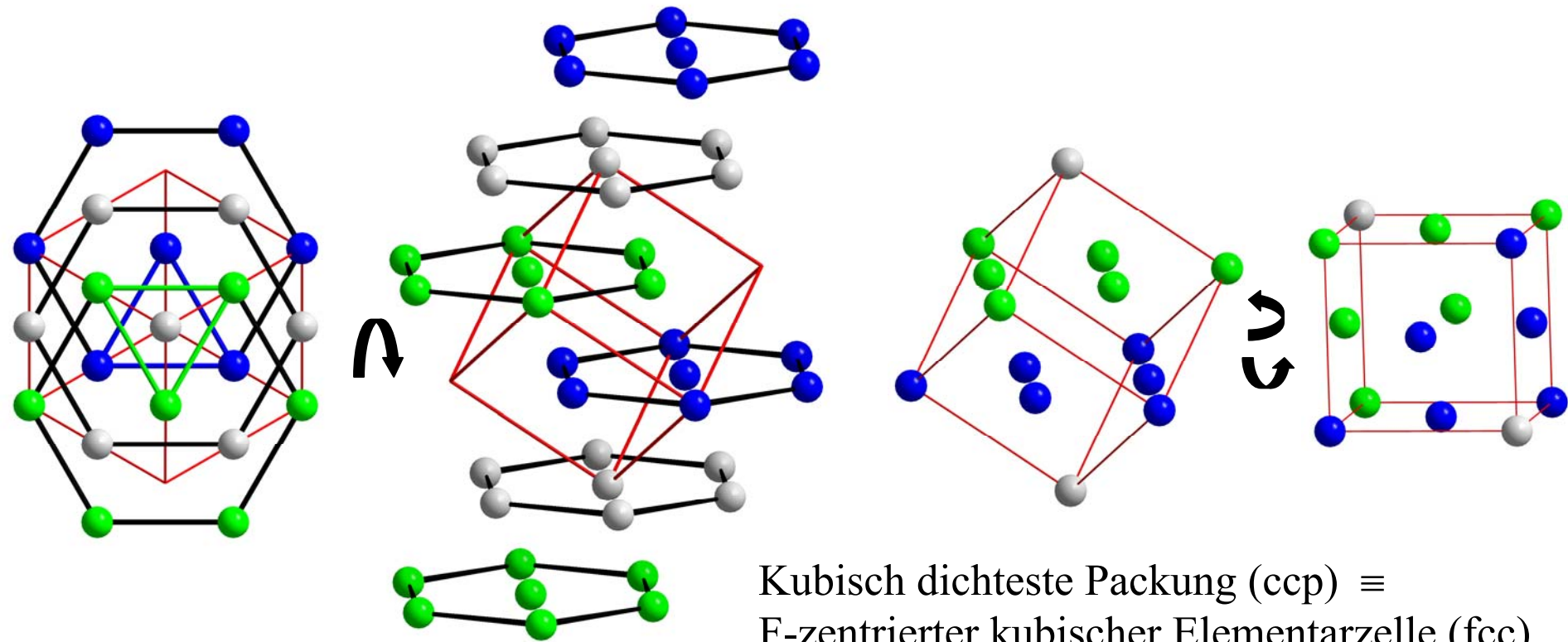
Schicht A (blau) und B (grau)

Schichtfolge **ABCABC**



*kubisch dichteste Packung*

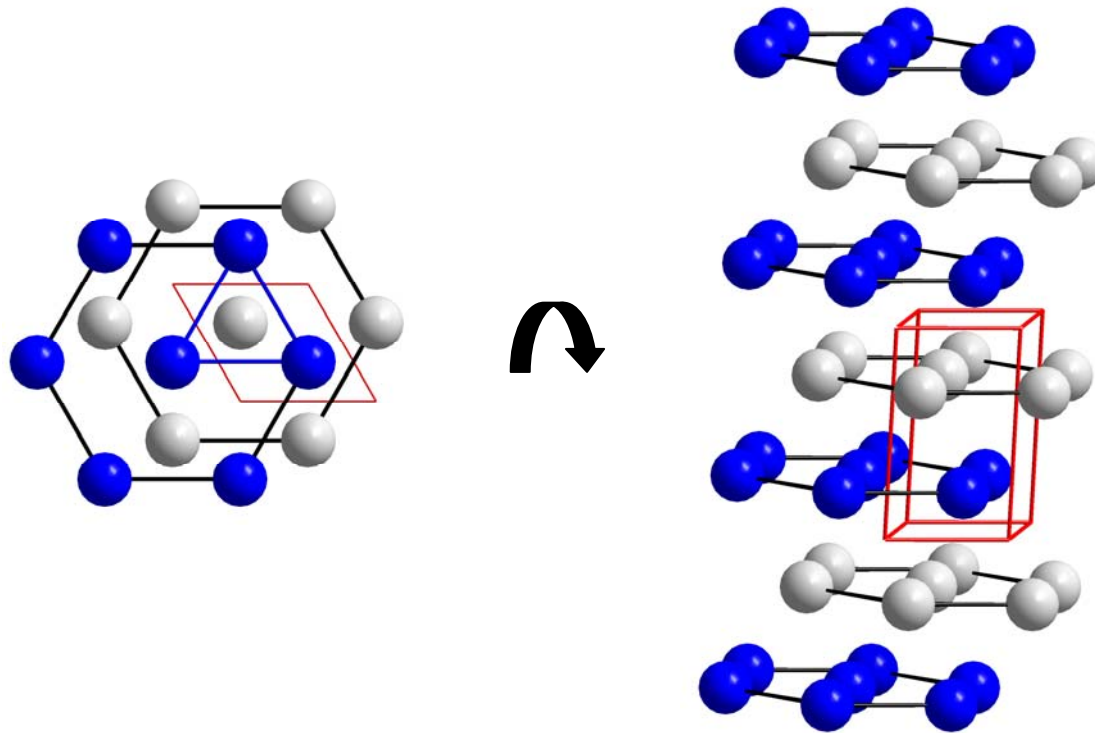
# Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen



Kubisch dichteste Packung (ccp)  $\equiv$   
F-zentrierter kubischer Elementarzelle (fcc)  
(sofern alle Atome, Ionen etc. gleich sind!)

Kubisch dichteste (Kugel-) Packung (ccp) mit Schichtfolge **ABCABC**

# Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen



Hexagonal dichteste (Kugel-) Packung (hcp) mit Schichtfolge **ABABAB**

# Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen

- Dicht/dichtest gepackte Strukturen:

- Sonstige (Kugel-) Packungen:

Weniger dichte Packungen resultieren aus der Stapelung nicht dicht gepackter, z.B. quadratischer, Schichten, wie z.B. die

- *raumzentrierte (Kugel-) Packung* (krz bzw. *bcc*) mit 68 % Raumerfüllung und der Schichtfolge ...ABABAB... (⇒ *kubische* Elementarzelle).
    - *einfach kubische (Kugel-) Packung* mit 52 % Raumerfüllung und der Schichtfolge AAAAAA (⇒ *kubische* Elementarzelle).



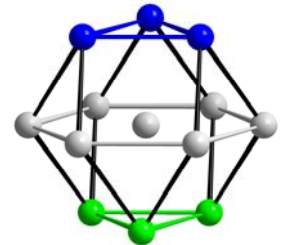
# Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen

Typ Raumerfüllung Strukturtyp Koordinationszahl/-polyeder

ccp 74,05%

Cu-Typ

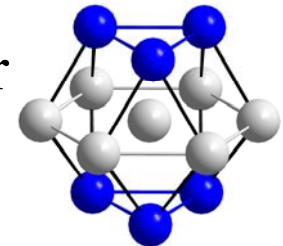
12 Kuboktaeder



hcp 74,05%

Mg-Typ

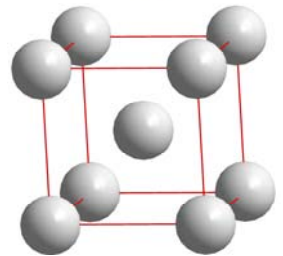
12 Antikuboctaeder



bcc 68,02%

W-Typ

8 Würfel



# Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen

- Elementstrukturen

Li	Be											B	C
Na	Mg											Al	Si
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb

hcp      ccp      bcc

Viele Elemente bilden Kristallstrukturen mit dichtester (hcp), (ccp) bzw. dichter (bcc) Packung der Elementatome

# Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen

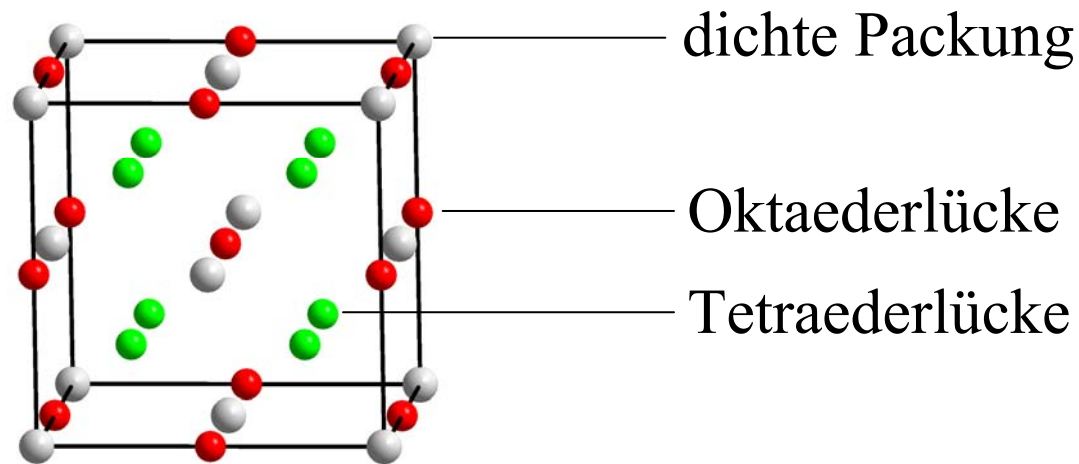
## Kugelpackungen enthalten Lücken

Lücken		ccp	hcp
Tetraederlücken	T	8	4
Oktaederlücken	O	4	2

Die Lücken sind strukturbedingt und können durch kleinere Kugeln (bzw. Atome, Ionen, Moleküle etc.) besetzt werden.

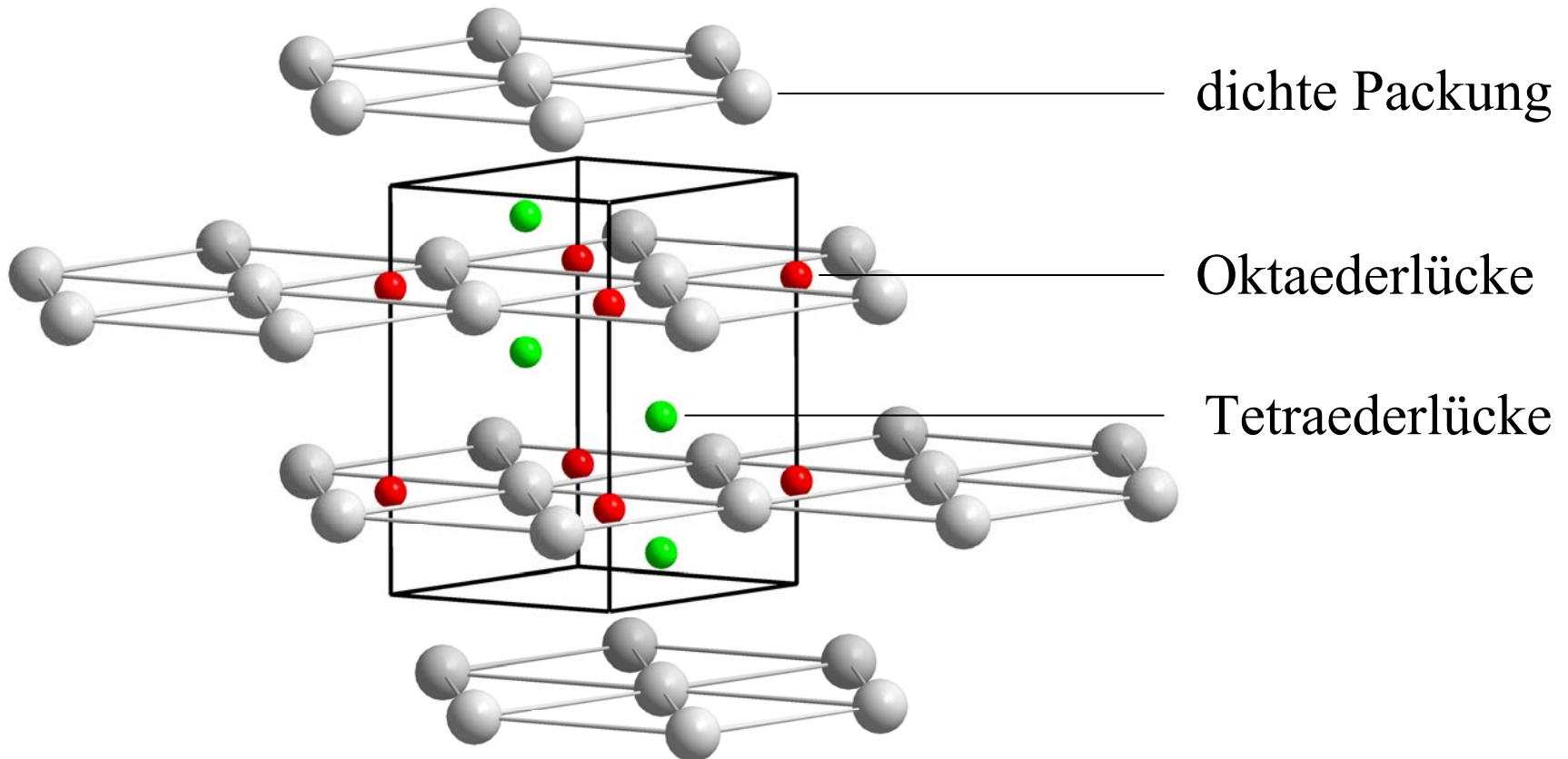
# Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen

## Lücken in ccp-Anordnungen



# Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen

## Lücken in hcp-Anordnungen



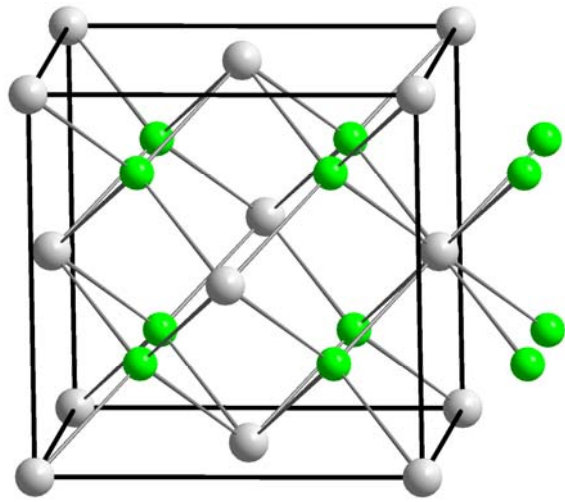
# Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen

## Aufgefüllte dichteste Kugelpackungen

hcp	T	O	ccp	T	O
<u>Na<sub>3</sub>As</u>	voll	voll	<u>Li<sub>3</sub>Bi</u>	voll	voll
<u>ReB<sub>2</sub></u>	voll	-/-	<u>CaF<sub>2</sub></u>	voll	-/-
<u>NiAs</u>	-/-	voll	NaCl	-/-	voll
<u>ZnS (W)</u>	halb	-/-	<u>ZnS (ZB)</u>	halb	-/-
<u>CdI<sub>2</sub></u>	-/-	halb	<u>CdCl<sub>2</sub></u>	-/-	halb

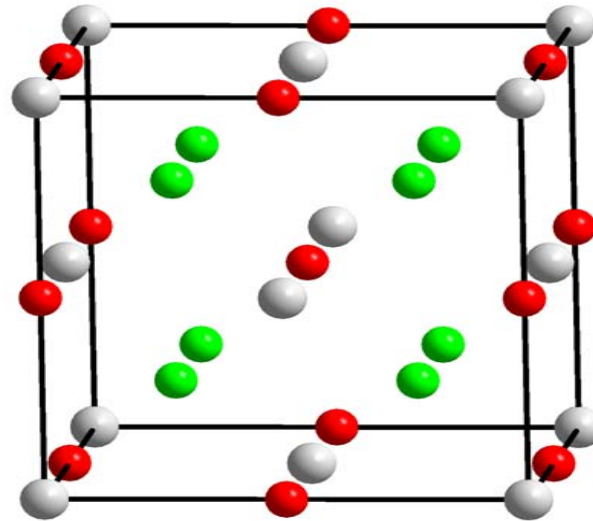
Meist sind die Anionen wegen ihrer Größe dicht gepackt!

Sonst *anti*-Typ, z.B. CaF<sub>2</sub> mit dichtest gepackten Ca<sup>2+</sup>-Ionen.

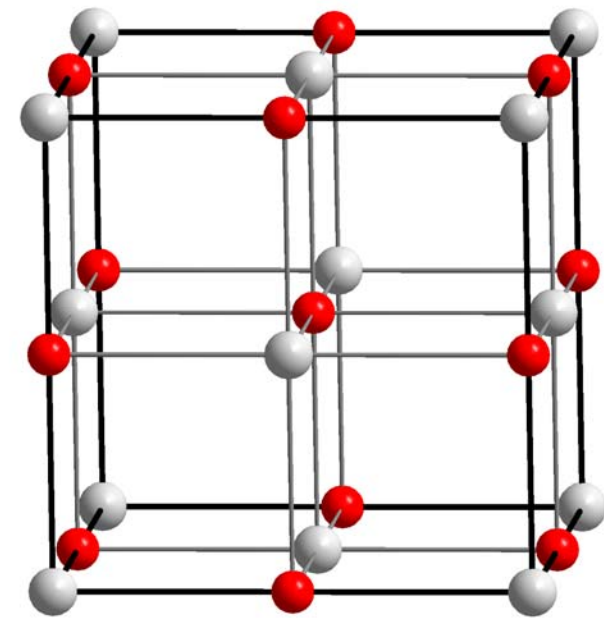


$\underline{\text{CaF}}_2$

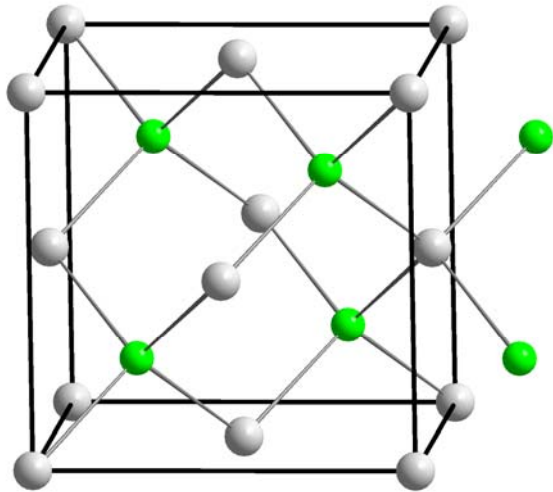
Auffüllungsvarianten  
von **ccp**-Anordnungen



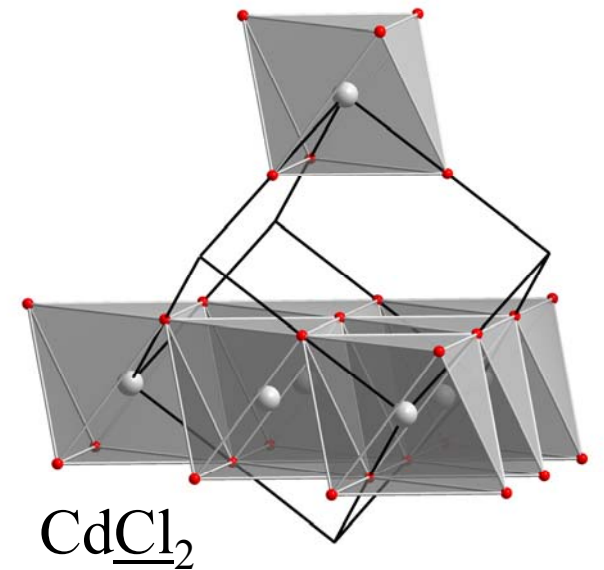
$\text{Li}_3\underline{\text{Bi}}$



$\text{NaCl}$

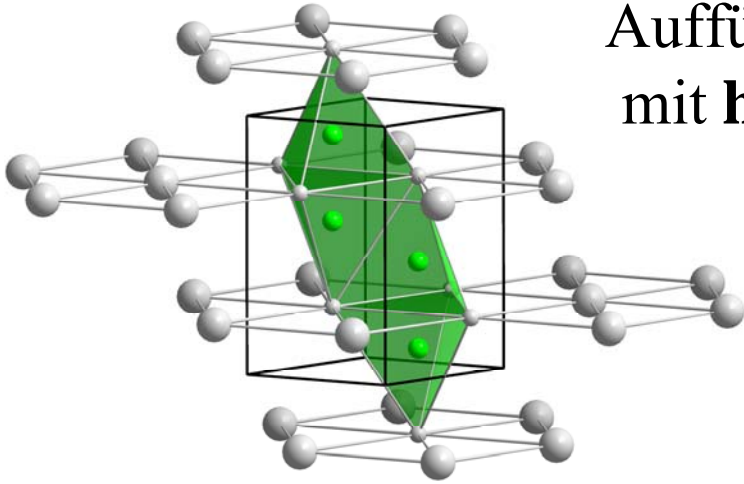


$\text{Zn}\underline{\text{S}}$  (ZB)

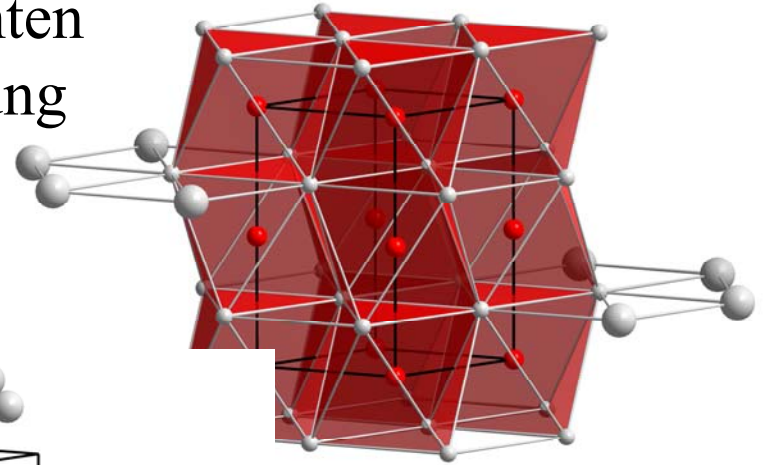


$\text{Cd}\underline{\text{Cl}}_2$

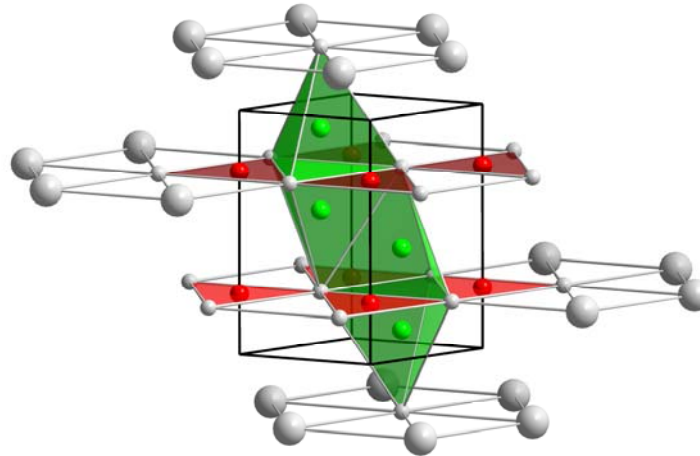
Auffüllungsvarianten  
mit **hcp**-Anordnung



ReB<sub>2</sub>

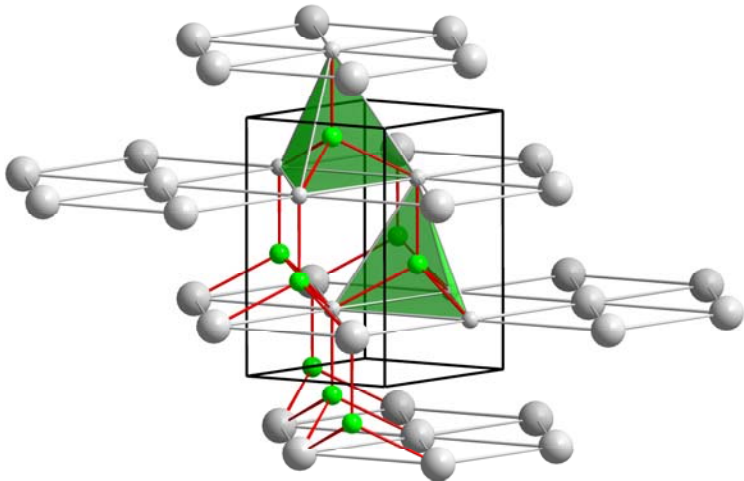


NiAs

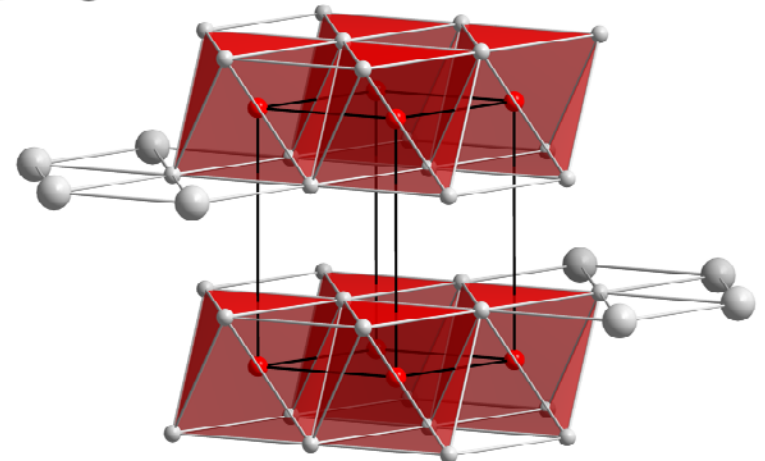


Na<sub>3</sub>As

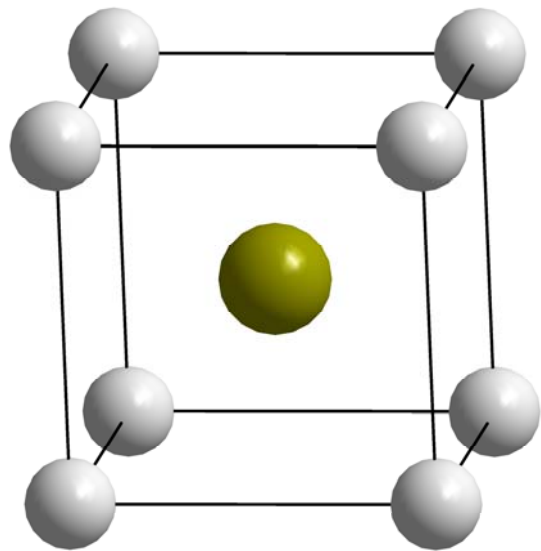
ZnS (W)



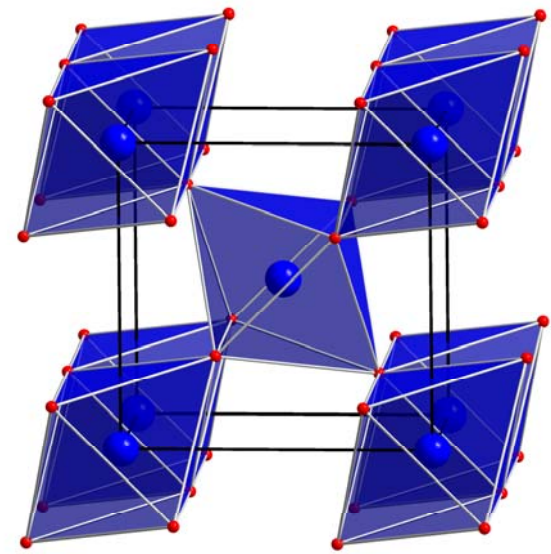
CdI<sub>2</sub>







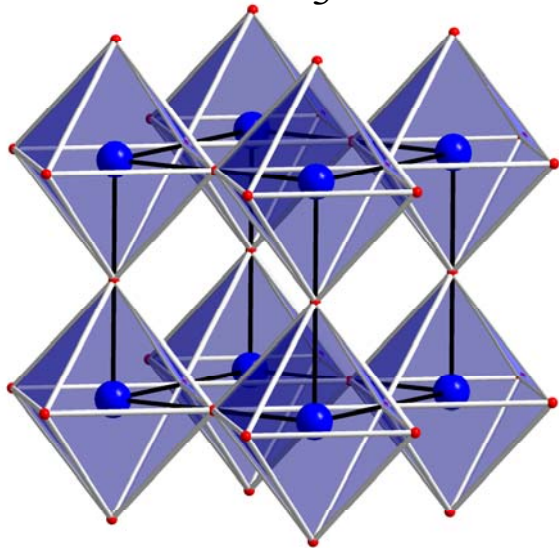
CsCl



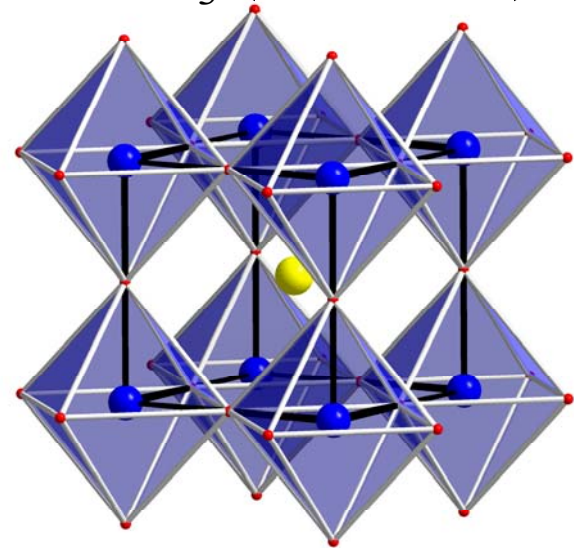
TiO<sub>2</sub> (Rutil)

## Weitere wichtige Strukturtypen

ReO<sub>3</sub>



CaTiO<sub>3</sub> (Perowskit)



# Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen

## Kristallstruktur des Spinells $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ bzw. $\text{AB}_2\text{O}_4$

- $\text{O}^{2-}$  : Bildet eine kubisch dichteste Packung ( $\Rightarrow \text{O}$ )
- $\text{Mg}^{2+}$  : Besetzt  $\frac{1}{8}$  der Tetraederlücken ( $\Rightarrow \text{A}$ )
- $\text{Al}^{3+}$  : Besetzt  $\frac{1}{2}$  der Oktaederlücken ( $\Rightarrow \text{B}$ )

Neben den „normalen“ Spinellen gibt es auch „inverse“ Spinelle



A und B können dabei verschiedene Wertigkeiten aufweisen:

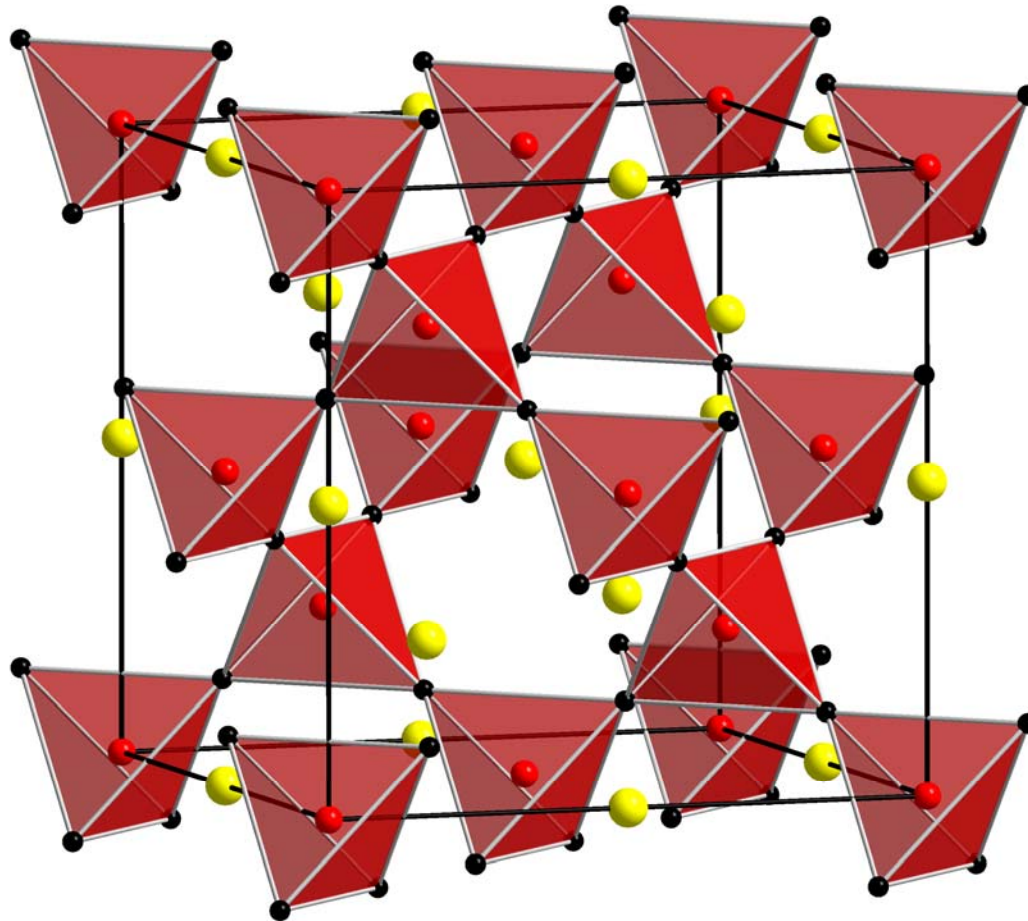


Außerdem: Thiospinelle ( $\text{AB}_2\text{S}_4$ ), Chlorospinelle ( $\text{AB}_2\text{Cl}_4$ ) etc.

# Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen

Normale Spinelle:

$\text{MgAl}_2\text{O}_4$   
 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$   
 $\text{FeAl}_2\text{O}_4$   
 $\text{FeCr}_2\text{O}_4$   
 $\text{CoAl}_2\text{O}_4$   
 $\text{CoCo}_2\text{O}_4$   
 $\text{NiAl}_2\text{O}_4$   
 $\text{MnAl}_2\text{O}_4$   
 $\text{MnMn}_2\text{O}_4$   
 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$   
 $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$



Inverse Spinelle:

$\text{FeFe}_2\text{O}_4$   
 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$   
 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$   
 $\text{MgFe}_2\text{O}_4$   
 $\text{MgGa}_2\text{O}_4$   
 $\text{MgIn}_2\text{O}_4$   
 $\text{TiMg}_2\text{O}_4$   
 $\text{TiFe}_2\text{O}_4$   
 $\text{TiZn}_2\text{O}_4$   
 $\text{SnZn}_2\text{O}_4$   
 $\text{SnCo}_2\text{O}_4$