

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.

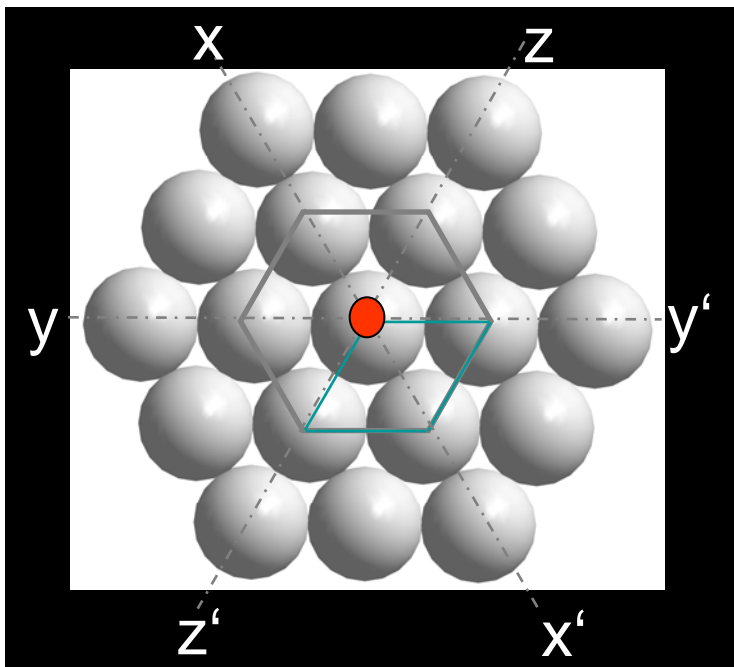
- Dichteste (Kugel-) Packungen:

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

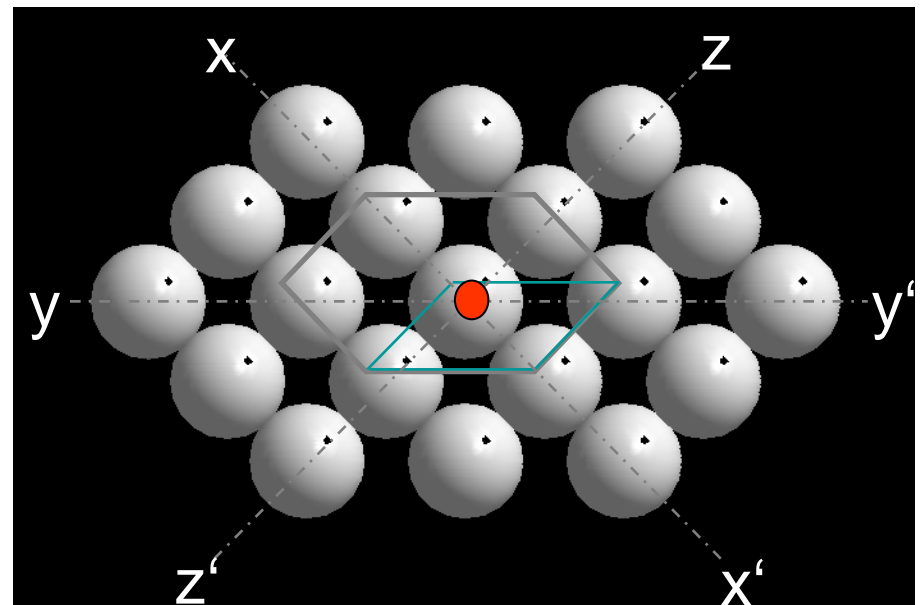
Die dichteste dreidimensionale Kugelpackung ist die Stapelung dicht gepackter (hexagonaler) Schichten unter Ausbildung von *dichtest gepackten Strukturen*.

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.

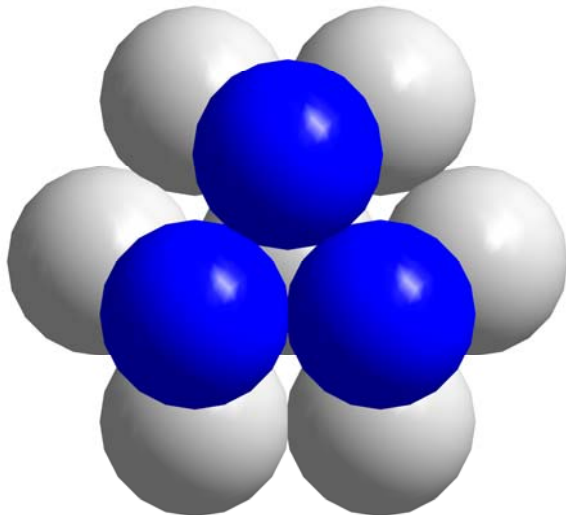
Die Raumerfüllung ist in beiden Fällen 74 %.

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

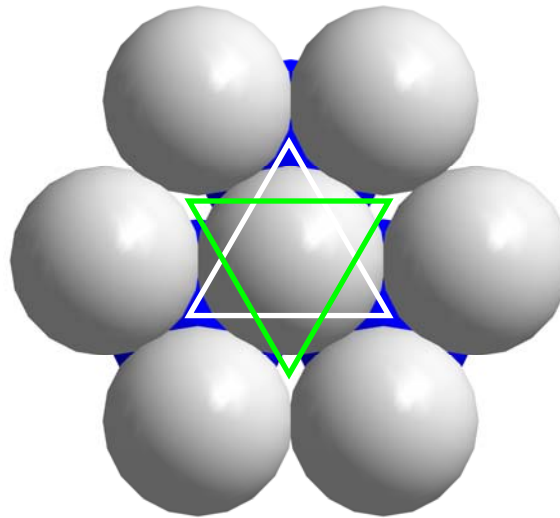
Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen

Stapelvarianten dicht gepackter (hexagonaler) Kugelschichten

Schichtfolge **ABABAB**

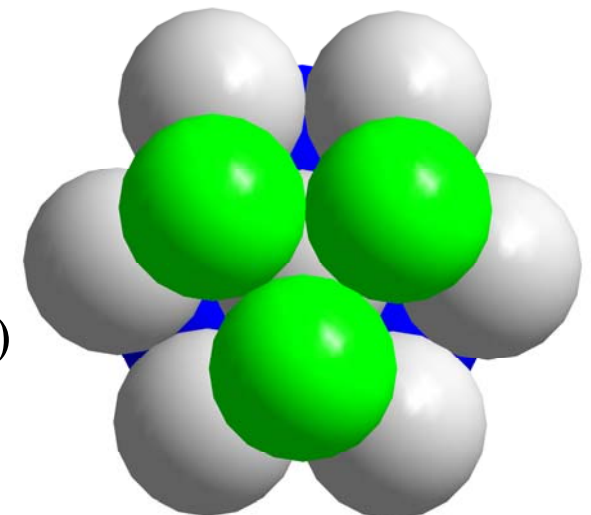


hexagonal dichteste Packung



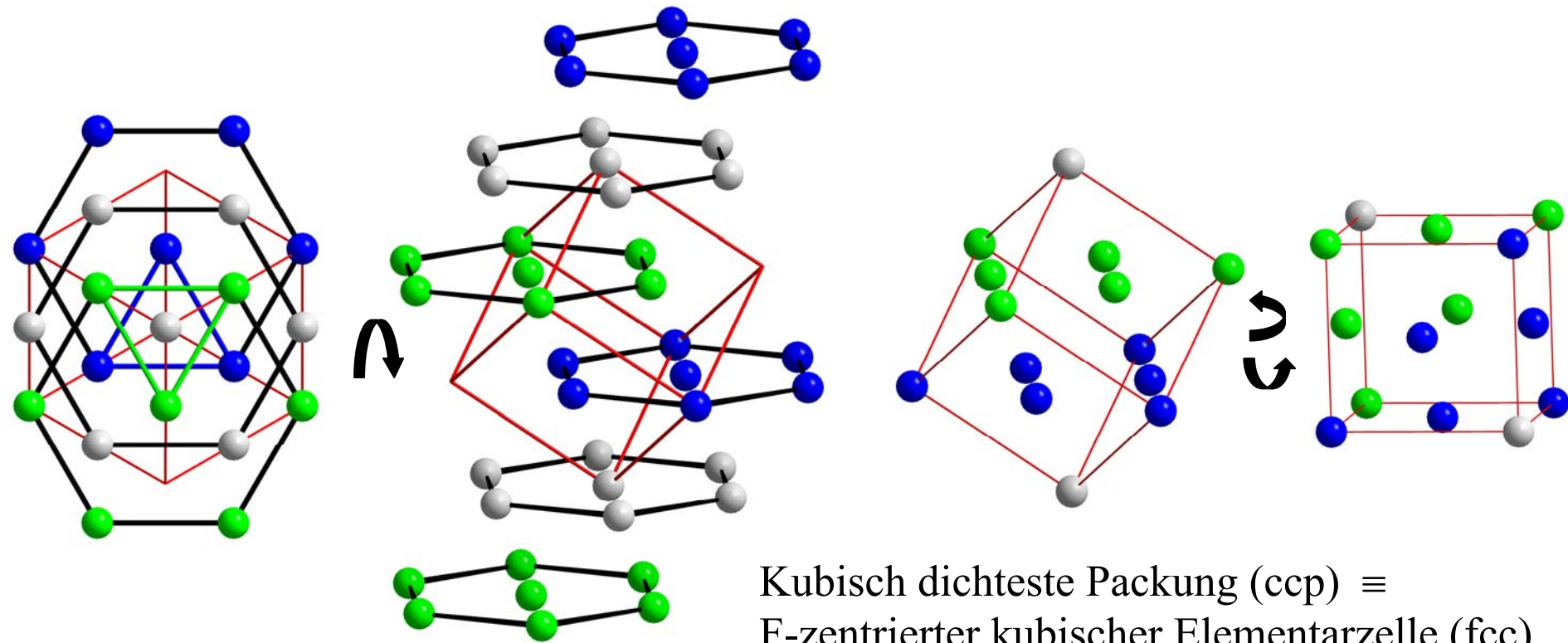
Schicht A (blau) und B (grau)

Schichtfolge **ABCABC**



kubisch dichteste Packung

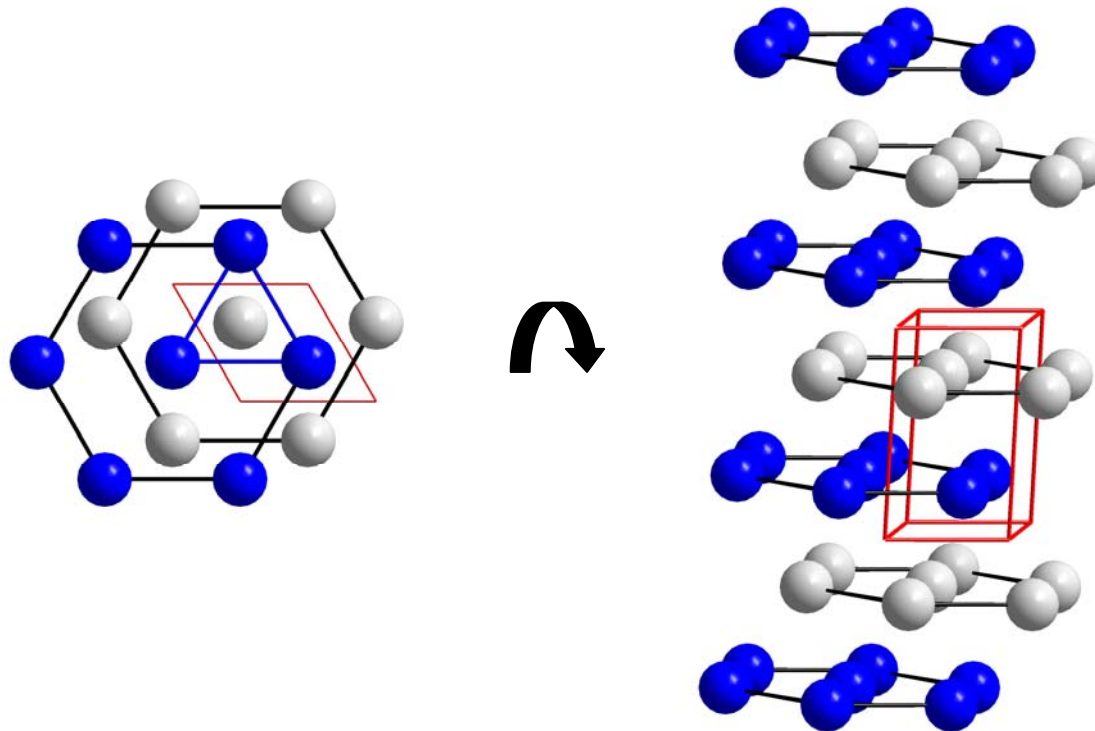
Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen



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).

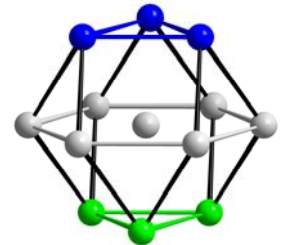
Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen

Typ Raumerfüllung Strukturtyp Koordinationszahl/-polyeder

ccp 74,05%

Cu-Typ

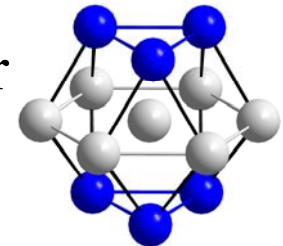
12 Kuboktaeder



hcp 74,05%

Mg-Typ

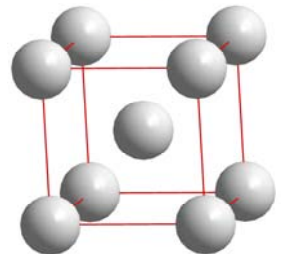
12 Antikuboctaeder



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

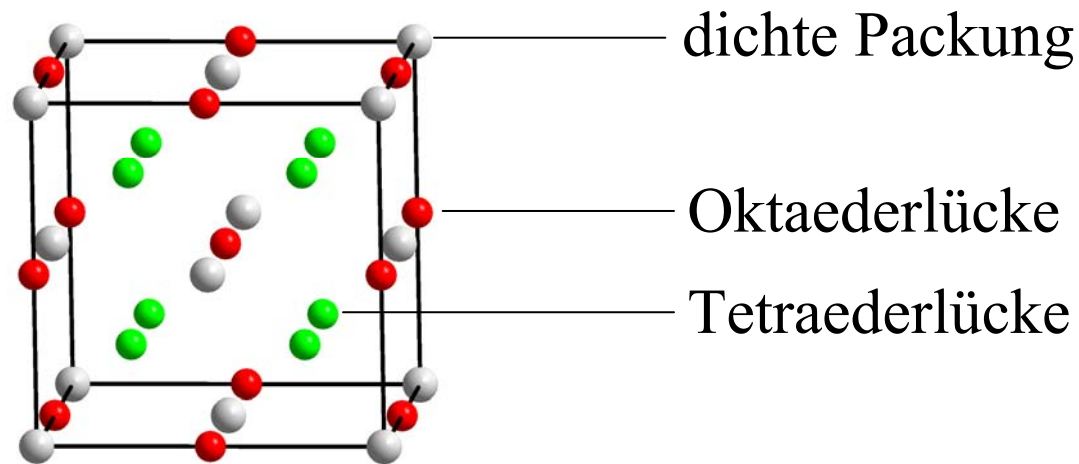
Kugelpackungen enthalten Lücken

| 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.

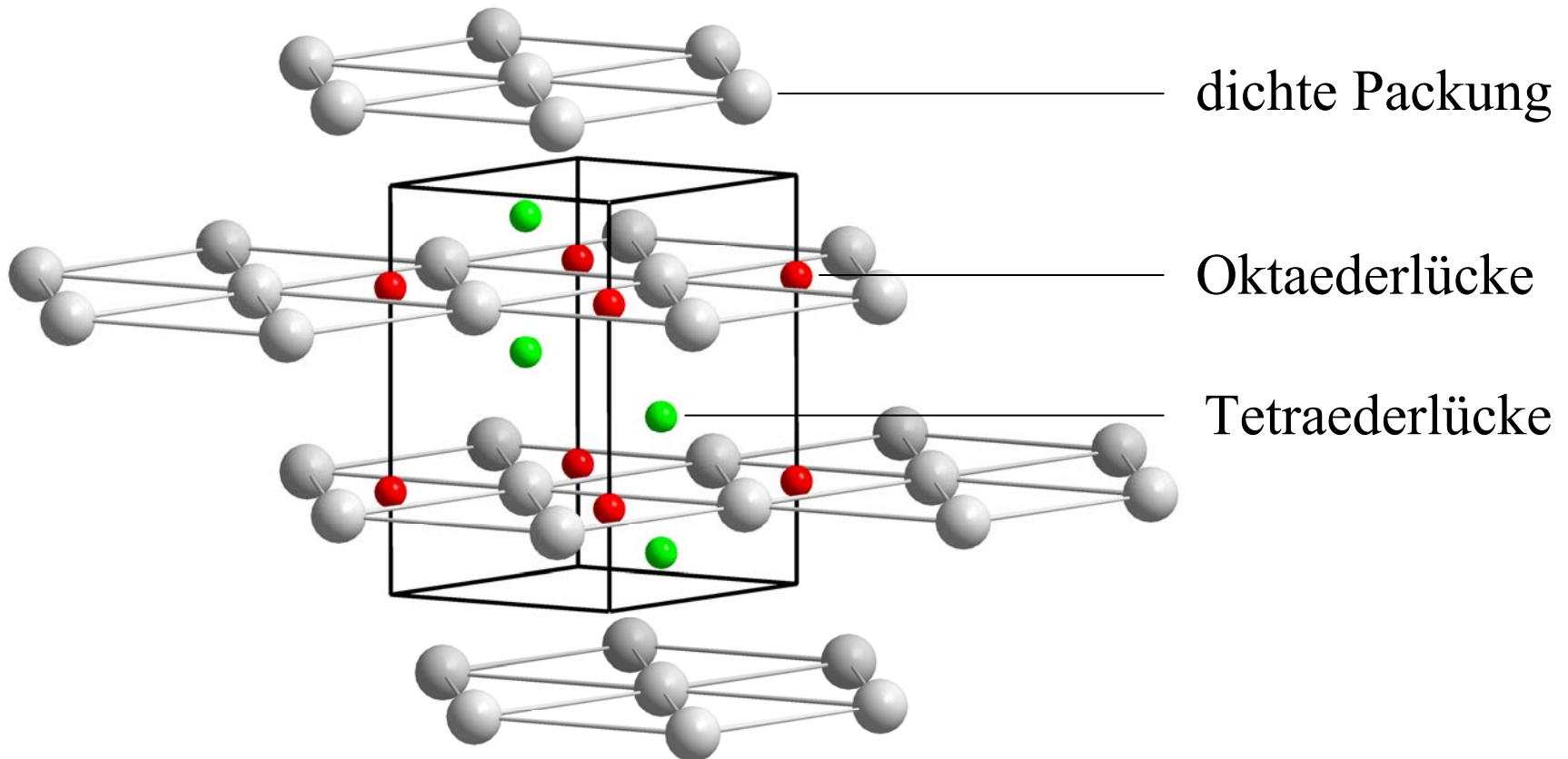
Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen

Lücken in ccp-Anordnungen



Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen

Lücken in hcp-Anordnungen



Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen

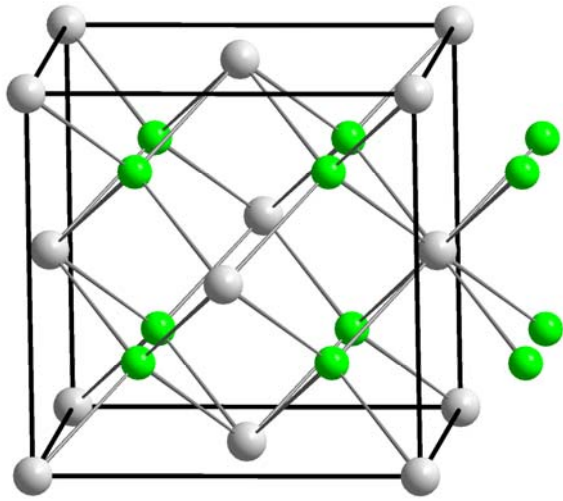
Aufgefüllte dichteste Kugelpackungen

| hcp | T | O | ccp | T | O |
|-------------------------|------|------|-------------------------|------|------|
| <u>Na₃As</u> | voll | voll | <u>Li₃Bi</u> | voll | voll |
| <u>ReB₂</u> | voll | -/- | <u>CaF₂</u> | voll | -/- |
| <u>NiAs</u> | -/- | voll | NaCl | -/- | voll |
| <u>ZnS (W)</u> | halb | -/- | <u>ZnS (ZB)</u> | halb | -/- |
| <u>CdI₂</u> | -/- | halb | <u>CdCl₂</u> | -/- | halb |

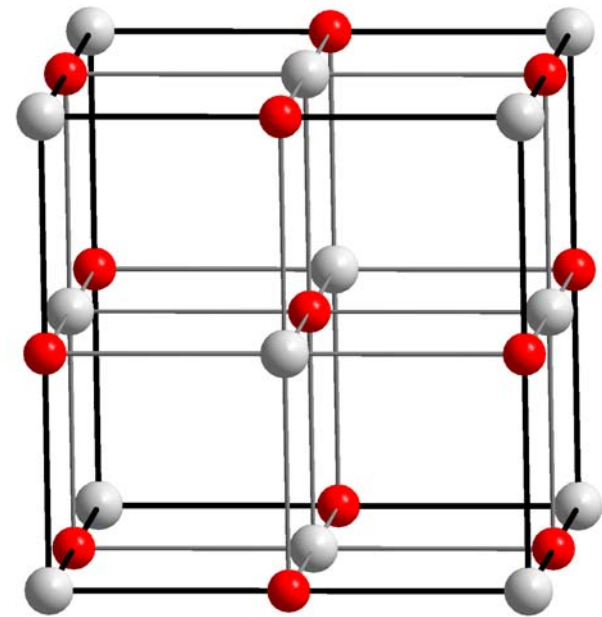
Meist sind die Anionen wegen ihrer Größe dicht gepackt!

Sonst *anti*-Typ, z.B. CaF₂ mit dichtest gepackten Ca²⁺-Ionen.

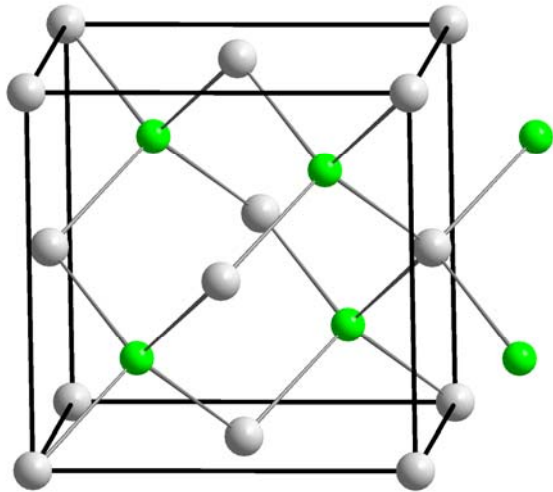
Auffüllungsvarianten
von **ccp**-Anordnungen



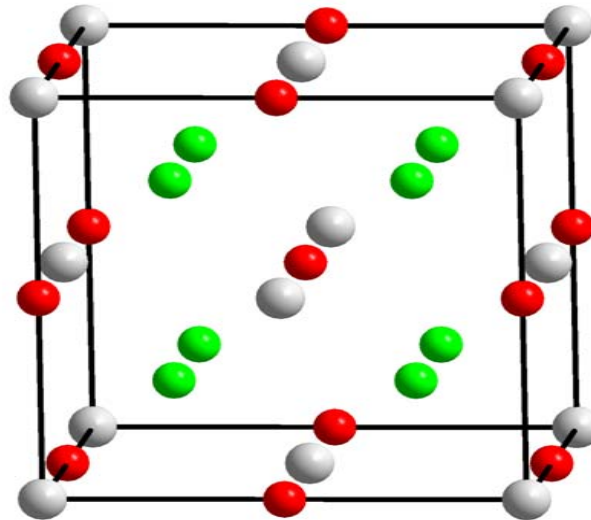
CaF₂



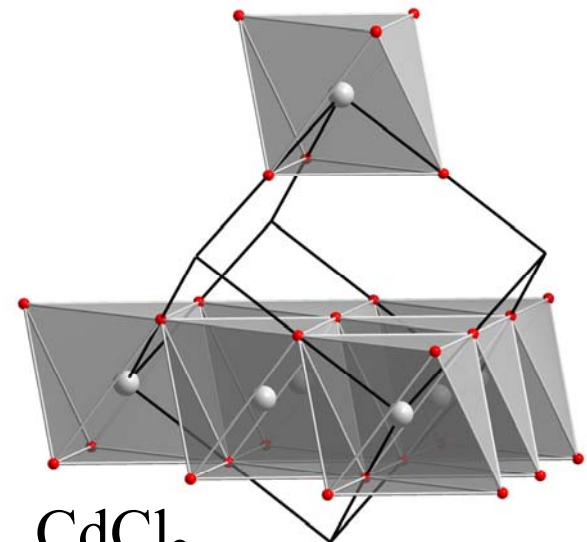
NaCl



ZnS (ZB)

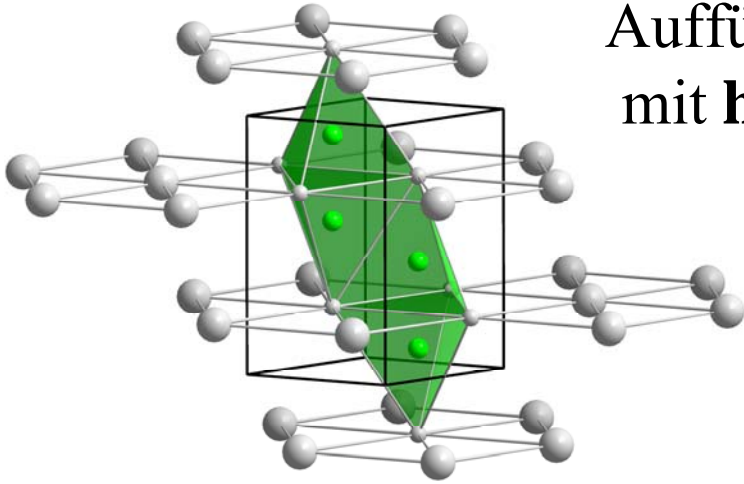


Li₃Bi

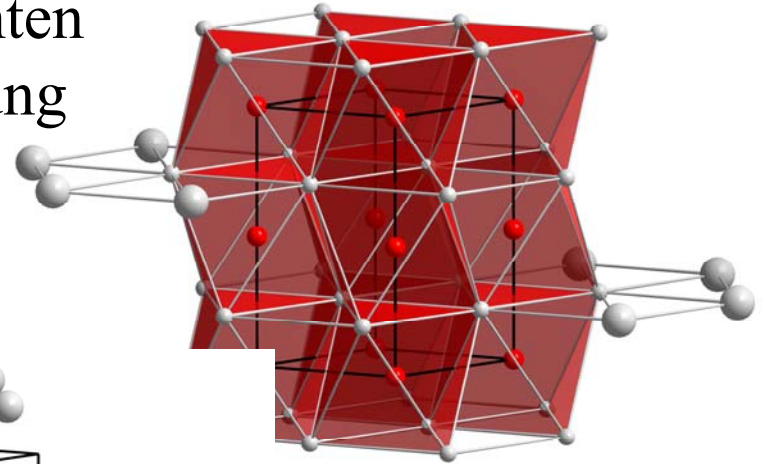


CdCl₂

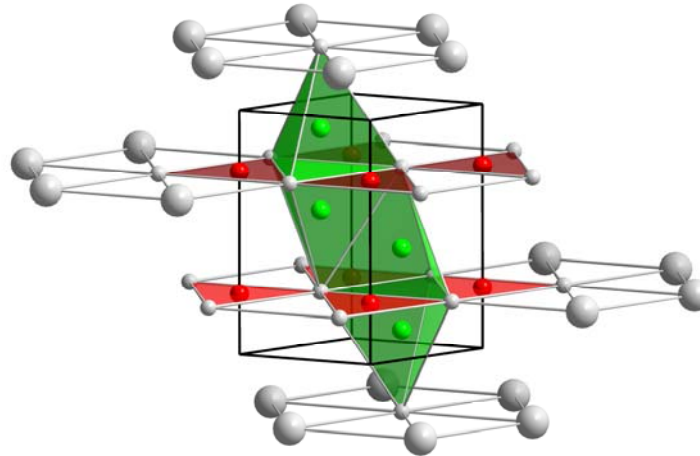
Auffüllungsvarianten
mit **hcp**-Anordnung



ReB_2

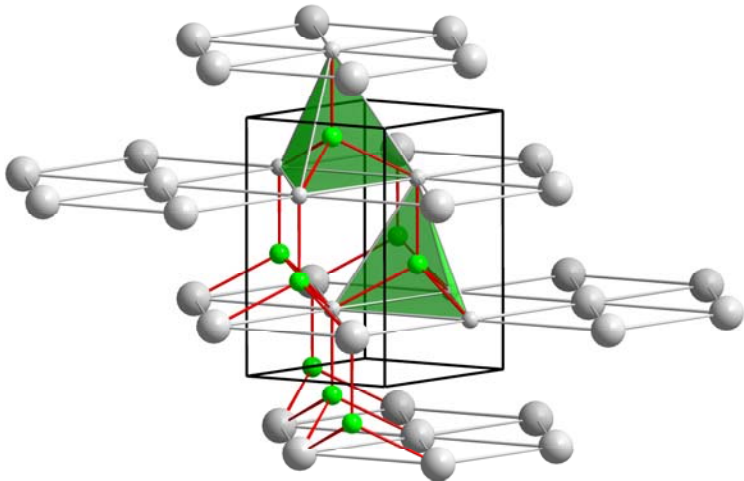


NiAs

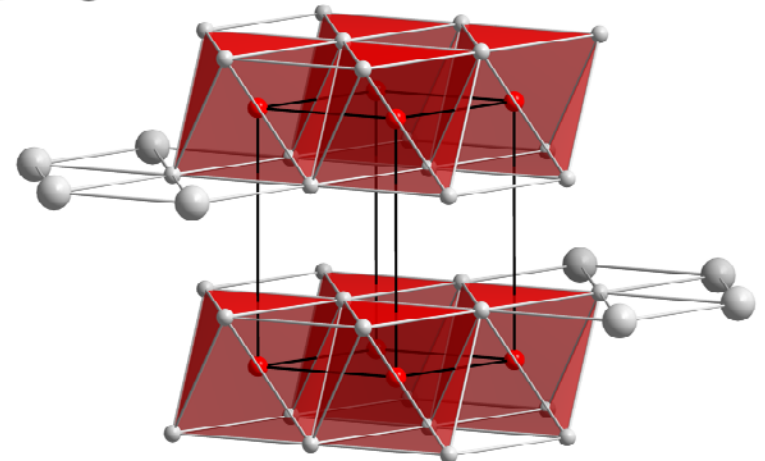


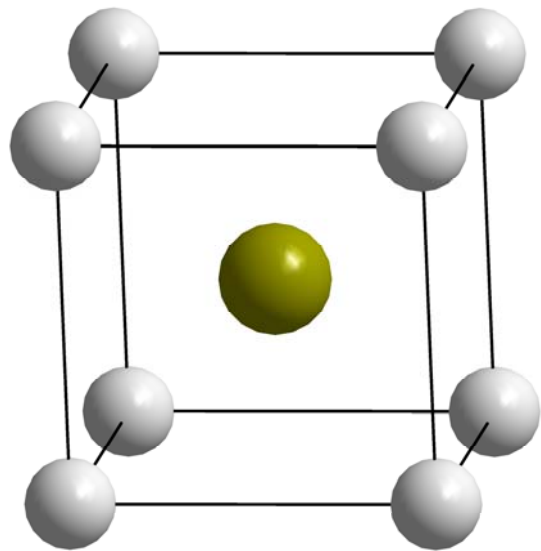
Na_3As

ZnS (W)

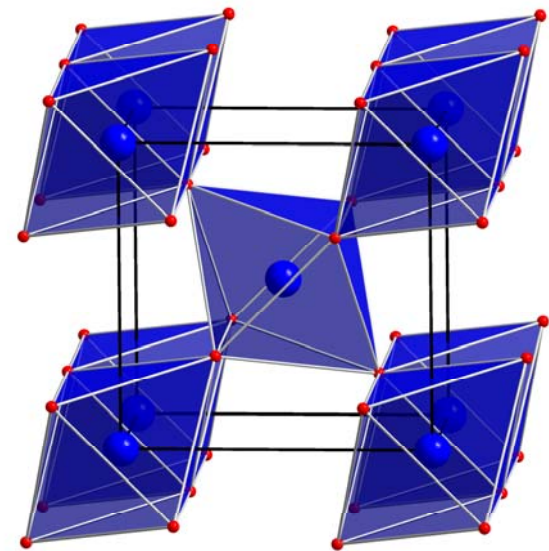


CdI_2





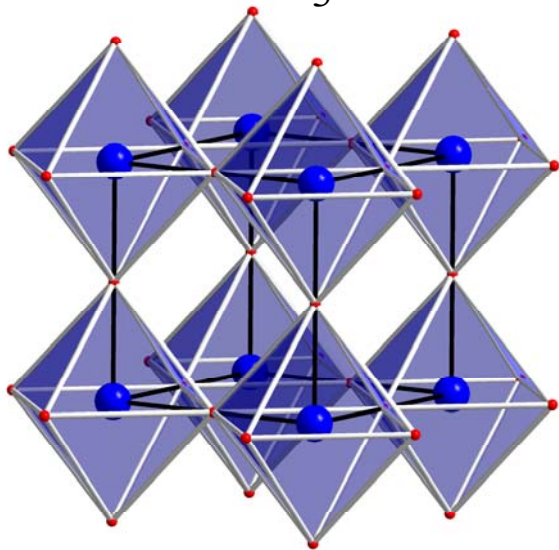
CsCl



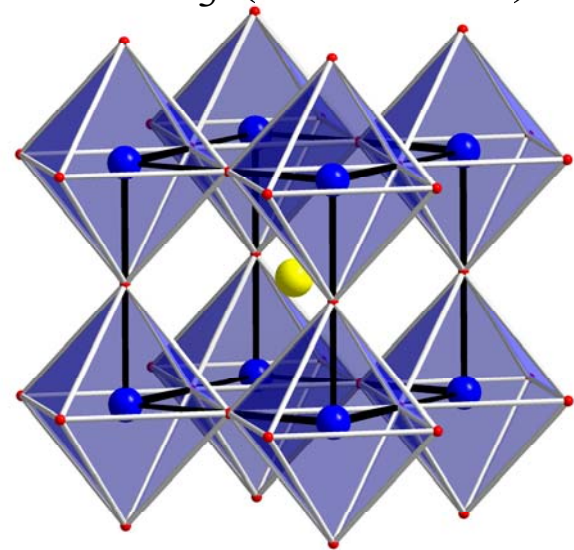
TiO₂ (Rutil)

Weitere wichtige Strukturtypen

ReO₃



CaTiO₃ (Perowskit)



Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen

Kristallstruktur des Spinells MgAl_2O_4 bzw. AB_2O_4

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

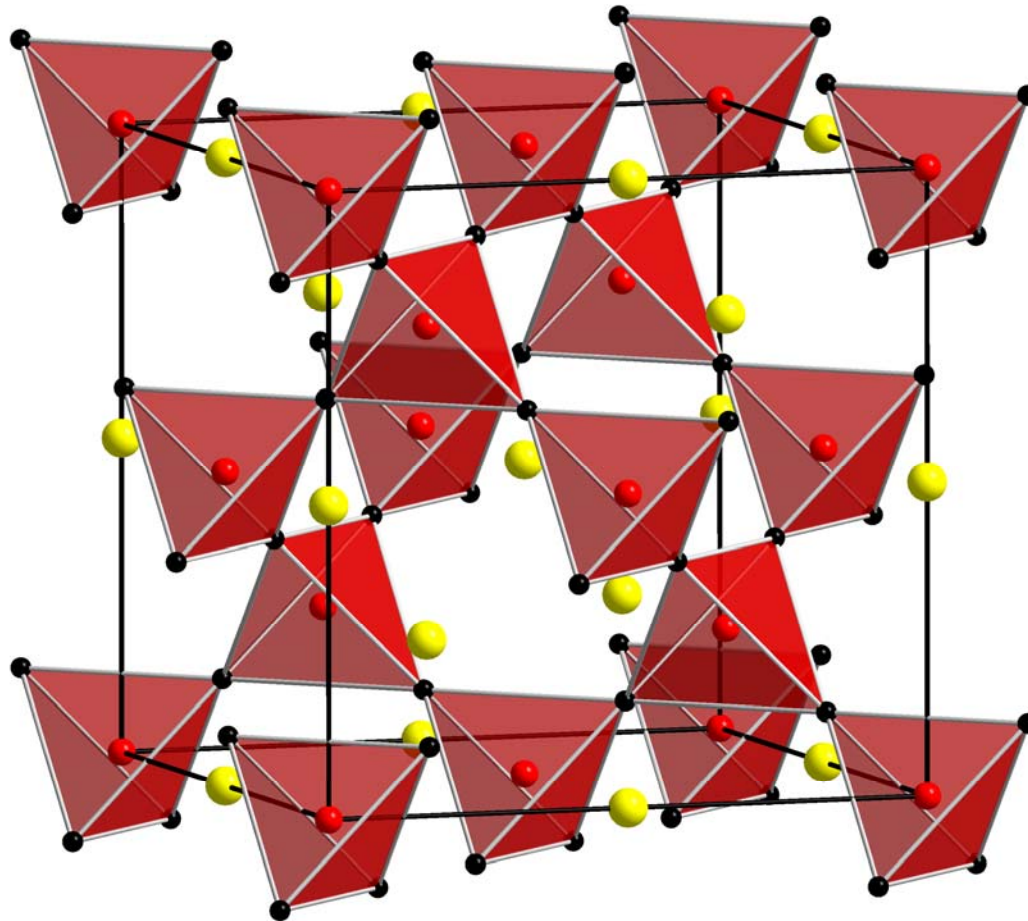


Außerdem: Thiospinelle (AB_2S_4), Chlorospinelle (AB_2Cl_4) etc.

Kristallstrukturen und (Kugel-) Packungen

Normale Spinelle:

MgAl_2O_4
 ZnAl_2O_4
 FeAl_2O_4
 FeCr_2O_4
 CoAl_2O_4
 CoCo_2O_4
 NiAl_2O_4
 MnAl_2O_4
 MnMn_2O_4
 Na_2MoO_4
 Ag_2MoO_4



Inverse Spinelle:

FeFe_2O_4
 CoFe_2O_4
 NiFe_2O_4
 MgFe_2O_4
 MgGa_2O_4
 MgIn_2O_4
 TiMg_2O_4
 TiFe_2O_4
 TiZn_2O_4
 SnZn_2O_4
 SnCo_2O_4