

A large, semi-transparent silhouette of a person's head and shoulders, facing right, is positioned on the left side of the slide. The person appears to be holding a book or a tablet.

Festkörper- und Materialchemie

23.10.2025

Jun.-Prof. Dr. Markus Suta

Anorganische Photoaktive Materialien
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf



www.photoaktivematerialien.hhu.de



markus.suta@hhu.de



@markussuta.bsky.social

Heutiger Ablaufplan

Lernziele für heute:

- Kugelpackungskonzept und Lücken zum Aufbau einfacher Strukturen
- Nächste Woche: Einfache Strukturtypen in der Anorganischen Chemie

Wiederholung: Was ist ein Kristall und eine Kristallstruktur?

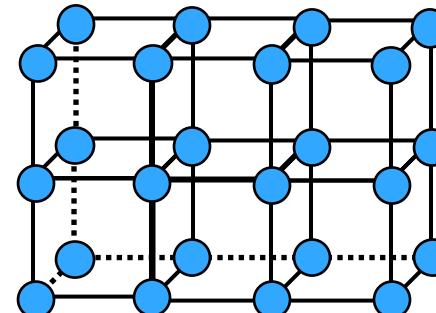
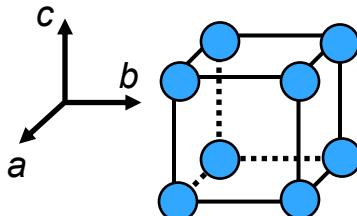
Kristalle: Dreidimensionale Festkörper, deren Bausteine sich in allen drei Raumrichtungen in bestimmter Weise wiederholen

Kristalle weisen also eine **Periodizität** in 3D auf!

Jeder kristalline Festkörper kann aus einer kleinsten periodischen Baueinheit konstruiert werden, die alle nötigen Symmetrieinformationen enthält.

Diese Einheit wird **Elementarzelle** genannt.

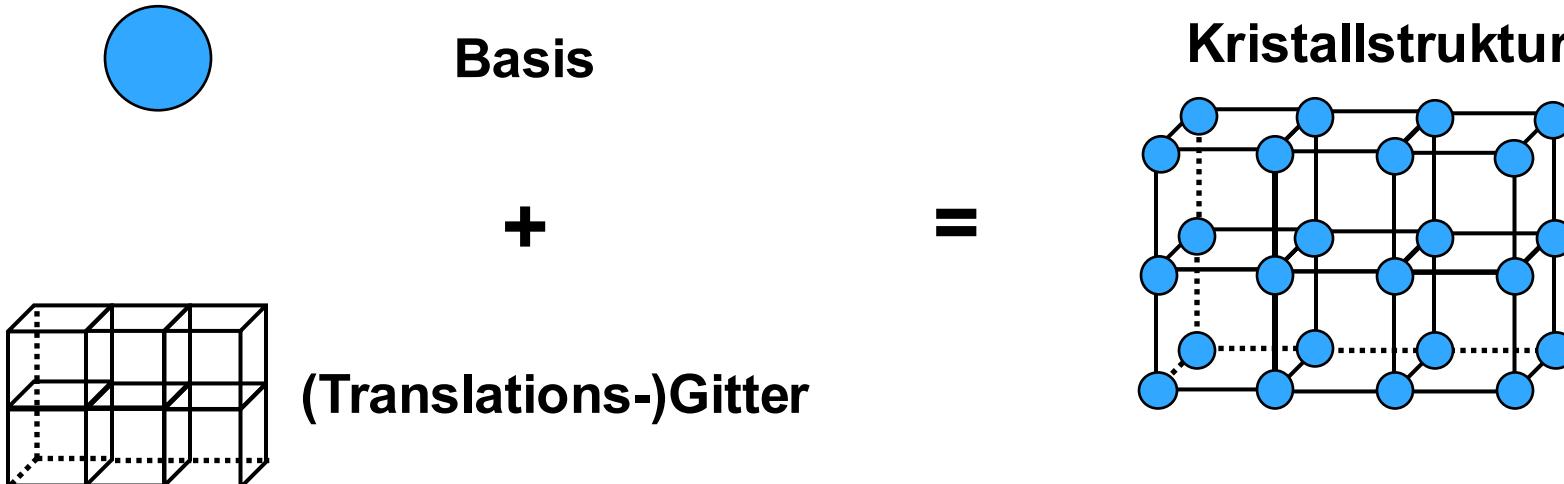
Elementarzelle



Kristallstruktur

Wiederholung: Was genau ist eine Kristallstruktur?

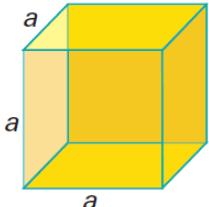
Also symbolisch:



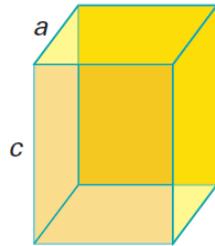
Wichtig: Ein Gitter ist nur ein Gedankenkonstrukt! Kein Kristall enthält wirklich ein Gitter!

Wiederholung: Sieben Metriken im 3D

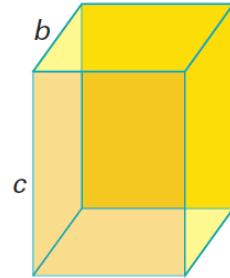
Für die Kristallsysteme gibt es ein paar **Restriktionen** an die **Metrik**:



kubisch (**c**)

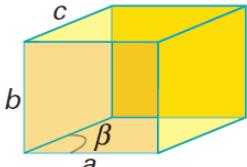


tetragonal (**t**)

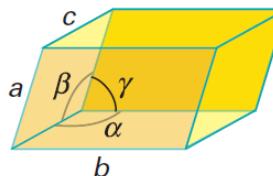


orthorhombisch (**o**)

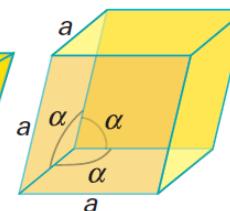
Die Namen dieser sieben Metriken **gut merken!**



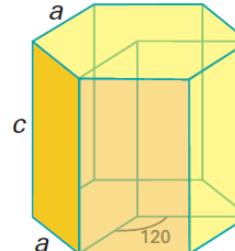
monoklin (**m**)



triklin (**a**)



rhomboedrisch (**h**)

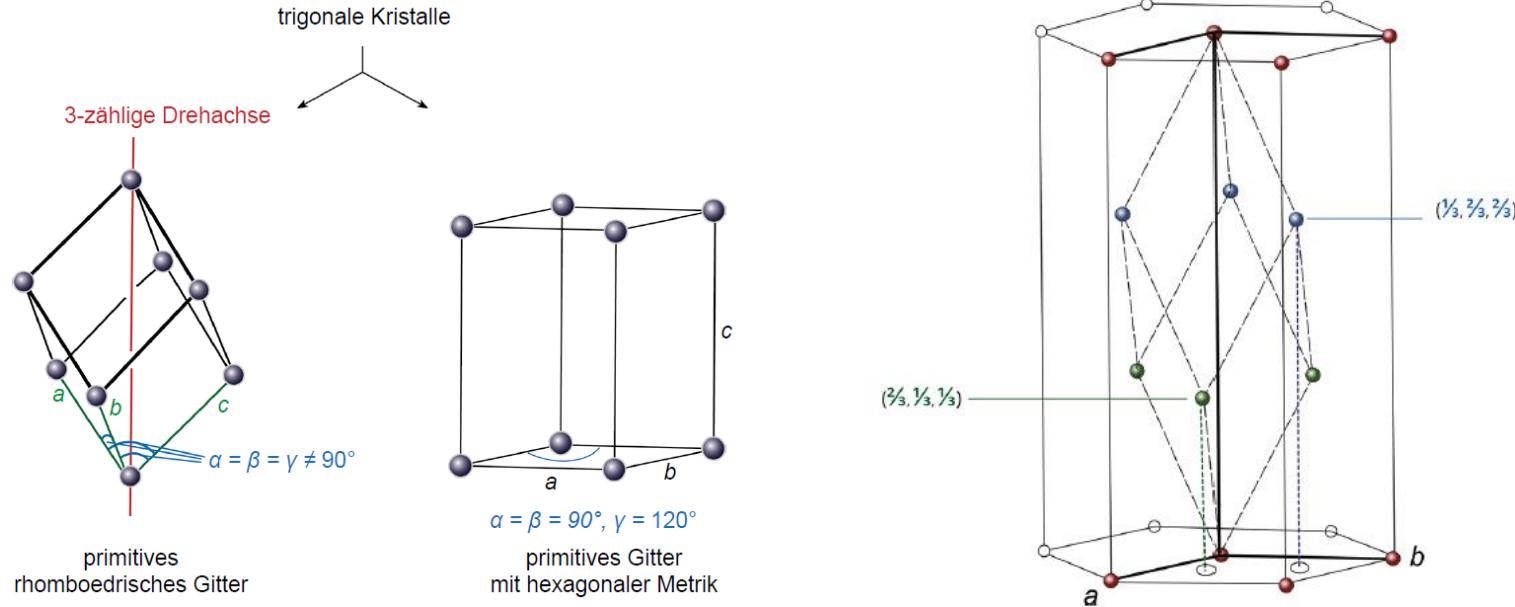


hexagonal (**h**)

Rhomboedrische Zellen treten in **trigonalen Systemen** auf!

Es gibt eine Konvention für die Abkürzung dieser Systeme (in Klammern mit aufgeführt).

Wiederholung: Der Sonderfall eines trigonalen Kristallsystems

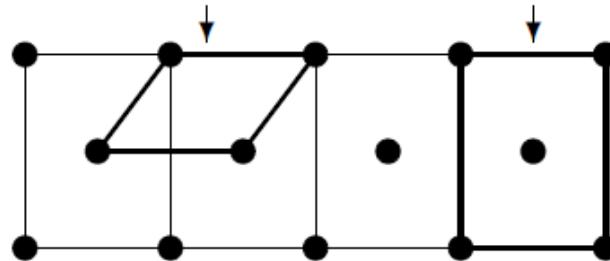


Salopp: Hat eine **Struktur** sechszählige Symmetrie, dann auch automatisch dreizählige Symmetrie, aber nicht umgekehrt!

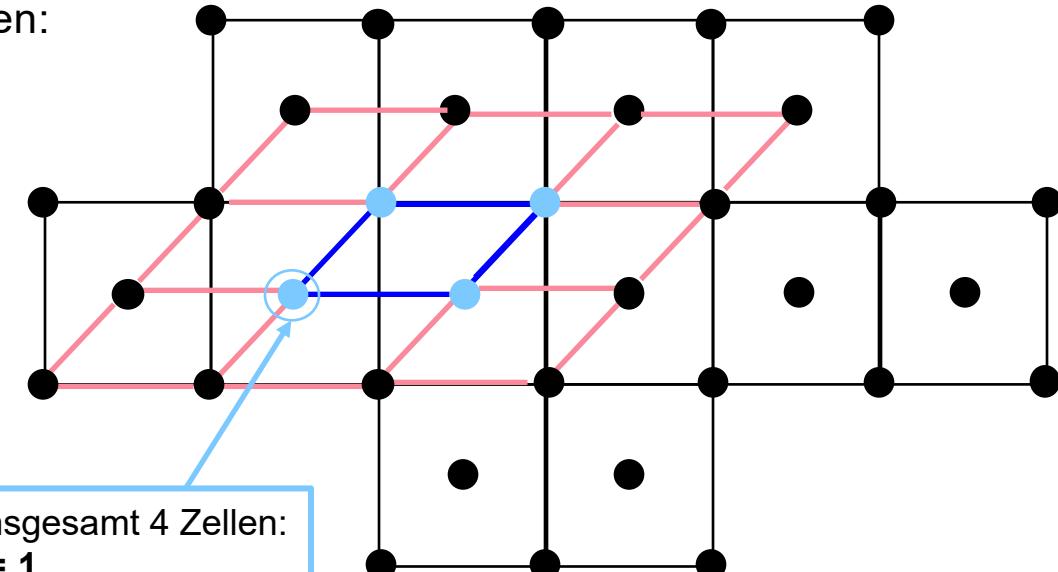
Wiederholung: Primitive vs. zentrierte Elementarzellen

Es gibt Unterscheidungen bei den Zellen:

primitive Zelle



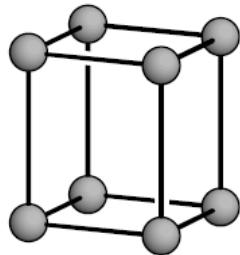
zentrierte Zelle



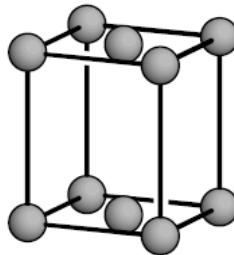
Eine **primitive Elementarzelle** ist die kleinste Zelle mit exakt **einem Basismotiv pro Zelle!**

Wiederholung: Arten der Zentrierung im 3D

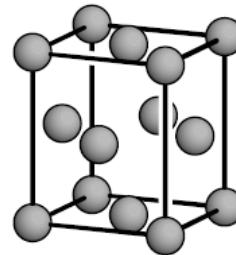
In den sieben Kristallsystemen gibt es folgende Möglichkeiten der Zentrierung:



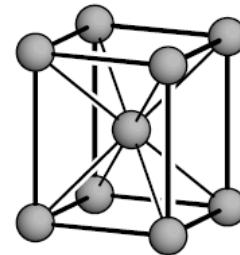
primitiv
P



basis-
zentriert
C (od. *A*, *B*)

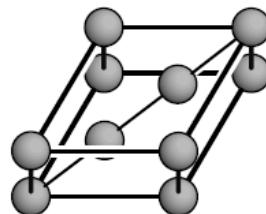


flächen-
zentriert
F



innen-
zentriert
I

Separat betrachtet wird:



rhomboedrisch
R

Wiederholung: Die 14 Bravais-Gitter im 3D

Abkürzungen für die Systeme:

triklin:

a

triklin

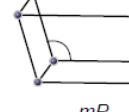


aP

monoklin:

m

monoklin

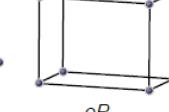


mP

orthorhombisch:

o

orthorhombisch



oP

tetragonal:

t

tetragonal



tP

hexagonal:

h

hexagonal/trigonal



hP

trigonal:

h

kubisch

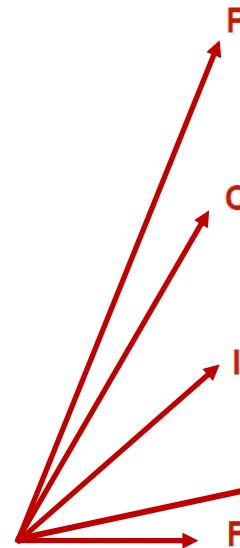


cP

kubisch:

c

Zentrierungsart



triklin

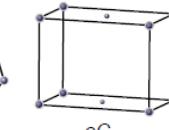
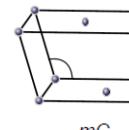
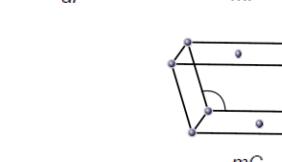
monoklin

orthorhombisch

tetragonal

hexagonal/trigonal

kubisch



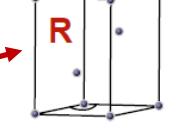
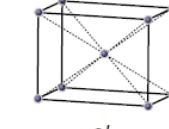
monoklin

orthorhombisch

tetragonal

hexagonal/trigonal

kubisch

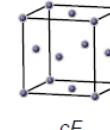
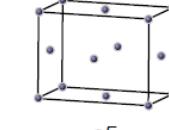


orthorhombisch

tetragonal

hexagonal/trigonal

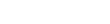
kubisch



tetragonal

hexagonal/trigonal

kubisch



1. Kristallstrukturen und ihre Beschreibung

Lehrbuchempfehlungen:



Springer Verlag, Kapitel 2

Beide auch als e-Book aus
der ULB erhältlich...

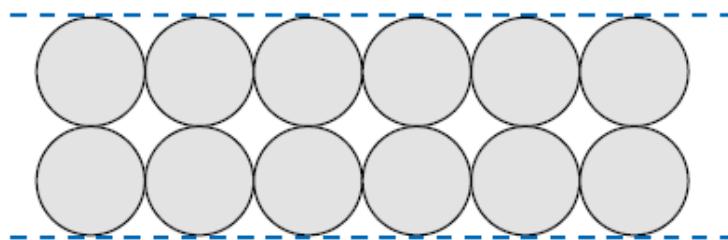


Vieweg & Teubner Verlag, Kapitel 2

Näherung: Atome sind „harte“ Kugeln

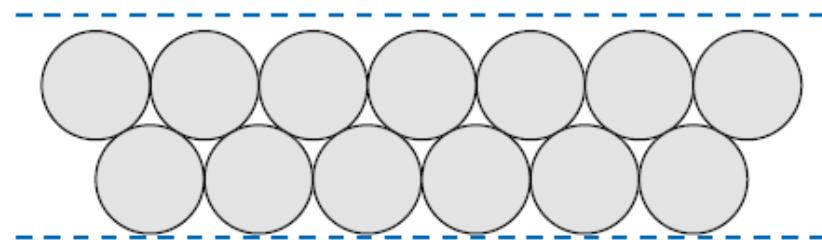
Atome können erstmal wie **harte Kugeln** betrachtet werden: Keine gerichteten Bindungen, bloß Aneinanderreihung von Atomen!

Primitive Packung, weniger raumerfüllend



a

Dichteste Packung, raumerfüllend

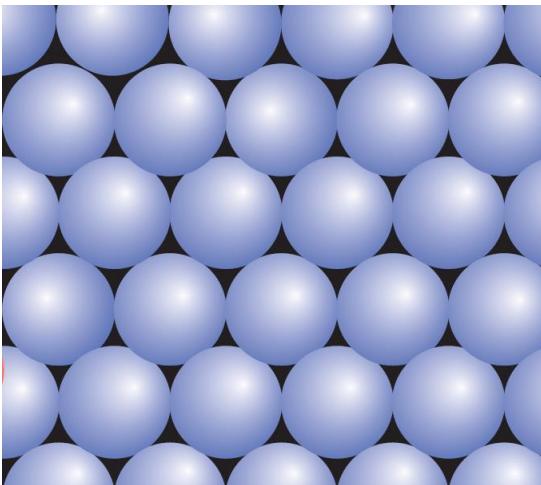


b

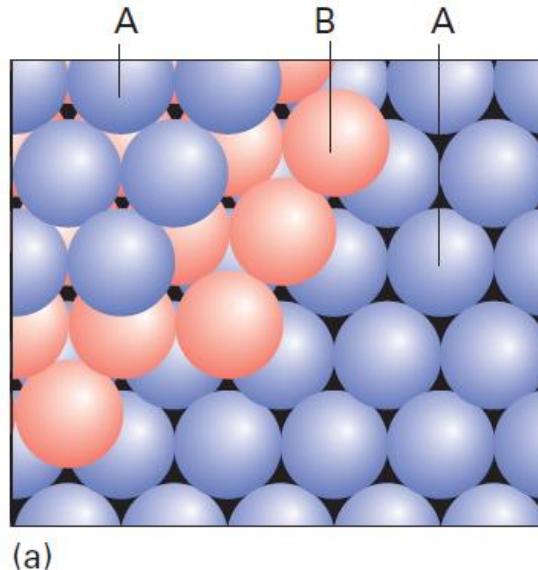
Idee: Bei ungerichteten Bindungen werden die Atome möglichst dicht aneinander packen!

Näherung: Atome sind „harte“ Kugeln

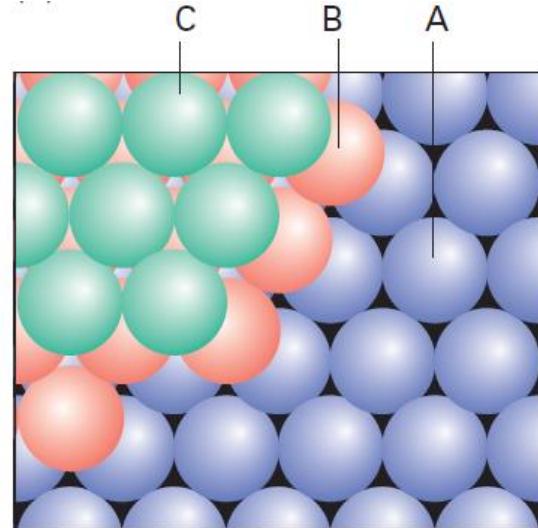
Atome können erstmal wie **harte Kugeln** betrachtet werden: Keine gerichteten Bindungen, bloß Aneinanderreihung von Atomen!



Eine Schicht Kugeln



Hexagonal dichteste Packung

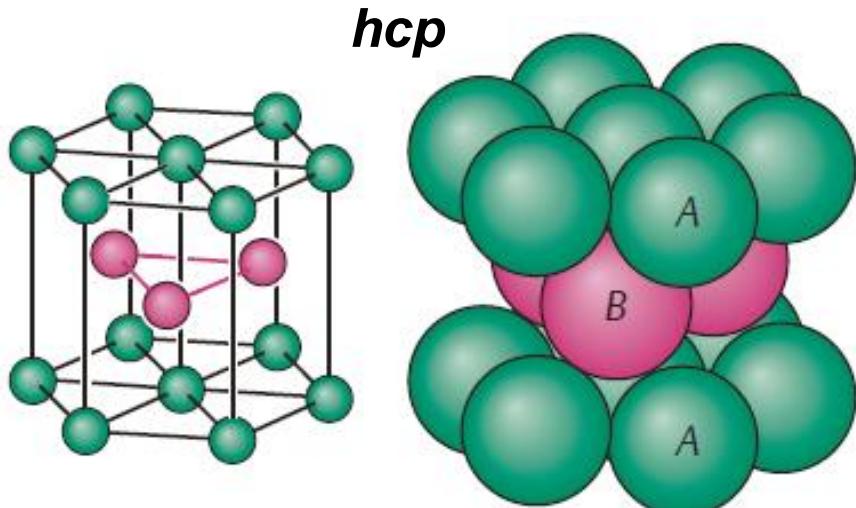


Kubisch dichteste Packung

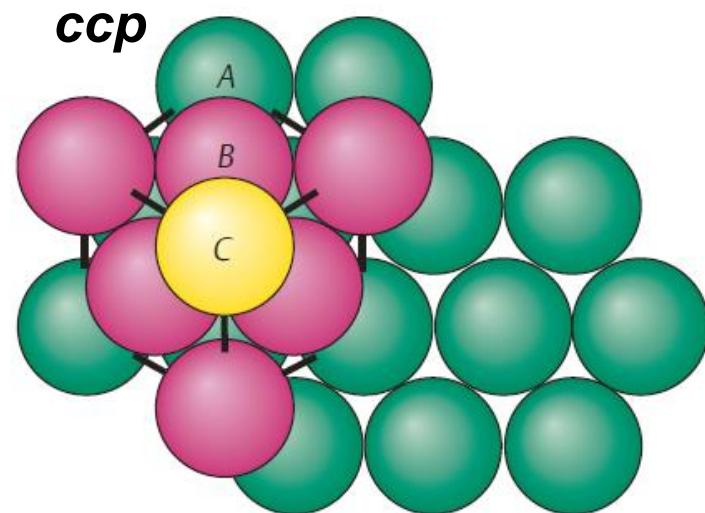
Näherung: Atome sind „harte“ Kugeln

Atome können erstmal wie **harte Kugeln** betrachtet werden: Festkörper werden durch die Packung solcher Kugeln gebildet!

Hexagonal dichteste Packung: *ABABAB...*



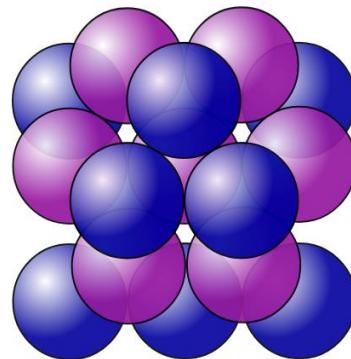
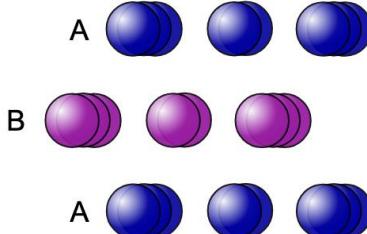
Kubisch dichteste Packung: *ABCABC...*



Atome können erstmal wie **harte Kugeln** betrachtet werden: Festkörper werden durch die Packung solcher Kugeln gebildet!

Hexagonal dichteste Packung: ABABAB...

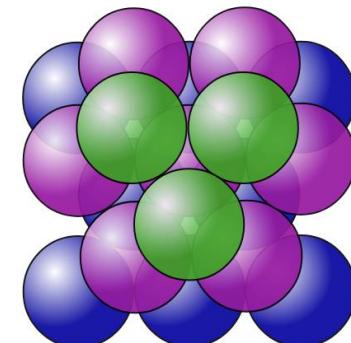
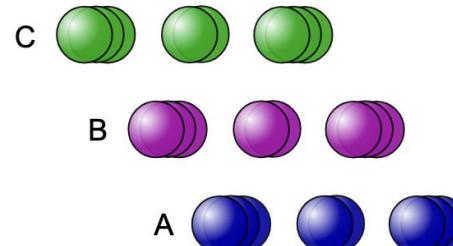
hcp



Hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp).
Stapelfolge: ABA...

Kubisch dichteste Packung: ABCABC...

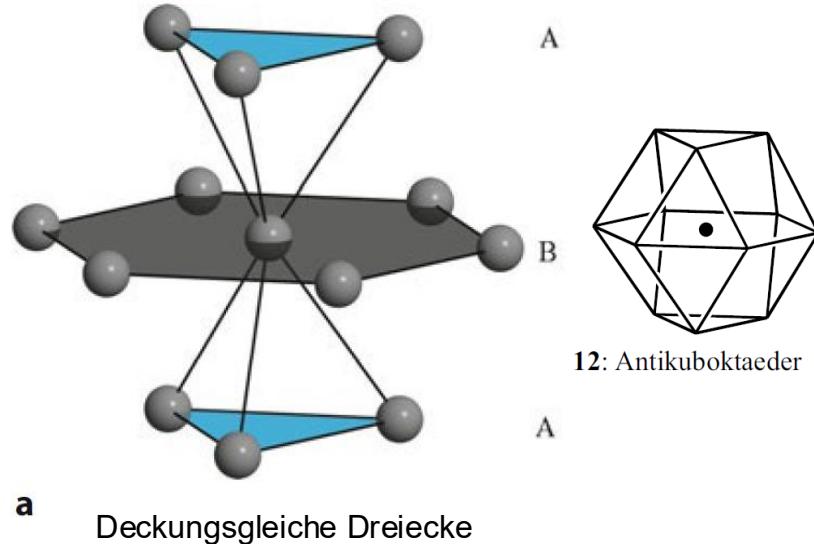
ccp



Kubisch dichteste Kugelpackung (ccp).
Stapelfolge: ABC...

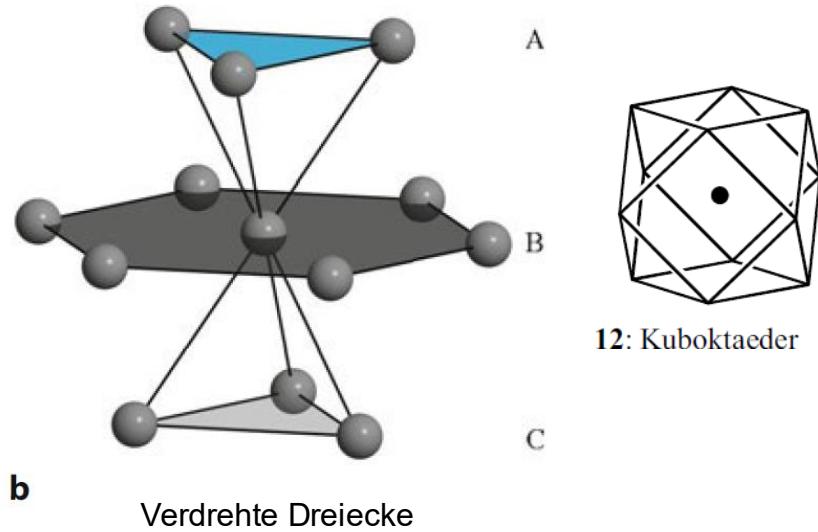
Koordination in einer *hcp* und *ccp*

Hexagonal dichteste Packung (*hcp*): ***ABABAB...***



Koordinationspolyeder: **Antikuboktaeder**

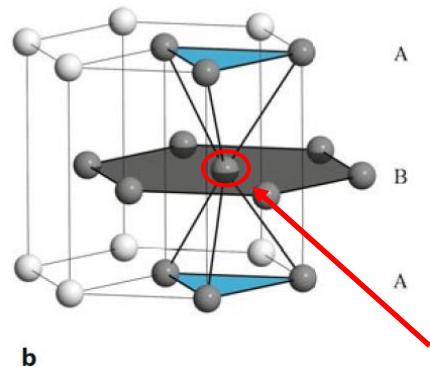
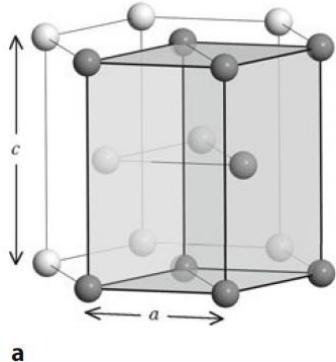
Kubisch dichteste Packung (*ccp*): ***ABCABC...***



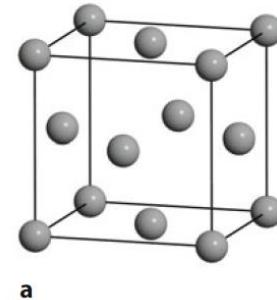
Koordinationspolyeder: **Kuboktaeder**

Wie ist das mit Elementarzellen vereinbar?

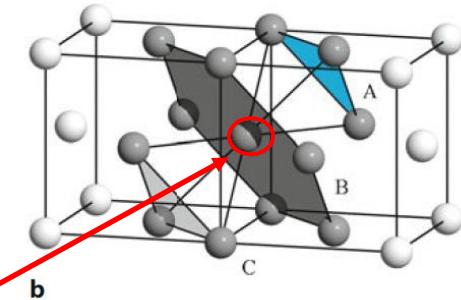
Hexagonal dichteste Packung: **ABABAB...**



Kubisch dichteste Packung: **ABCABC...**



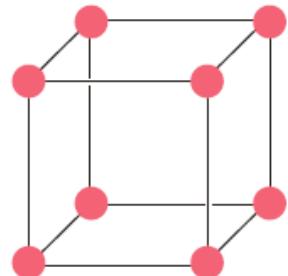
Koordinationszahl 12



hcp: hexagonal primitive Zelle

ccp: Kubisch flächenzentrierte Zelle

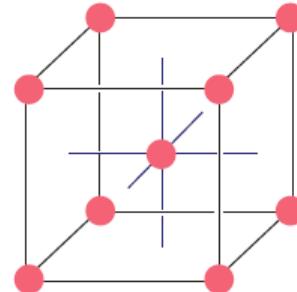
Kubische Packungsmuster



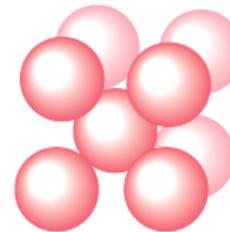
z.B. α -Po



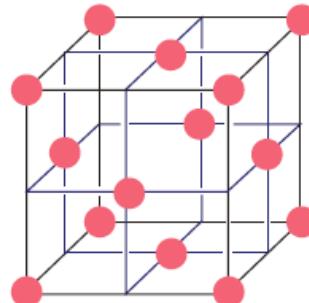
kubisch - primitiv



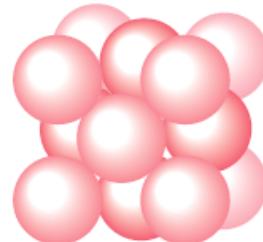
z.B. W



kubisch - innenzentriert



z.B. Cu



kubisch - flächenzentriert

Welche Metalle folgen diesen Packungen?

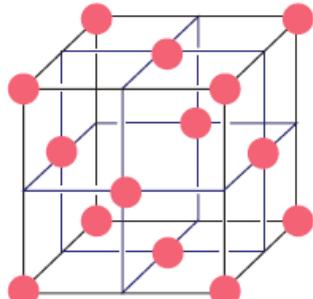
Tab. 12.2 Kristallstrukturtypen von Metallen bei Normbedingungen.

Li <i>i</i>	Be <i>h</i>												
Na <i>i</i>	Mg <i>h</i>									Al <i>c</i>			
K <i>i</i>	Ca <i>c</i>	Sc <i>h</i>	Ti <i>h</i>	V <i>i</i>	Cr <i>i</i>	Mn $\bowtie\bowtie$	Fe <i>i</i>	Co <i>h</i>	Ni <i>c</i>	Cu <i>c</i>	Zn <i>h*</i>	Ga $\bowtie\bowtie$	
Rb <i>i</i>	Sr <i>c</i>	Y <i>h</i>	Zr <i>h</i>	Nb <i>i</i>	Mo <i>i</i>	Tc <i>h</i>	Ru <i>h</i>	Rh <i>c</i>	Pd <i>c</i>	Ag <i>c</i>	Cd <i>h*</i>	In <i>c*</i>	Sn $\bowtie\bowtie$
Cs <i>i</i>	Ba <i>i</i>		Hf <i>h</i>	Ta <i>i</i>	W <i>i</i>	Re <i>h</i>	Os <i>h</i>	Ir <i>c</i>	Pt <i>c</i>	Au <i>c</i>	Hg <i>c*</i>	Tl <i>h</i>	Pb <i>c</i>
Fr	Ra <i>i</i>	↓	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl

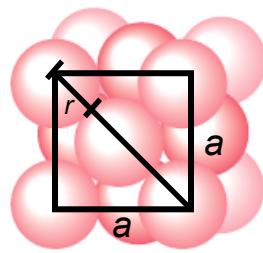
- *h* = hexagonal-dichteste Kugelpackung
- *c* = kubisch-dichteste Kugelpackung
- *hc*, *hhc* = dichteste Kugelpackungen mit anderen Stapelfolgen (z.B. ABAC...)
- *i* = kubisch-innenzentrierte Kugelpackung
- $\bowtie\bowtie$ = eigener Strukturtyp
- * = etwas verzerrt

La <i>hc</i>	Ce <i>c</i>	Pr <i>hc</i>	Nd <i>hc</i>	Pm <i>hc</i>	Sm <i>hhc</i>	Eu <i>i</i>	Gd <i>h</i>	Tb <i>h</i>	Dy <i>h</i>	Ho <i>h</i>	Er <i>h</i>	Tm <i>h</i>	Yb <i>c</i>	Lu <i>h</i>
Ac <i>c</i>	Th <i>c</i>	Pa $\bowtie\bowtie$	U $\bowtie\bowtie$	Np $\bowtie\bowtie$	Pu $\bowtie\bowtie$	Am <i>hc</i>	Cm <i>hc</i>	Bk <i>c,hc</i>	Cf <i>hc</i>	Es <i>c</i>	Fm <i>c</i>	Md	No	Lr

Konzept der Packungsdichte



kubisch - flächenzentriert



Jede dichteste Packung ist **nicht ideal** – es gibt einen gewissen ungenutzten Raum:

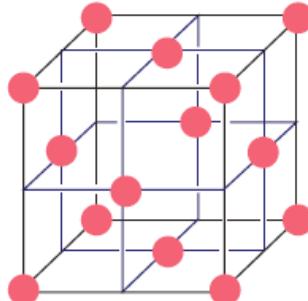
In der *ccp*: $4r = \sqrt{2}a$

Das Volumen der Elementarzelle ist dann

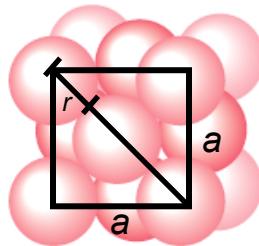
$$V_{EZ} = a^3 = \left(\frac{4}{\sqrt{2}}\right)^3 r^3$$

Und die Elementarzelle enthält insgesamt $Z = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ effektive Basiseinheiten, also $Z = 4$ Kugeln!

Konzept der Packungsdichte



kubisch - flächenzentriert



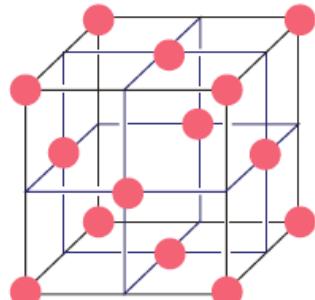
Die Packungsdichte p ist gegeben als:

$$p = \frac{Z \cdot V_{\text{Kugel}}}{V_{\text{EZ}}(r)} = \frac{Z \cdot \frac{4}{3}\pi r^3}{V_{\text{EZ}}(r)}$$

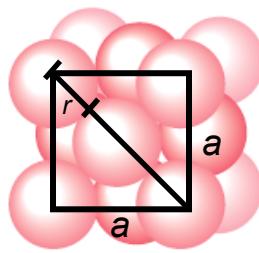
Z = Zahl der Formeleinheiten (also Zahl der effektiven Kugeln in der Zelle)

$V_{\text{EZ}}(r)$ = Volumen der Elementarzelle als Funktion des Kugelradius

Konzept der Packungsdichte



kubisch - flächenzentriert



Folglich ist die Packungsdichte in unserem Fall:

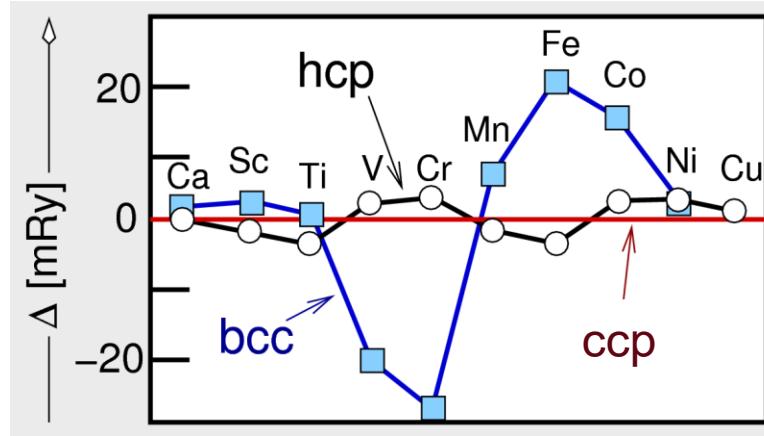
$$\rho = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{\left(\frac{4}{\sqrt{2}}\right)^3 \cdot r^3} = \frac{\sqrt{2}}{6} \pi \approx 0.74$$

Die **hexagonal dichteste Packung** füllt ebenfalls lediglich **74% des gesamten Raums** aus
(\rightarrow Übung!). Beide Packungsmuster im 3D sind somit nicht perfekt!

Üben Sie, wie man die Packungsdichte ausrechnet!!

Exkurs: Wonach richtet sich das Kugelpackungsmuster?

Die Wahl der Kugelpackung lässt sich größtenteils energetisch verstehen, ist aber allgemein schwer vorhersagbar:



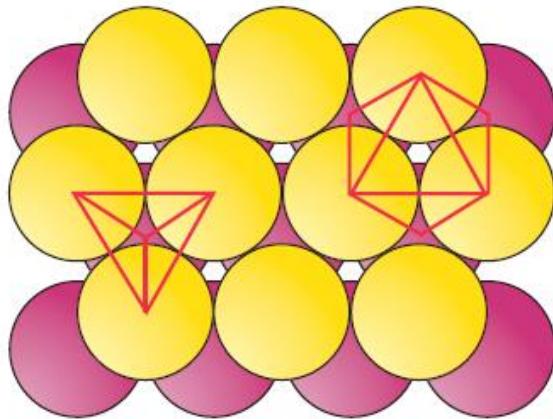
Beobachtung: Ca(ccp) → Sc, Ti (hcp) → V, Cr (bcc) → Ni, Cu (ccp)

Fe und Co kristallisieren im bcc-Typ, was erst unter Berücksichtigung magnetischer Wechselwirkungen verständlich wird (später mehr dazu!)

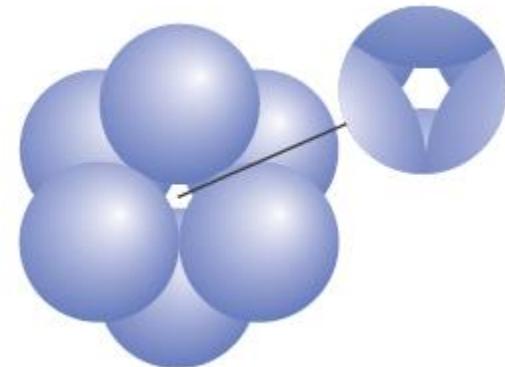
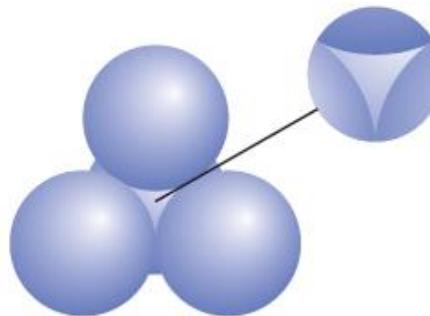
Hinweis: Mn kristallisiert in einem eigenen Strukturtyp, bis heute noch nicht richtig verstanden!

Tetraeder- und Oktaederlücken

Es existieren bei der Packung von Kugeln zwei Sorten von Lücken:



Tetraederlücke



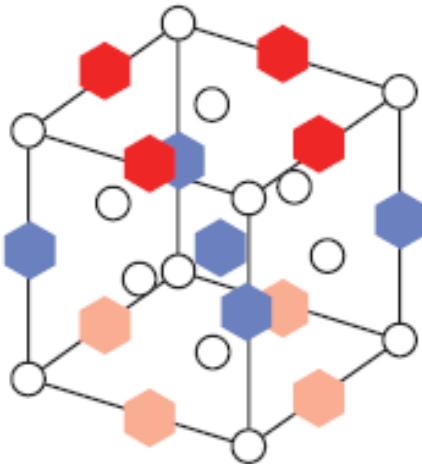
Oktaederlücke

Mehratomige Festkörper:

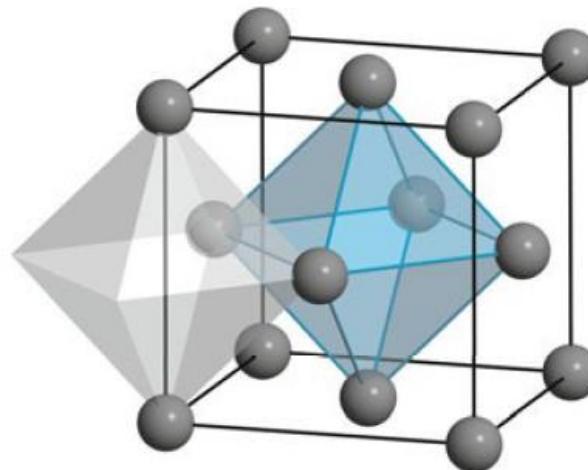
- **Größere** Ionen/Atome bilden die dichteste Kugelpackung!
- **Kleinere** Ionen/Atome in mehratomigen Festkörpern besetzen die **Lücken!**

Tetraeder- und Oktaederlücken

Wieviele Tetraeder- und Oktaederlücken existieren pro Elementarzelle?



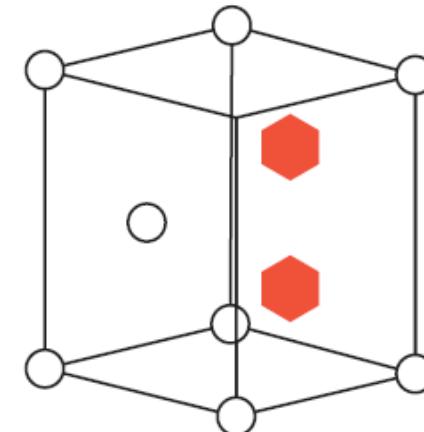
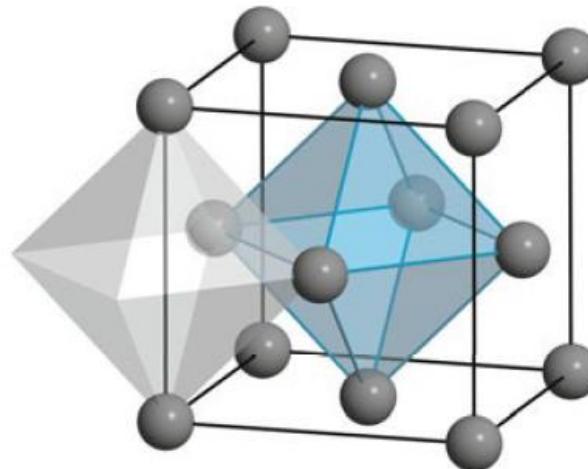
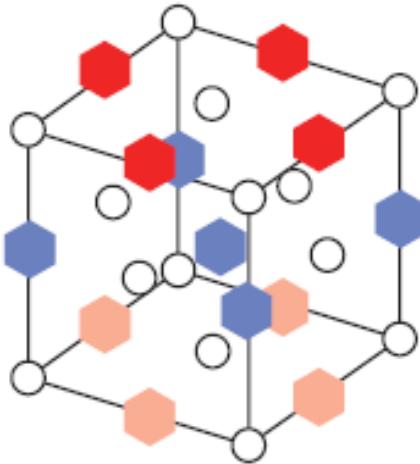
ccp: $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ Atome pro EZ
 $12 \times 1/4 + 1 = 4$ Oktaederlücken pro EZ



hcp: $8 \times 1/8 + 1 = 2$ Atome pro EZ
2 Oktaederlücken pro EZ

Tetraeder- und Oktaederlücken

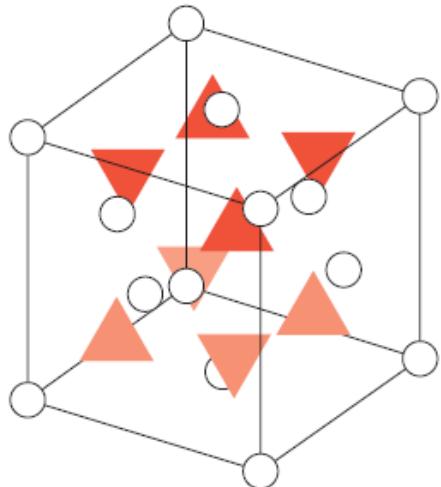
Wieviele Tetraeder- und Oktaederlücken existieren pro Elementarzelle?



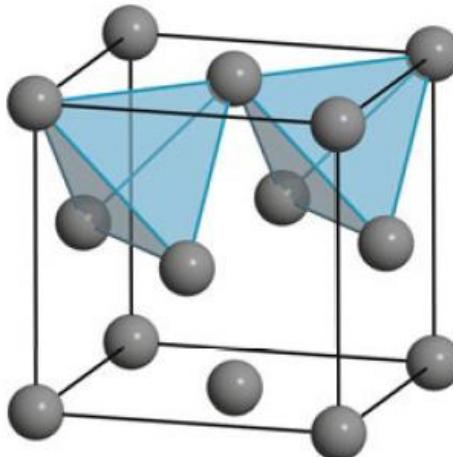
Bei **N Atomen pro Elementarzelle** gibt es immer maximal **N Oktaederlücken** (sowohl in der *ccp* als auch *hcp*)!

Tetraeder- und Oktaederlücken

Wieviele Tetraeder- und Oktaederlücken existieren pro Elementarzelle?



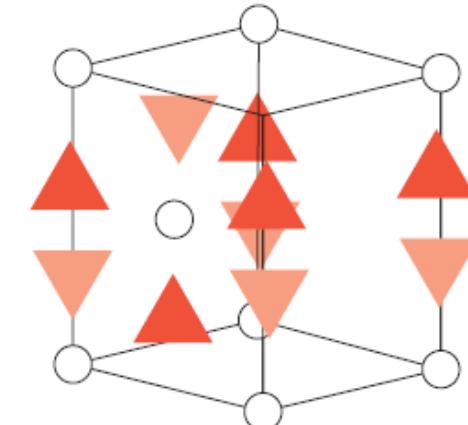
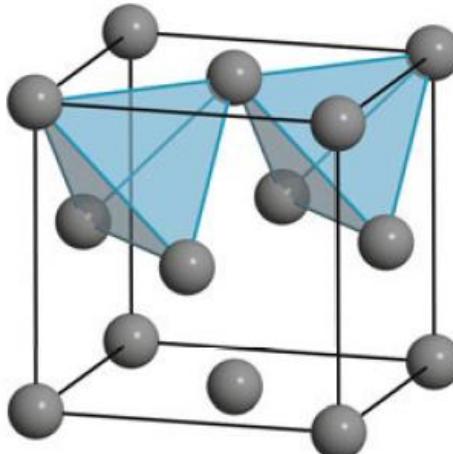
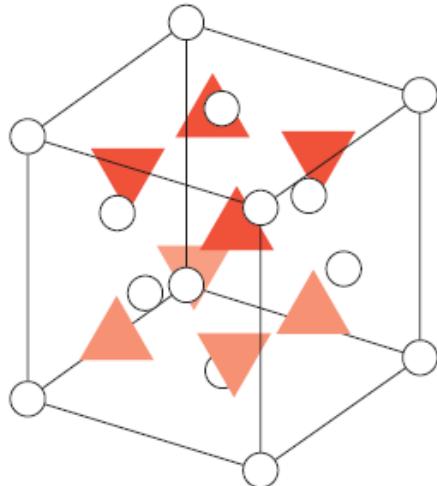
ccp: $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ Atome pro EZ
 $8 \times 1 = 8$ Tetraederlücken pro EZ



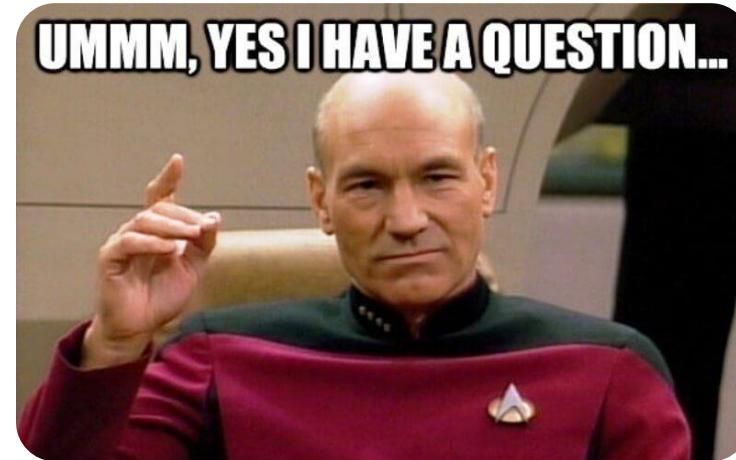
hcp: $8 \times 1/8 + 1 = 2$ Atome pro EZ
 $8 \times 1/4 + 2 = 4$ Tetraederlücken pro EZ

Tetraeder- und Oktaederlücken

Wieviele Tetraeder- und Oktaederlücken existieren pro Elementarzelle?



Bei **N Atomen pro Elementarzelle** gibt es immer maximal **$2N$ Tetraederlücken** (sowohl in der *ccp* als auch *hcp*)!



Fragen?