

A large, faint silhouette of a person's head and shoulders, facing right, with a flame-like shape above it, is positioned on the left side of the slide.

# Festkörper- und Materialchemie

30.10.2025

Jun.-Prof. Dr. Markus Suta

*Anorganische Photoaktive Materialien*  
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf



[www.photoaktivematerialien.hhu.de](http://www.photoaktivematerialien.hhu.de)



[markus.suta@hhu.de](mailto:markus.suta@hhu.de)



[@markussuta.bsky.social](https://@markussuta.bsky.social)

# Heutiger Ablaufplan

---

Lernziele für heute:

- Einfache binäre Strukturtypen
  - Pauling-Regeln
  - Radienquotientenregel
- 
- Nächste Woche:
    - Translationssymmetrie
    - Einblicke in Raumgruppentypen und die International Tables of Crystallography A

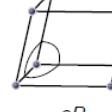
# Wiederholung: Die 14 Bravais-Gitter im 3D

Abkürzungen für die Systeme:

triklin:

**a**

triklin

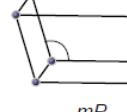


*aP*

monoklin:

**m**

monoklin

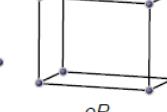


*mP*

orthorhombisch:

**o**

orthorhombisch



*oP*

tetragonal:

**t**

tetragonal



*tP*

hexagonal:

**h**

hexagonal/trigonal



*hP*

trigonal:

**h**

kubisch

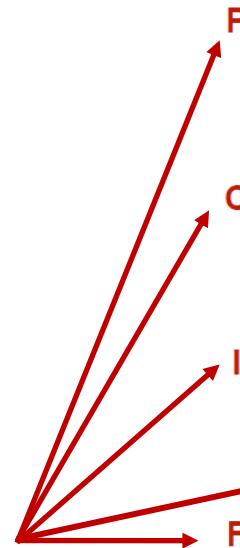


*cP*

kubisch:

**c**

Zentrierungsart



triklin

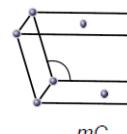
monoklin

orthorhombisch

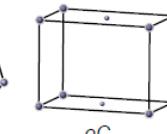
tetragonal

hexagonal/trigonal

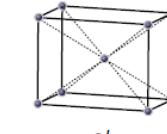
kubisch



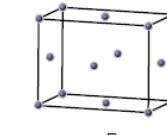
*mC*



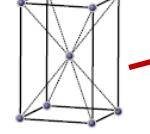
*oC*



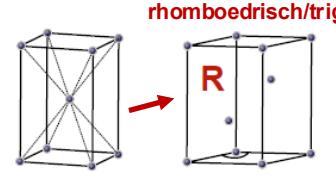
*ol*



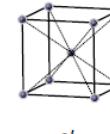
*oF*



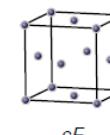
*tl*



*hR*



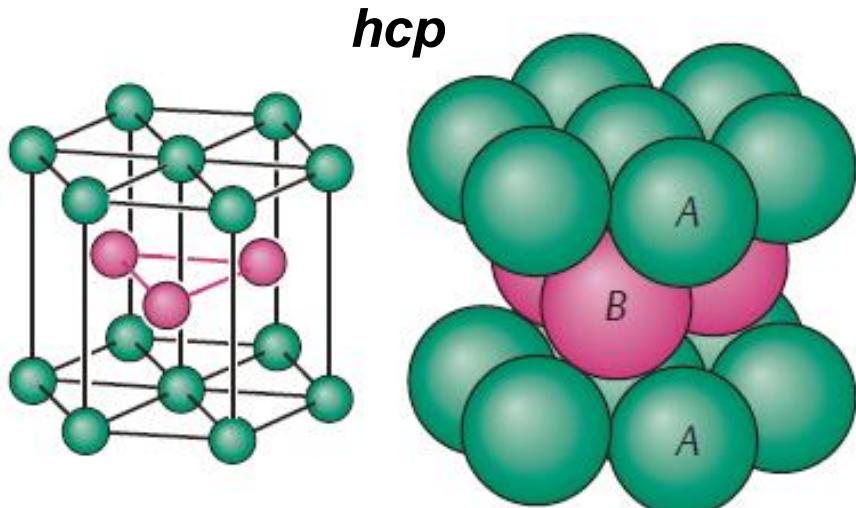
*cl*



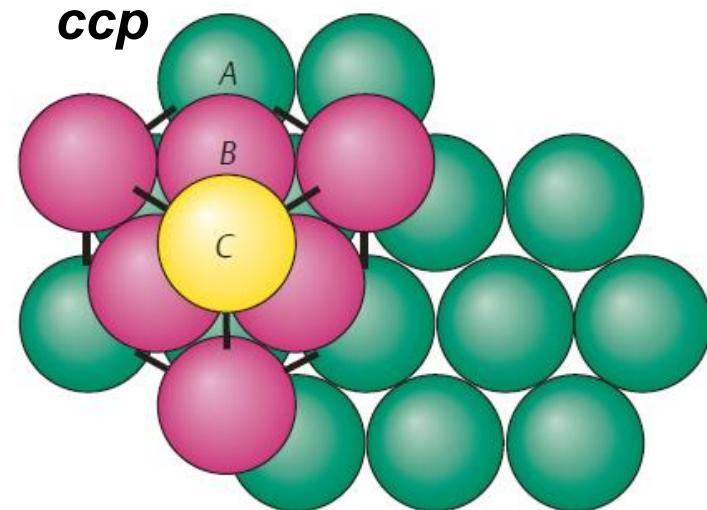
*cF*

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

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

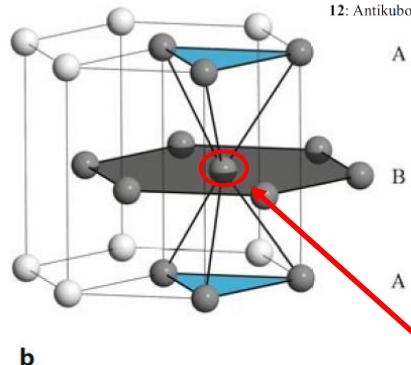
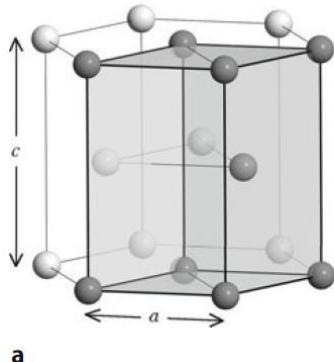


**Kubisch dichteste Packung:** *ABCABC...*

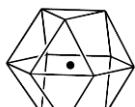


# Wiederholung: Wie ist das mit Elementarzellen vereinbar?

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

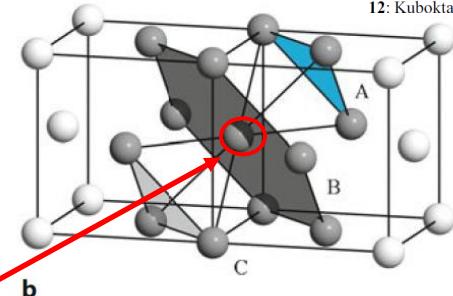
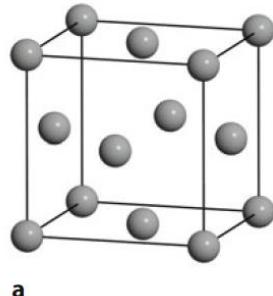


PG  $D_{3h}$



12: Antikuboktaeder

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



PG  $O_h$

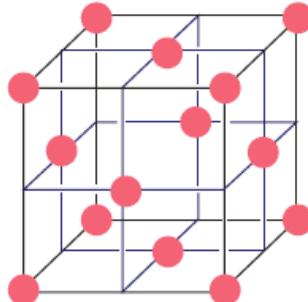


12: Kuboktaeder

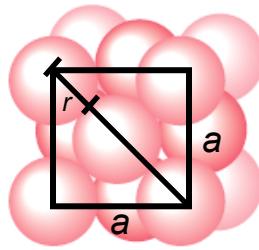
*hcp: hexagonal primitive Zelle*

*ccp: Kubisch flächenzentrierte Zelle*

# Wiederholung: Konzept der Packungsdichte



kubisch - flächenzentriert



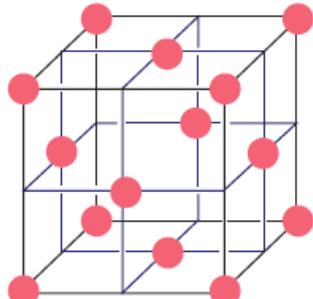
Die Packungsdichte  $p$  ist gegeben als:

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

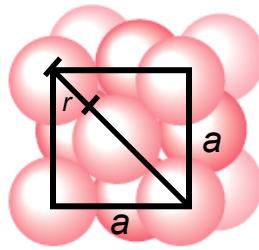
$Z$  = Zahl der Formeleinheiten (also Zahl der effektiven Kugeln in der Zelle)

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

# Wiederholung: Konzept der Packungsdichte



kubisch - flächenzentriert



Folglich ist die Packungsdichte in unserem Fall:

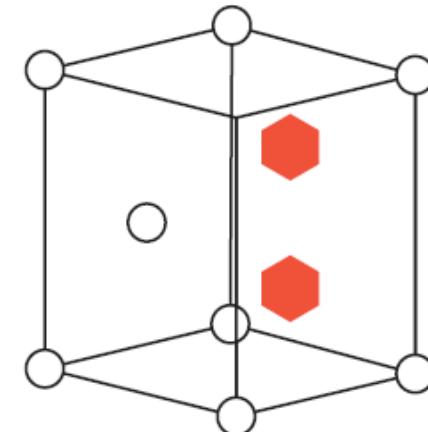
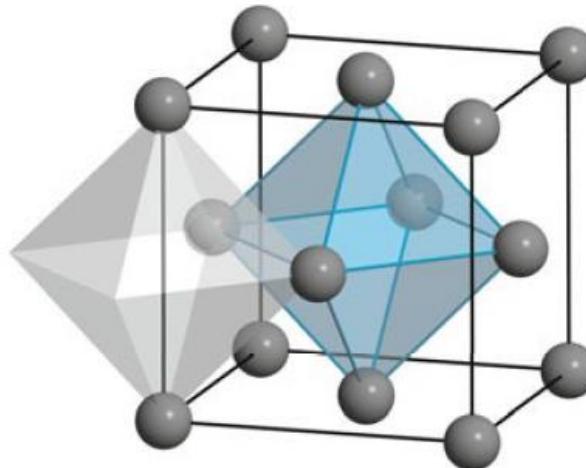
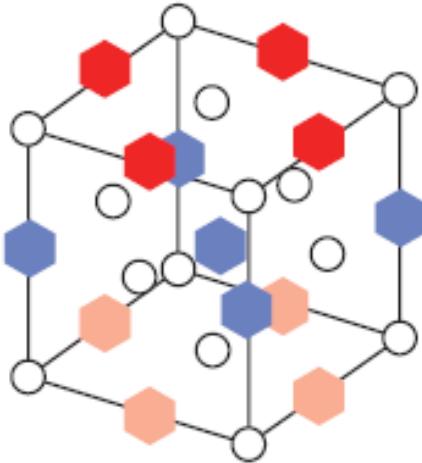
$$\rho = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{\left(\frac{4}{\sqrt{2}}\right)^3 \cdot r^3} = \frac{\sqrt{2}}{6} \pi \approx 0.74$$

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!!**

# Wiederholung: Tetraeder- und Oktaederlücken

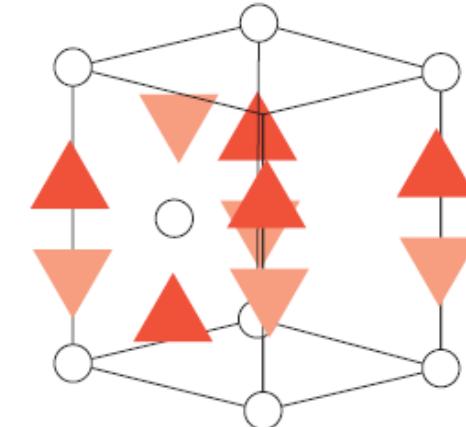
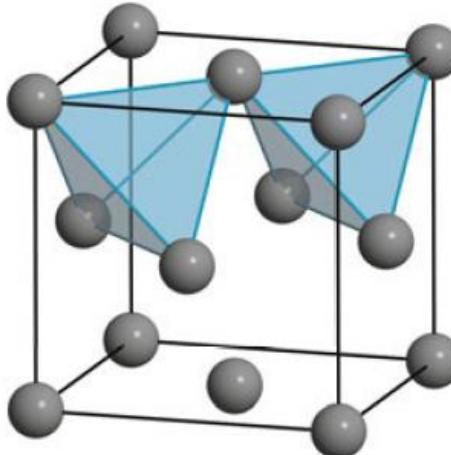
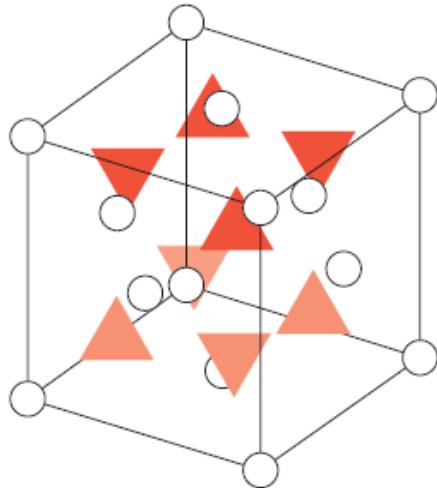
Wieviele Tetraeder- und Oktaederlücken existieren pro Elementarzelle?



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

# Wiederholung: 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*)!

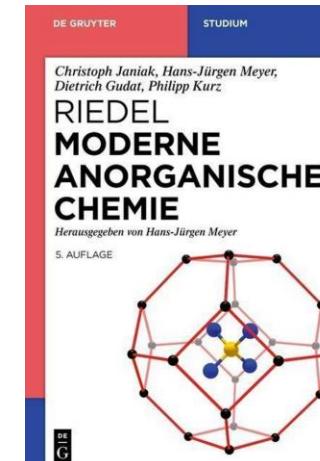
## 2. Einfache Strukturtypen der Festkörperchemie

### Lehrbuchempfehlungen:

Den gib's auch als e-Book  
aus der ULB (ältere Auflage)



Vieweg & Teubner Verlag, Kapitel 7 & 17



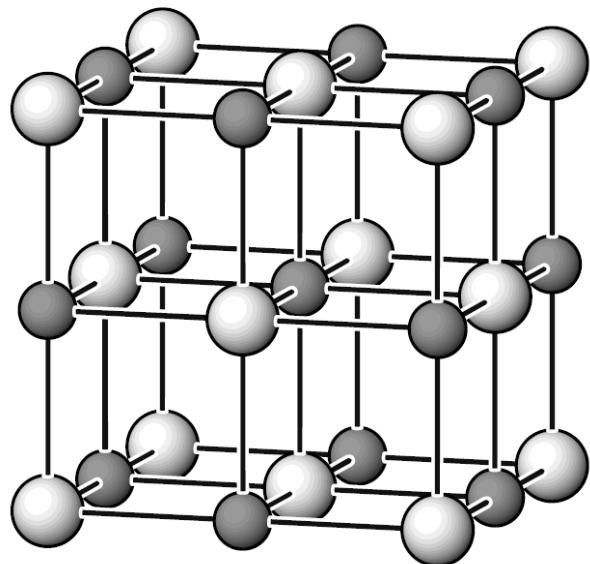
De Gruyter Verlag, Kapitel 2.2.2 & 2.2.3

Den gib's auch als e-Book  
aus der ULB

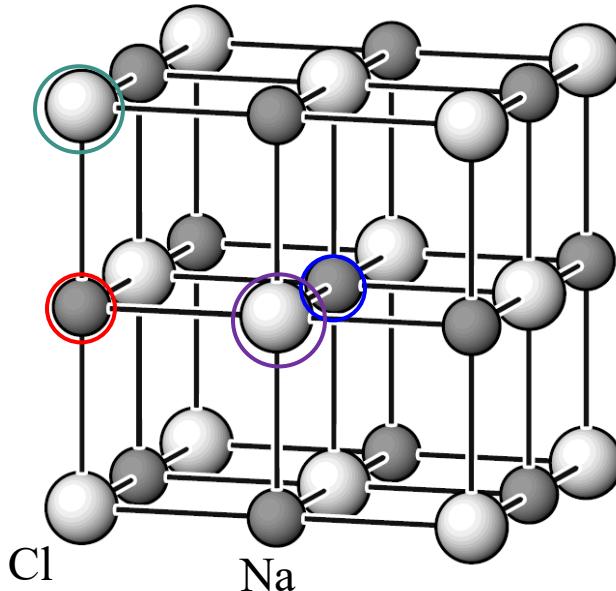
# Zu welchem Anteil zählt ein Atom in einer Zelle?

Merken Sie sich für **Zellen mit viereckiger Grund-/Deckfläche**:

- Ein Atom auf der **Ecke** zählt zu **1/8** zur Zelle
- Ein Atom auf der **Kantenmitte** zählt zu **1/4** zur Zelle
- Ein Atom auf der **Flächenmitte** zählt zu **1/2** zur Zelle
- Ein Atom **in der Zelle** zählt vollanteilig, also zu **1** zur Zelle



Grundsatz: Die größeren Atome/Ionen bilden eine dichte(ste) Packung, die kleineren Atome/Ionen besetzen Oktaeder-/Tetraederlücken!



## Kochsalz-Strukturtyp (NaCl)

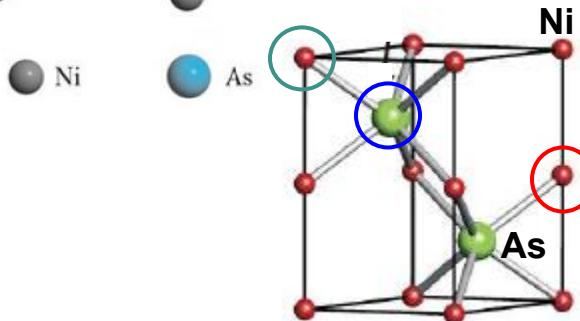
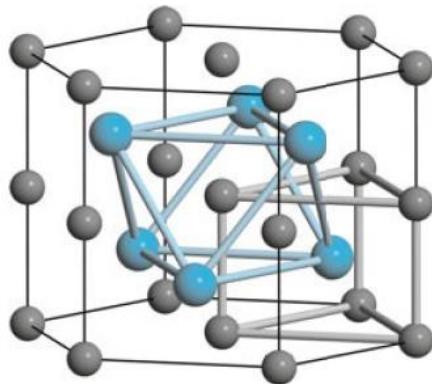
- **Kubisch dichte Packung** der (größeren) Cl<sup>-</sup>-Ionen
- **Alle Oktaederlücken** von Na<sup>+</sup>-Ionen besetzt

**Zahl der Formeleinheiten Z = 4** (also  $\text{Na}_4\text{Cl}_4 = \text{NaCl}$ )

Denn:

$$12 \times \frac{1}{4} \text{ (Kantenmitten)} + 1 \times 1 \text{ (innen)} = 4 \text{ Na}^+$$

$$8 \times \frac{1}{8} \text{ (Ecken)} + 6 \times \frac{1}{2} \text{ (Flächenmitten)} = 4 \text{ Cl}^-$$



## Nickelarsenid-Strukturtyp (NiAs)

- Hexagonal dichte Packung der As-Atome
- Alle Oktaederlücken von Ni-Atome besetzt

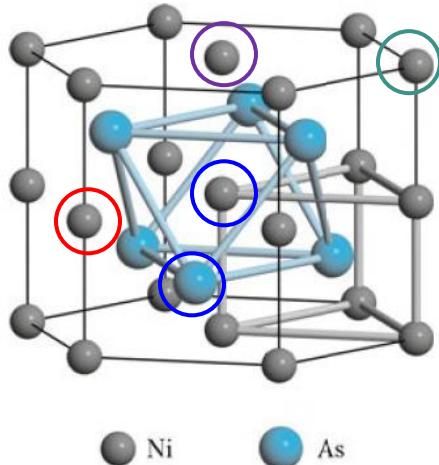
Hier sind einige Bindungseigenschaften, auf die wir später noch kommen...

**Zahl der Formeleinheiten Z = 2 (also  $\text{Ni}_2\text{As}_2 = \text{NiAs}$ )**

Denn:

$$8 \times 1/8 \text{ (Ecken)} + 4 \times 1/4 \text{ (Kantenmitten)} = 2 \text{ Ni}^{3+}$$

$$2 \times 1 \text{ (innen)} = 2 \text{ As}^{3-}$$



## Nickelarsenid-Strukturtyp (NiAs)

Wenn Sie mit dieser Zelle arbeiten, gewichten die Atome z.T. anders:

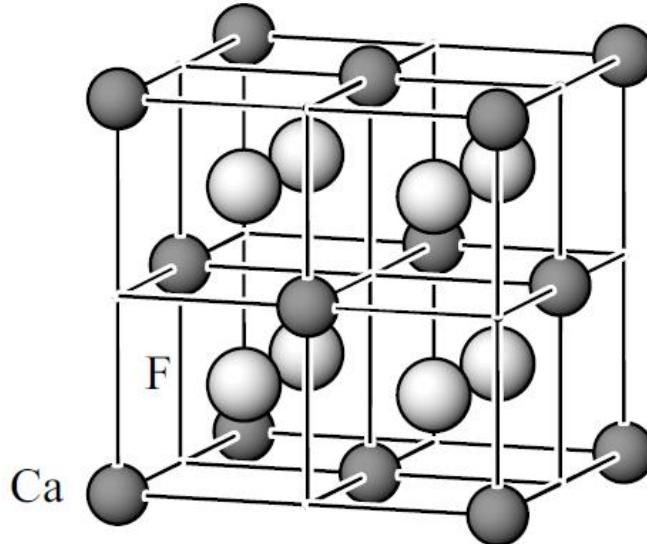
- Eckatome zählen **1/6**
- Kantenatome zählen **1/3**
- Flächenatome zählen nach wie vor **1/2**
- Innenatome zählen nach wie vor **1**

**Zahl der Formeleinheiten ist nun:  $Z = 6 = 3 \times 2$**

Denn:

$$12 \times 1/6 \text{ (Ecken)} + 6 \times 1/3 \text{ (Kantenmitten)} + 2 \times 1/2 \text{ (Flächenmitten)} + 1 \times 1 \text{ (innen)} = 6 \text{ Ni}^{3+}$$

$$6 \times 1 \text{ (innen)} = 6 \text{ As}^{3-}$$



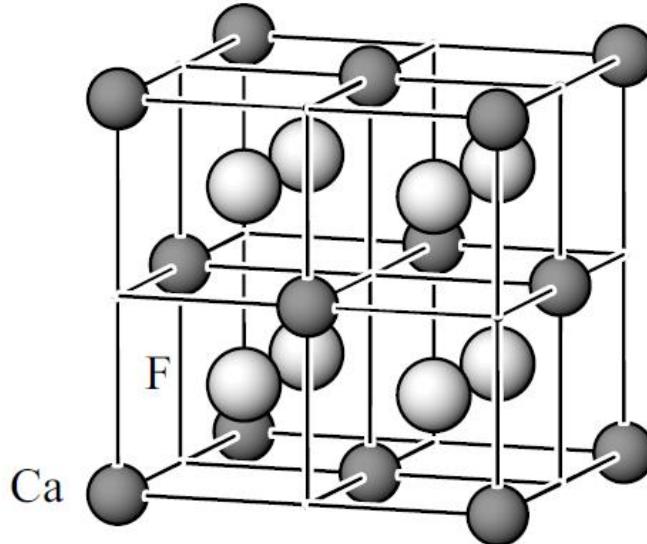
## Fluorit-Strukturtyp ( $\text{CaF}_2$ )

- **Kubisch dichte Packung** der  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen
- **Alle Tetraederlücken** von  $\text{F}^-$ -Ionen besetzt

Beachten Sie hier:  $\text{F}^-$  kleiner als  $\text{Ca}^{2+}$ , deshalb ausnahmsweise Anionen in den Lücken!

Zahl der Formeleinheiten  $Z = 4$  (üben!)

Sind die Anionen wieder größer als die Kationen und tauschen die Rollen, so spricht man vom **Antifluorit** (z.B.  $\text{Li}_2\text{O}$ )!

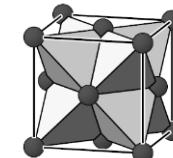


## Fluorit-Strukturtyp ( $\text{CaF}_2$ )

Gibt es auch ein analoges Beispiel mit hexagonal dichter Packung und **Besetzung aller Tetraederlücken?**

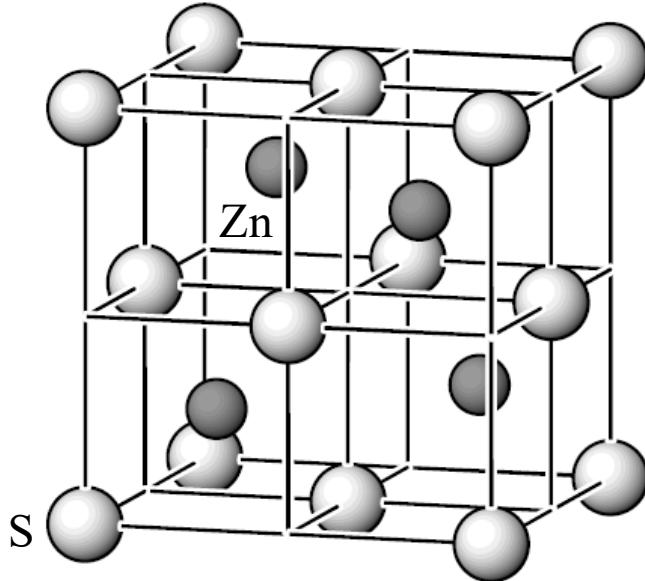
Antwort: **Nein!**

Begründung: **Übung**



Das hat etwas mit der Verknüpfung der Tetraeder zu tun, später mehr...

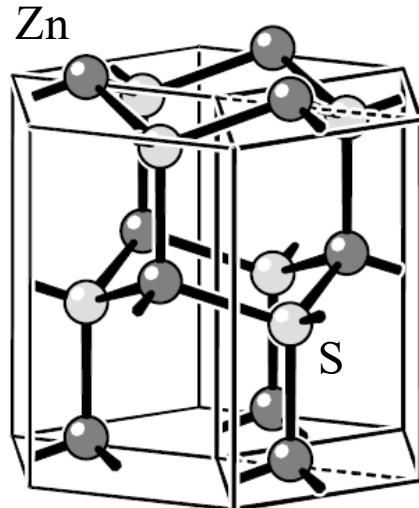
Merken: Der Fluorit-Strukturtyp existiert **nur** für eine **kubisch dichte Packung**, nicht für eine hexagonal dichte Packung!



## Sphalerit-/Zinkblende-Strukturtyp (ZnS)

- Kubisch dichte Packung der  $\text{S}^{2-}$ -Ionen
- Hälften der Tetraederlücken von  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen besetzt

Zahl der Formeleinheiten  $Z = 4$  (üben!)



## Wurtzit-Strukturtyp (ZnS)

- Hexagonal dichte Packung der  $S^{2-}$ -Ionen
- Hälften der Tetraederlücken von  $Zn^{2+}$ -Ionen besetzt

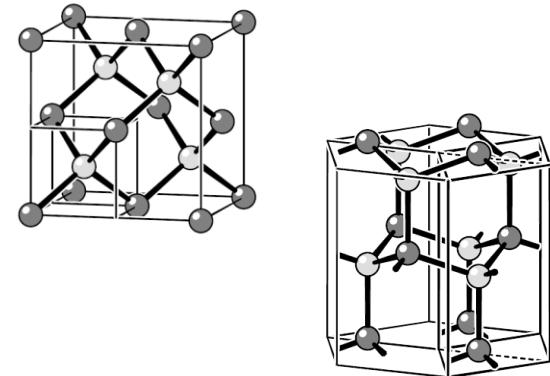
Zahl der Formeleinheiten  $Z = 2$  (üben!)

# Aufbau einfacher Strukturtypen binärer Verbindungen

Die Zinkblende- und Wurtzit-Strukturtypen sind beide sehr wichtig für viele Keramiken und Halbleiter. Es existiert da eine erstaunlich gute Systematik:

Kombination*		Beispiele, Zinkblende-Typ	Beispiele, Wurtzit-Typ
IV	IV	$\beta\text{-SiC}$	SiC
III	V	BP, GaAs, InP, InSb	AlN, GaN
II	VI	BeS, CdS, ZnSe	BeO, ZnO, CdS (hochtemp.)
I	VII	CuCl, CuBr, AgI	CuCl (hochtemp.), $\beta\text{-AgI}$

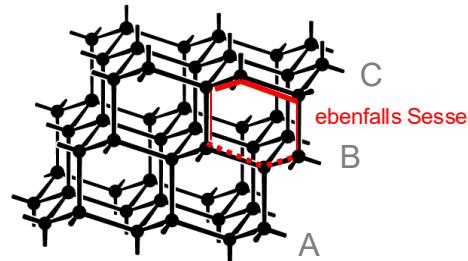
\* Gruppennummer im Periodensystem



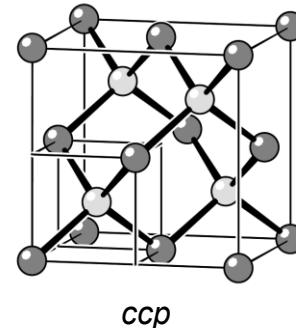
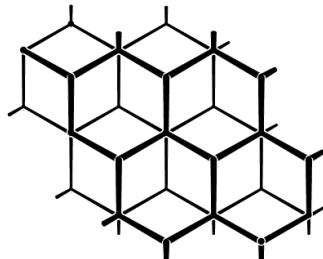
- Diese Strukturtypen sind typisch für Verbindungen mit bereits **höherem kovalenten Charakter** (später mehr)
- Die enthaltenen Elemente haben **beide** einen Vorzug zur **Koordinationszahl 4** und **tetraedrischer Koordination**
- **Regel:** Summe der Valenzelektronen muss  $4 \times N_{\text{atome}} = 8$  sein. Die Summe beider Gruppennummern zeigt das.

# Aufbau einfacher Strukturtypen binärer Verbindungen

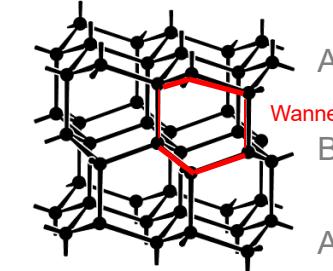
**Zinkblende:** nur Sessel-Konformation  
→ **eher kovalente** Verbindungen  
(gerichtete Bindungen)



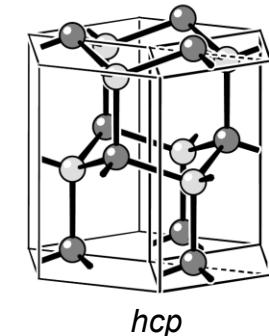
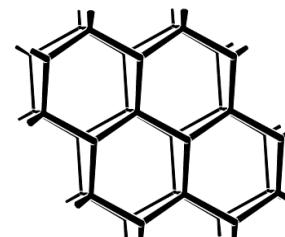
Aufsicht:

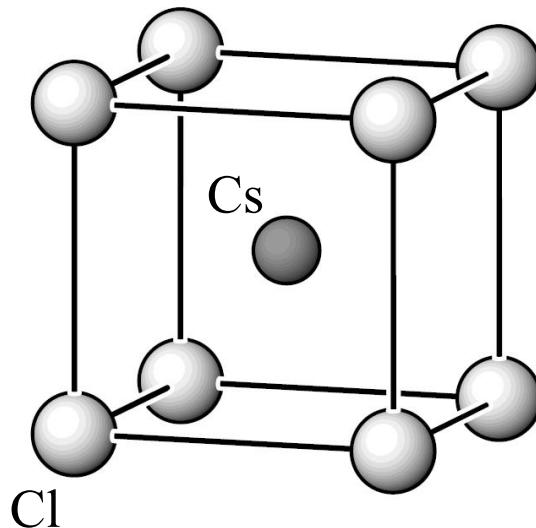


**Wurtzit:** Sessel- und Wannen-Konformation  
→ **eher ionische** Verbindungen  
(ungerichtete Bindungen)



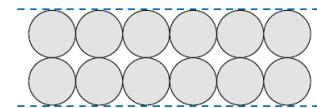
Aufsicht:





## Cäsiumchlorid-Strukturtyp (CsCl)

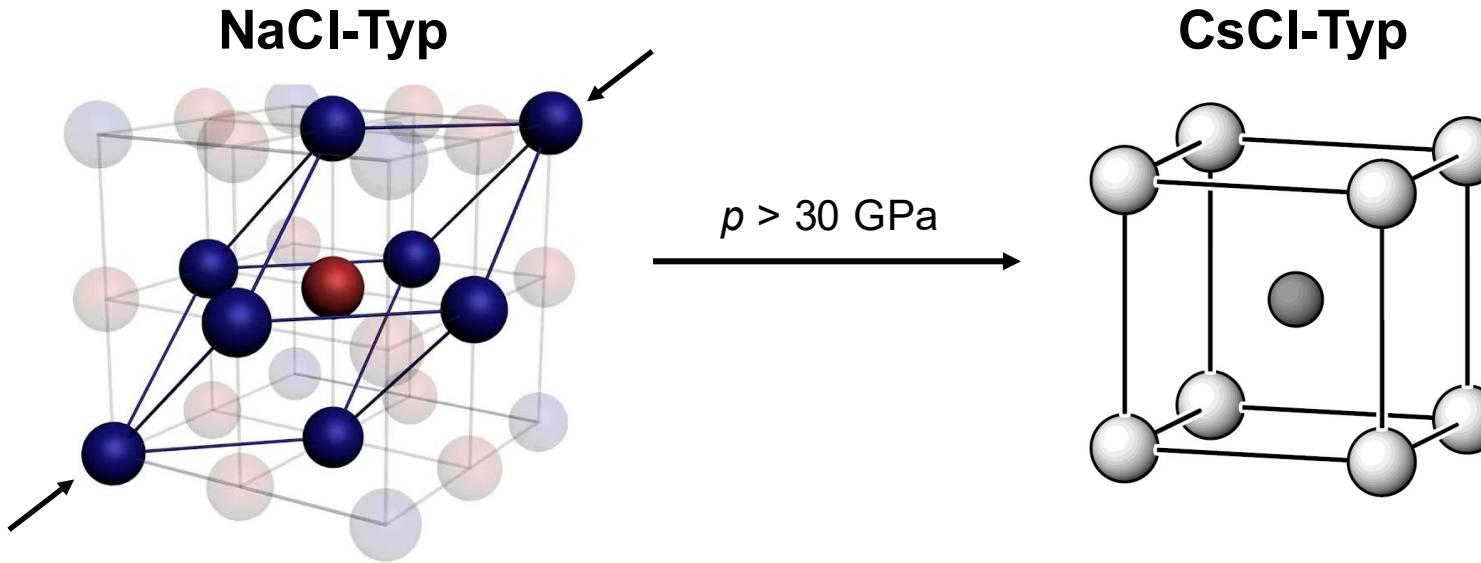
- Kubisch primitive Packung der Cl-Ionen
- Das große Cs<sup>+</sup>-Ion beansprucht den gesamten Platz in der Mitte der Elementarzelle



**Zahl der Formeleinheiten Z = 1 (üben!)**

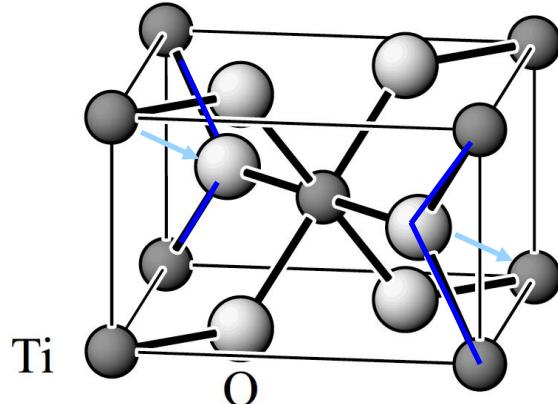
**Merken:** Bitte sagen Sie dazu nicht „kubisch innenzentrierte Struktur“!! Sie haben zwei verschiedene Motive (eine zweiatomige Basis) in der Zelle, es ist eine primitive Zelle mit einem Cs-Atom/Cs<sup>+</sup>-Ion im Zentrum.

# Relation zwischen NaCl und CsCl



Der NaCl-Strukturtyp wandelt sich bei hohen Drücken in den CsCl-Strukturtyp um.

Das bedeutet:  $\text{Cs}^+$  bewirkt mit seiner Größe einen so hohen „chemischen Druck“, dass  $\text{CsCl}$  schon bei Normaldruck den CsCl-Typ bevorzugt!



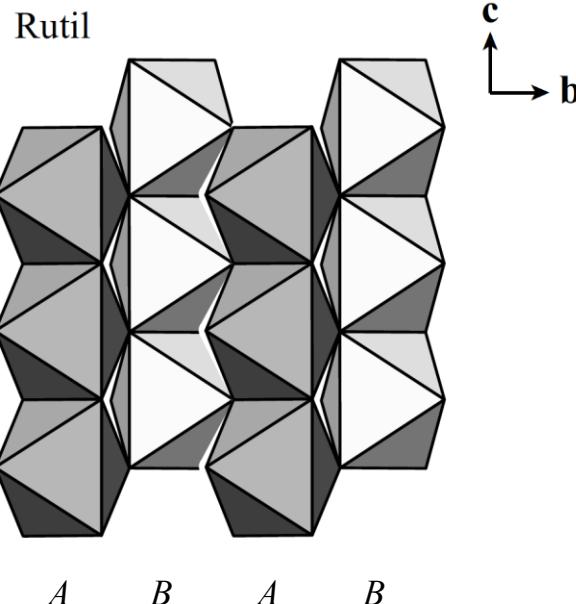
## Rutil-Strukturtyp ( $\text{TiO}_2$ )

- Ableitbar aus: Leicht verzogener **hexagonal dichter Packung** der  $\text{O}^{2-}$ -Ionen und zur Hälfte in Oktaederlücken besetzter  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen

Zahl der Formeleinheiten  $Z = 2$  (üben!)

*Denkanstoß:* Welche Koordinationszahl und –geometrie haben die  $\text{O}^{2-}$ -Ionen?

# Aufbau einfacher Strukturtypen binärer Verbindungen



**Rutil-Strukturtyp ( $\text{TiO}_2$ )**

← Verdeutlichung der Relation zur hexagonal dichten Packung  
(später mehr dazu!)

# Vertiefen Sie das auf ChemTube 3D!

Besuchen Sie ChemTube 3D:



Oder laden Sie sich die App runter:

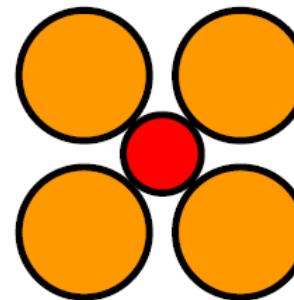
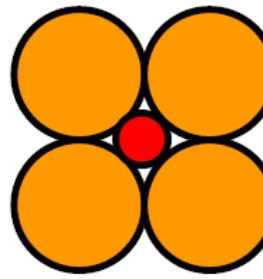
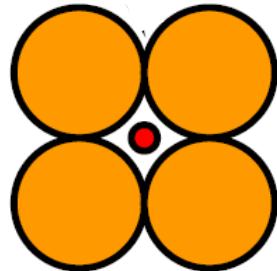


Gehen Sie dort auf *Inorganic*. Da finden Sie eine ganze Reihe interaktiver Strukturtypen und die verschiedenen Stapelvarianten. Mehr in Übungen mit MergeCube!

Wir haben eben gesehen: Die Atome sind von einer bestimmten Anzahl anderer Atome in den Strukturtypen umgeben.

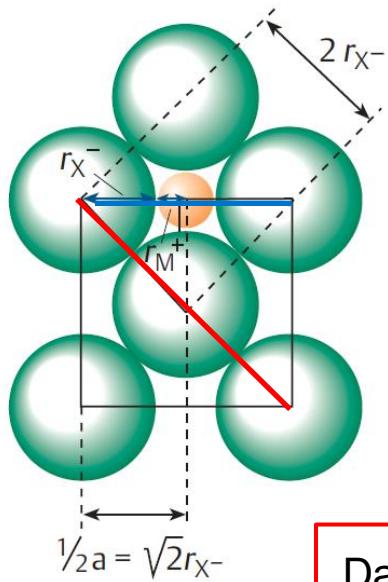
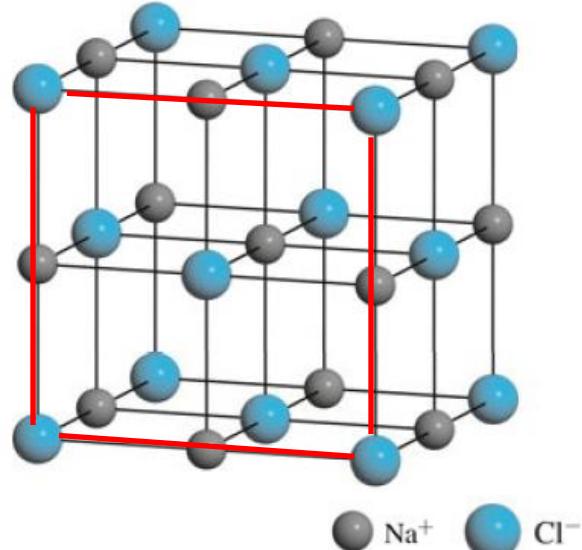
Diese Zahl an nächsten Nachbarn wird als **Koordinationszahl** bezeichnet!

Diese Zahl ist nicht ganz regellos: Die gewünschte Koordinationszahl richtet sich ebenfalls nach dem Konzept, dass Ionen den Raum möglichst stark ausfüllen.



# Die Radienquotientenregel

Grundgedanke: Können wir die bevorzugte Koordinationszahl von Atomen/Ionen im Festkörper abschätzen, wenn wir wissen, dass Atome/Ionen möglichst dicht packen?



Pythagoras:

$$(4r_{\text{X}}^-)^2 = 2a^2$$

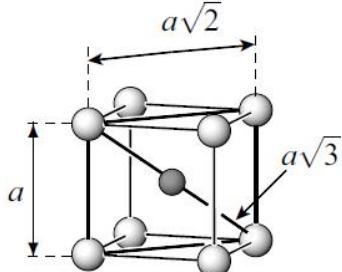
$$\rightarrow 4r_{\text{X}}^- = \sqrt{2}a \rightarrow \sqrt{2}r_{\text{X}}^- = \frac{1}{2}a$$

Dann:

$$2r_{\text{X}}^- + 2r_{\text{M}}^+ = a = 2\sqrt{2}r_{\text{X}}^-$$

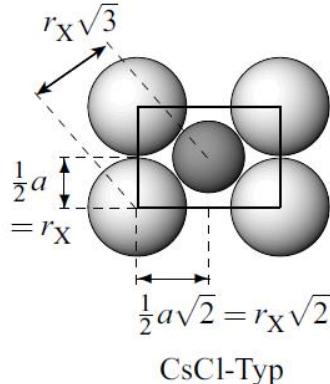
Daraus folgt dann:  $\frac{r_{\text{M}}^+}{r_{\text{X}}^-} = \sqrt{2} - 1 \approx 0,414$

# Die Radienquotientenregel



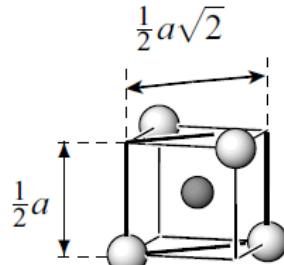
**CsCl-Typ (KZ = 8)**

$$\begin{aligned} r_M + r_X &= r_X \sqrt{3} \\ r_M / r_X &= \sqrt{3} - 1 \\ &= 0,732 \end{aligned}$$



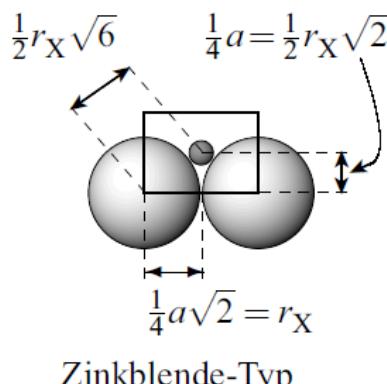
CsCl-Typ

KZ groß →  $r_M/r_X$  groß



**Zinkblende-Typ (KZ = 4)**

$$\begin{aligned} r_M + r_X &= r_X \cdot \frac{1}{2}\sqrt{6} \\ r_M / r_X &= \frac{1}{2}\sqrt{6} - 1 \\ &= 0,225 \end{aligned}$$



Zinkblende-Typ

KZ klein →  $r_M/r_X$  klein

# Die Radienquotientenregel

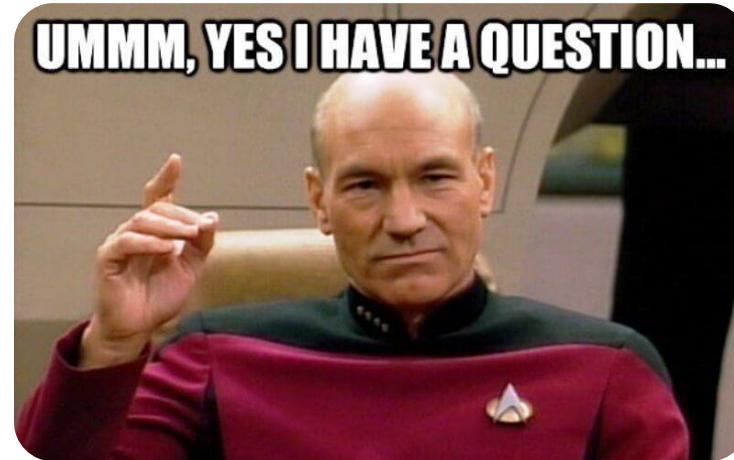
Tab. 12.3 Wichtige Strukturtypen für Ionenverbindungen.

Strukturtyp	Mindestradienverhältnis $r_{M^+}/r_{X^-}$	K.Z. Kation	K.Z. Anion	Beispiele
Cäsium-chlorid	0,732	8	8	CsCl, CsBr, CsI, TlCl, TlI, NH <sub>4</sub> Cl
Natrium-chlorid	0,414	6	6	Halogenide von Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Rb <sup>+</sup> Oxide und Sulfide von Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> ; AgF, AgCl, AgBr, NH <sub>4</sub> I
Zink-blende	0,225	4	4	BeS, ZnS, CdS, CuCl, CuBr, CuI, AgI
Fluorit	0,732	8	4	CaF <sub>2</sub> , SrF <sub>2</sub> , BaF <sub>2</sub> , CdF <sub>2</sub> , SrCl <sub>2</sub> , BaCl <sub>2</sub> , ThO <sub>2</sub>
Antifluorit	0,225 ( $r_{X^-}/r_{M^+}$ )	4	8	Li <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O, Rb <sub>2</sub> O

Die Herleitung und ungefähren Werte der Radienquotienten: Üben!

Wichtiger Grundsatz:  
**Kleine (Große) Atome/Ionen bevorzugen auch kleine (große) Koordinationszahlen!**

**Radienquotient dann auch klein (groß)!**



Fragen?

Mit elektrostatischen Überlegungen kann bereits sehr weitreichend ausgesagt werden, in welchen Strukturtypen Salze eigentlich kristallisieren sollten.

Linus Pauling hat anhand der Analyse einer Vielzahl stabiler Salze einen Satz von Regeln aufgestellt, anhand derer eine stabile Struktur festgemacht werden kann:

[CONTRIBUTION FROM GATES CHEMICAL LABORATORY, CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY, No. 192]

## THE PRINCIPLES DETERMINING THE STRUCTURE OF COMPLEX IONIC CRYSTALS

BY LINUS PAULING

RECEIVED SEPTEMBER 5, 1928

PUBLISHED APRIL 5, 1929

Nobelpreis für Chemie  
1954  
Friedensnobelpreis  
1962



Linus Pauling  
(1901 – 1994)

[https://de.wikipedia.org/wiki/Linus\\_Pauling](https://de.wikipedia.org/wiki/Linus_Pauling)  
(Zugriff: 11.10.2023)

Die erste Regel kennen wir schon:

**1. Paulingsche Regel:** Um jedes Kation lagert sich ein Koordinationspolyeder von Anionen an. Die Kation-Anion-Bindungslänge hängt von der Summe der Ionenradien ab, während die *Koordinationszahl* durch den *Radienquotienten* zwischen Kationen- und Anionenradius bestimmt wird.

Koordinationszahl	Koordinationsgeometrie	Radienquotient $\frac{r_{M^+}}{r_{X^-}}$	
3	Trigonal-planar	$\frac{2}{3}\sqrt{3} - 1 \approx 0,155$	Übung!
4	Tetraedrisch	$\frac{1}{2}\sqrt{6} - 1 \approx 0,225$	
6	Oktaedrisch	$\sqrt{2} - 1 \approx 0,414$	
8	Kubisch	$\sqrt{3} - 1 \approx 0,732$	
12	(Anti-)Kuboktaedrisch	1	

# Paulingsche Stabilitätsregeln für ionische Festkörper

Beispiel: Einfache Orthoborate und Orthosilicate

In den meisten Boraten kommen oft trigonal-planare  $[BO_3]^{3-}$ -Anionen vor, denn  $B^{3+}$  ist sehr klein im Vergleich zu  $O^{2-}$ :

$$\begin{aligned} r(B^{3+}) &= 0,20 \text{ \AA} & \frac{r(B^{3+})}{r(O^{2-})} &= 0,164 & KZ = 3 & KZ = 4 \\ r(O^{2-}) &= 1,22 \text{ \AA} & & & 0,155 < 0,164 < 0,225 & \text{passt zu trigonal-planarer} \\ & & & & & \text{Koordination der } B^{3+}\text{-Ionen!} \end{aligned}$$

Demgegenüber finden wir in Orthosilicaten eher tetraedrisch koordinierte Silicateinheiten  $[SiO_4]^{4-}$  vor:

$$\begin{aligned} r(Si^{4+}) &= 0,42 \text{ \AA} & \frac{r(Si^{4+})}{r(O^{2-})} &= 0,344 & KZ = 4 & KZ = 6 \\ r(O^{2-}) &= 1,22 \text{ \AA} & & & 0,225 < 0,344 < 0,414 & \text{passt zu tetraedrischer} \\ & & & & & \text{Koordination der } Si^{4+}\text{-Ionen!} \end{aligned}$$

**2. Paulingsche Regel:** Der Betrag der Ladung des Anions ist gleich oder annähernd gleich der Summe aller elektrostatischen Bindungsstärken  $s_j$  der verschiedenen umliegenden Kationen.

Die effektive elektrostatische Bindungsstärke eines Kations wird ermittelt, wenn seine Wertigkeit auf die Zahl der umliegenden Anionen „gerecht“ verteilt wird:

$$s = \frac{z_+}{\text{KZ}_{\text{Kation}}}$$

Paulings 2. Regel sagt nun aus, dass die Summe aller Bindungsstärken des Kations der betragsmäßigen Wertigkeit des Anions entsprechen muss, wenn bis zur Koordinationszahl des Anions summiert wird, d.h.

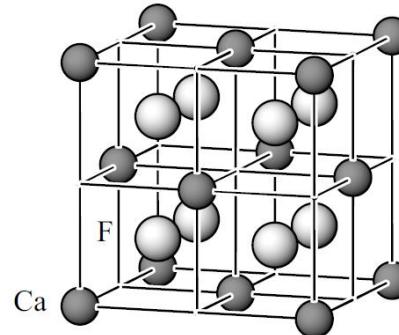
$$|z_-| = \sum_{j=1}^{\text{KZ}_{\text{Anion}}} s_j$$

# Paulingsche Stabilitätsregeln für ionische Festkörper

1. Beispiel: CaF<sub>2</sub>

1)  $s(\text{Ca}^{2+}) = 2/8 = 1/4$       2) KZ<sub>Anion</sub> = 4 Kationen um ein F<sup>-</sup>-Ion

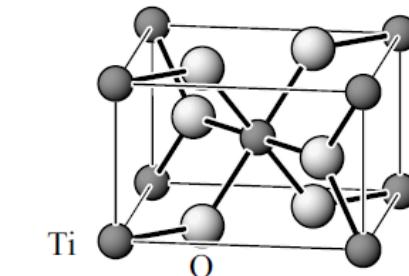
$$\sum_{j=1}^4 s_j (\text{Ca}^{2+}) = 4 \cdot \frac{1}{4} = 1 = |z(\text{F}^-)| = |-1|$$



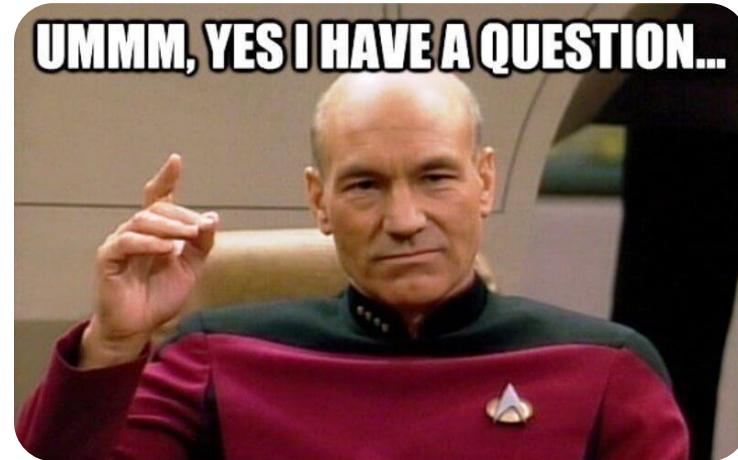
2. Beispiel: TiO<sub>2</sub> (Rutil-Modifikation)

1)  $s(\text{Ti}^{4+}) = 4/6 = 2/3$       2) KZ<sub>Anion</sub> = 3 Kationen um ein O<sup>2-</sup>-Ion

$$\sum_{j=1}^3 s_j (\text{Ti}^{4+}) = 3 \cdot \frac{2}{3} = 2 = |z(\text{O}^{2-})| = |-2|$$



Die 2. Pauling-Regel funktioniert vor allem gut für **Oxide!**



Fragen?