

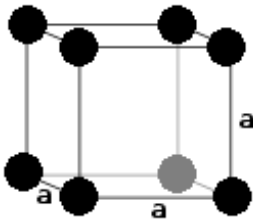
GRUNDZÜGE DER KRISTALLOGRAPHIE

Lösung zur 10. Übung:

Raumerfüllung, Radienquotienten, Paulingsche Regeln

Aufgabe 1:

a) kubisch primitiv:

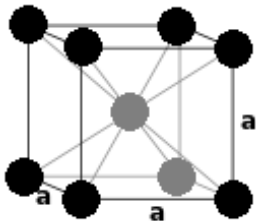


$$V_A = \frac{4\pi}{3} R^3$$

$$V = a^3 = (2R)^3$$

$$P = \frac{V_A}{V} = \frac{\pi}{6} \approx 0.524 \quad \Rightarrow \quad R \approx 52.4\%$$

b) kubisch innenzentriert (Atome berühren sich längs der Raumdiagonalen):



$$V_A = 2 \cdot \frac{4\pi}{3} R^3$$

$$\text{Raumdiagonale} = a \cdot \sqrt{3} = 4R \quad \Rightarrow \quad a = \frac{4R}{\sqrt{3}}$$

$$V = a^3 = \left(\frac{4R}{\sqrt{3}} \right)^3 = \frac{64 \cdot R^3}{3 \cdot \sqrt{3}}$$

$$P = \frac{V_A}{V} = \frac{\pi \cdot \sqrt{3}}{8} \approx 0.680 \quad \Rightarrow \quad R \approx 68.0\%$$

Aufgabe 2:

	r_K [Å]	$\frac{r_K}{R_A}$	Koordination	Typ	Bemerkung
SiO ₂	0.42	0.32	Tetraeder	Quarz	
TiO ₂	0.68	0.52	Oktaeder	Rutil	
CaF ₂	0.99	0.74	Würfel	Flußspat	
BaF ₂	1.34	1.01	Würfel	Flußspat	Kleiner als Theorie!
CeO ₂	0.94	0.71	Würfel	Flußspat	
FeF ₂	0.74	0.56	Oktaeder	Rutil	
MgF ₂	0.66	0.50	Oktaeder	Rutil	
β-MnO ₂	0.60	0.45	Oktaeder	Rutil	
UO ₂	0.97	0.73	Würfel	Flußspat	

Werte für r_K nach Ahrens, verwendete Werte $R_{F^-} = 1.33\text{Å}$ und $R_{O^{2-}} = 1.32\text{Å}$ nach Goldschmidt

Aufgabe 3:

	$r_{K,berechnet} [\text{\AA}]$	$r_{K,Tabelle} [\text{\AA}]$	$\frac{r_{K,berechnet}}{R_A}$
NaCl	1.01	0.97	0.56
AgCl	0.91	1.26	0.50
KCl	1.34	1.33	0.74 [†]
BaO	1.44	1.34	1.09 [†]
CaO	1.09	0.99	0.83 [†]
FeO	0.83	0.74	0.63
MgO	0.79	0.66	0.60
SrO	1.26	1.12	0.95 [†]

[†] Diese Verbindungen kristallisieren im Steinsalztyp, obwohl die berechneten Radienquotienten größer sind als der Grenzzahlenquotient für die Würfelkoordination. Damit würde man über die Radieninformation eigentlich die CsCl-Struktur prognostizieren.

Aufgabe 4:

Verbindung Kation(en) Anion	Koordinations- polyeder	zahl	elektrostatische Valenz des Kations Kompensation der Ladung des Anions?(s. Aufg. 5)
<u>NaCl</u> : Na ⁺	Oktaeder	6	$\frac{+1}{6}$
Cl ⁻	Oktaeder	6	$\sum_{i=1}^6 EV(Na^+) = \sum_{i=1}^6 \frac{1}{6} = 6 \cdot \frac{1}{6} = +1 = -(-1) \quad \checkmark$
<u>CaF₂</u> : Ca ²⁺	Würfel	8	$\frac{+2}{8} = \frac{1}{4}$
F ⁻	Tetraeder	4	$\sum_{i=1}^4 EV(Ca^{2+}) = \sum_{i=1}^4 \frac{1}{4} = 4 \cdot \frac{1}{4} = +1 = -(-1) \quad \checkmark$
<u>TiO₂</u> : Ti ⁴⁺	Oktaeder	6	$\frac{+4}{6} = \frac{2}{3}$
O ²⁻	Dreieck	3	$\sum_{i=1}^3 EV(Ti^{4+}) = \sum_{i=1}^3 \frac{2}{3} = 3 \cdot \frac{2}{3} = +2 = -(-2) \quad \checkmark$
<u>CaTiO₃</u> : Ca ²⁺	Kubooktaeder	12	$\frac{+2}{12} = \frac{1}{6}$
Ti ⁴⁺	Oktaeder	6	$\frac{+4}{6} = \frac{2}{3}$
O ²⁻	Tetragonale Bipyramide (oder gestauchtes / verzerrtes Oktaeder)	„6“	$\sum_{i=1}^6 EV(Kationen) = \checkmark$
<i>alternativ</i>	2fach linear bzgl. Ti ⁴⁺ & 4fach quadratisch planar bzgl. Ca ²⁺	2+4	$\sum_{i=1}^2 EV(Ti^{4+}) + \sum_{i=1}^4 EV(Ca^{2+}) = \sum_{i=1}^2 \frac{2}{3} + \sum_{i=1}^4 \frac{1}{6}$ $= 2 \cdot \frac{2}{3} + 4 \cdot \frac{1}{6} = +2 = -(-2) \quad \checkmark$