

## GRUNDZÜGE DER KRISTALLOGRAPHIE

### 10. Übung: Raumerfüllung, Radienquotienten, Paulingsche Regeln

#### Aufgabe 1:

Als Packungsdichte  $P$  sei das Verhältnis des von den (als starre Kugeln angenommenen) Atomen effektiv eingenommenen Volumens  $V_A$  zum Gesamtvolumen  $V$  der Elementarzelle definiert:

$$P = \frac{V_A}{V} \quad (1)$$

In Prozent ausgedrückt gibt die Packungsdichte die Raumerfüllung  $R$  an:

$$R[\%] = 100 \cdot P \quad (2)$$

Berechnen Sie beide Größen für

a) das kubisch primitive Gitter mit  $\frac{8}{8} = 1$  Atom pro Zelle,

b) das kubisch innenzentrierte Gitter mit  $1 + \frac{8}{8} = 2$  Atomen pro Zelle,

#### Aufgabe 2:

Die Verbindungen des Formeltyps  $AX_2$  haben häufig die unten folgende Strukturen.

a) Bestimmen Sie in diesen Strukturen die Radienquotienten mit Hilfe der tabellierten Ionenradien (Kationen nach *Ahrens*, Anionen nach *Goldschmidt*) und diskutieren Sie die Art des Koordinationspolyeders (siehe Übung 9).

Strukturtyp	$r_K$	$R_A$	$\frac{r_K}{R_A}$	Polyeder
Quarz ( $\text{SiO}_2$ )				
Rutil ( $\text{TiO}_2$ )				
Flußspat ( $\text{CaF}_2$ )				

- b) Bestimmen Sie die Radienquotienten für die folgenden Verbindungen und diskutieren Sie damit, in welchem der oben angegebenen Strukturtypen sie vorkommen.

Verbindung	$r_K$	$R_A$	$\frac{r_K}{R_A}$	Strukturtyp
BaF <sub>2</sub>				
CeO <sub>2</sub>				
FeF <sub>2</sub>				
MgF <sub>2</sub>				
$\beta$ -MnO <sub>2</sub> (Pyrolusit)				
UO <sub>2</sub>				

### Aufgabe 3:

Die folgenden Verbindungen kristallisieren alle im NaCl-Strukturtyp. Gegeben sind jeweils der Gitterparameter  $a$  ( $=|\vec{a}|$ ) und der Radius der Anionen nach Goldschmidt für  $Cl^-$  bzw.  $O^{2-}$  in Ångström ( $1 \text{ Ångström} = 1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ ):

Verbindung (Mineralname)	Summen- formel	a [Å]	$R_A$ [Å]	$r_{K_{berechnet}}$ [Å]	$r_{K_{Tabelle}}$ [Å]	$\frac{r_K}{R_A}$
Natriumchlorid (Halit, Steinsalz)	NaCl	5.640	1.81			
Silberchlorid (Chlorargyrit)	AgCl	5.447	1.81			
Kaliumchlorid (Sylvin)	KCl	6.293	1.81			
Bariumoxid	BaO	5.523	1.32			
Kalziumoxid	CaO	4.811	1.32			
Eisenoxid (Wüstit)	FeO	4.290	1.32			
Magnesiumoxid (Periklas)	MgO	4.211	1.32			
Strontiumoxid	SrO	5.160	1.32			

- a) Bestimmen Sie die Radien der Kationen aus den Gitterkonstanten und vergleichen Sie diese mit der beigefügten Tabelle.
- b) Bestimmen Sie die Radienquotienten (mittels des in Aufgaben 3a berechneten Kationenradius) und vergleichen Sie diese mit dem Grenzzahlenquotienten des Oktaeders und des Würfels (vergleiche Übung 8).

#### Aufgabe 4:

In den Abbildungen 1 bis 4 finden Sie die Strukturmodelle der folgenden Verbindungen: Steinsalz ( $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ ), Flußspat ( $\text{Ca}^{2+}\text{F}_2^-$ ), Rutil ( $\text{Ti}^{4+}\text{O}_2^{2-}$ ) und Perowskit ( $\text{Ca}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3^{2-}$ ).

- a) Bestimmen Sie jeweils die Koordinationszahl der Kationen und Anionen sowie die Koordinationspolyeder der Kationen.
- b) Bestimmen Sie die elektrostatische Valenz der Kationen nach Pauling (das ist die Ladung des Kations dividiert durch seine Koordinationszahl). Prüfen Sie, ob die Ladung der Anionen durch die unmittelbar benachbarten Kationen abgesättigt wird.

Atomic Number	Symbol	Charge	I Goldschmidt 1926	II Pauling 1927	III Zachariasen 1931	IV Ahrens 1952
31	Ga	3 +	0.62	0.62	—	0.62
64	Gd	3 +	1.11	—	—	0.97
32	Ge	2 +	0.90	—	—	0.73
		4 +	0.44	0.53	—	0.53
1	H	1 —	1.54	2.08	1.36	—
72	Hf	4 +	0.84	—	—	0.78
80	Hg	2 +	1.12	1.10	—	1.10
67	Ho	3 +	1.05	—	—	0.91
49	In	3 +	0.92	0.81	—	0.81
77	Ir	4 +	0.66	0.64	—	0.68
53	J	1 —	2.20	2.16	2.19	—
		5 +	0.94	—	—	0.62
		7 +	—	0.50	—	0.50
19	K	1 +	1.33	1.33	1.33	1.33
57	La	3 +	1.22	1.15	1.06	1.14
3	Li	1 +	0.78	0.60	0.68	0.68
71	Lu	3 +	0.99	—	—	0.85
12	Mg	2 +	0.78	0.65	0.71	0.66
25	Mn	2 +	0.91	0.80	—	0.80
		3 +	0.70	—	—	0.66
		4 +	0.52	0.50	—	0.60
		7 +	—	0.46	—	0.46
42	Mo	4 +	0.68	0.66	—	0.70
		6 +	—	0.62	—	0.62
7	N	3 +	—	—	—	0.16
	NH <sub>4</sub>	5 +	≈ 0.15	0.11	—	0.13
—	Na	1 +	1.43	—	—	—
11		1 +	0.98	0.95	0.98	0.97
41	Nb	4 +	0.69	0.67	—	0.74
		5 +	0.69	0.70	—	0.69
60	Nd	3 +	1.15	—	—	1.04
28	Ni	2 +	0.78	0.69	—	0.69
93	Np	3 +	—	—	—	1.10
		4 +	—	—	—	0.95
		7 +	—	—	—	0.71
8	O	2 —	1.32	1.40	1.40	—
76	Os	6 +	—	0.09	—	0.10
		4 +	0.67	0.65	—	—
		6 +	—	—	—	0.69
15	P	3 +	—	—	—	0.44
		5 +	≈ 0.35	0.34	—	0.35

Atomic Number	Symbol	Charge	I Goldschmidt 1926	II Pauling 1927	III Zachariasen 1931	IV Ahrens 1952
89	Ac	3 +	—	—	—	1.18
47	Ag	1 +	1.13	1.26	—	1.26
13	Al	2 +	—	—	—	0.89
95	Am	3 +	0.57	0.50	0.55	0.51
		3 +	—	—	—	1.07
		4 +	—	—	—	0.92
33	As	3 +	0.69	—	—	0.58
		5 +	—	0.49	—	0.46
85	At	7 +	—	—	—	0.62
79	Au	1 +	—	1.37	—	1.37
		3 +	—	—	—	0.85
5	B	3 +	—	0.20	0.24	0.23
56	Ba	2 +	1.43	1.35	1.31	1.34
4	Be	2 +	0.34	0.31	0.39	0.35
83	Bi	3 +	—	—	—	0.96
		5 +	—	0.74	—	0.74
35	Br	1 —	1.96	1.95	—	—
		5 +	—	—	—	0.47
		7 +	—	0.39	—	0.39
6	C	4 +	0.2	0.15	0.19	0.16
20	Ca	2 +	1.06	0.99	0.98	0.99
48	Cd	2 +	1.03	0.97	—	0.97
58	Ce	3 +	1.18	—	—	1.07
		4 +	1.02	1.01	0.89	0.94
17	Cl	1 —	1.81	1.81	1.81	—
		5 +	—	—	—	0.34
		7 +	—	0.26	—	0.27
27	Co	2 +	0.82	0.72	—	0.72
24	Cr	3 +	0.64	—	—	0.63
		2 +	≈ 0.83	—	—	—
		3 +	0.64	—	—	0.63
		6 +	≈ 0.35	0.52	—	0.52
55	Cs	1 +	1.65	1.69	1.67	1.67
29	Cu	1 +	—	0.96	—	0.96
		2 +	—	—	—	0.72
66	Dy	3 +	1.07	—	—	0.92
68	Er	3 +	1.04	—	—	0.89
63	Eu	2 +	1.24	—	—	—
		3 +	1.13	—	—	0.98
9	F	1 —	1.33	1.36	1.33	—
		7 +	—	0.07	—	0.08
26	Fe	2 +	0.82	0.80	—	0.74
		3 +	0.67	—	—	0.64
87	Fr	1 +	—	—	—	1.80

Atomic Number	Symbol	Charge	I Goldschmidt 1926	II Pauling 1927	III Zachariasen 1931	IV Ahrens 1952
81	Tl	1 +	1.49	1.44	—	1.47
69	Tm	3 +	1.05	0.95	—	0.95
		3 +	1.04	—	—	0.87
92	U	4 +	1.05	0.97	—	0.97
		6 +	—	—	—	0.80
23	V	2 +	0.72	—	—	0.88
		3 +	0.65	—	—	0.74
		4 +	0.61	0.59	—	0.63
		5 +	0.40	0.59	—	0.59
74	W	4 +	0.68	0.66	—	0.70
		6 +	—	—	—	0.62
39	Y	3 +	1.06	0.93	0.93	0.92
70	Yb	3 +	1.00	—	—	0.86
30	Zn	2 +	0.83	0.74	—	0.74
40	Zr	4 +	0.87	0.80	0.79	0.79

**Aus: W. Kleber**  
**An Introduction to Crystallography**  
**VEB Verlag Technik Berlin, 1970**

Atomic Number	Symbol	Charge	I Goldschmidt 1926	II Pauling 1927	III Zachariasen 1931	IV Ahrens 1952
91	Pa	3 +	—	—	—	1.13
		4 +	—	—	—	0.98
82	Pb	5 +	—	—	—	0.89
		2 +	1.32	1.21	—	1.20
46	Pd	4 +	0.84	0.84	—	0.84
		2 +	—	—	—	0.80
61	Pm	4 +	—	—	—	0.65
84	Po	3 +	—	—	—	1.06
59	Pr	6 +	—	—	—	0.67
		3 +	1.16	—	—	1.06
		4 +	1.00	0.92	—	0.92
78	Pt	2 +	—	—	—	0.80
94	Pu	4 +	—	—	—	0.65
		3 +	—	—	—	1.08
		4 +	—	—	—	0.93
88	Ra	2 +	1.52	—	—	1.43
37	Rb	1 +	1.49	1.48	1.48	1.47
75	Re	4 +	—	—	—	0.72
45	Rh	7 +	—	—	—	0.56
44	Ru	3 +	0.68	—	—	0.68
		4 +	0.65	0.63	—	0.67
16	S	2 —	1.74	1.84	1.85	—
		4 +	—	—	—	0.37
51	Sb	6 +	0.34	0.29	—	0.30
		3 +	0.90	—	—	0.76
		5 +	—	0.62	—	0.62
21	Sc	3 +	0.83	—	—	0.81
34	Se	2 —	1.91	1.98	1.96	—
		3 +	0.83	0.81	0.78	—
		4 +	—	—	—	0.50
		6 +	≈ 0.35	0.42	—	0.42
14	Si	4 +	0.39	0.41	0.44	0.42
62	Sm	3 +	1.13	—	—	1.00
50	Sn	2 +	—	—	—	0.93
		4 +	0.74	0.71	—	0.71
38	Sr	2 +	1.27	1.13	1.15	1.12
73	Ta	5 +	0.68	—	—	0.68
65	Tb	3 +	1.09	—	—	0.93
		4 +	0.89	—	—	0.81
43	Tc	7 +	—	—	—	0.56
52	Te	2 —	2.11	2.21	2.18	—
		4 +	0.89	0.81	—	0.70
		6 +	—	0.56	—	0.56
90	Th	4 +	1.10	1.02	—	1.02
22	Ti	2 +	0.80	—	—	—
		3 +	0.69	—	—	0.76
		4 +	0.64	0.68	0.62	0.68

Abb.1  
NaCl

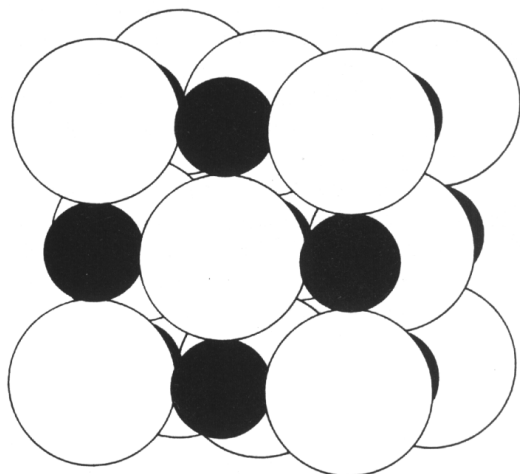
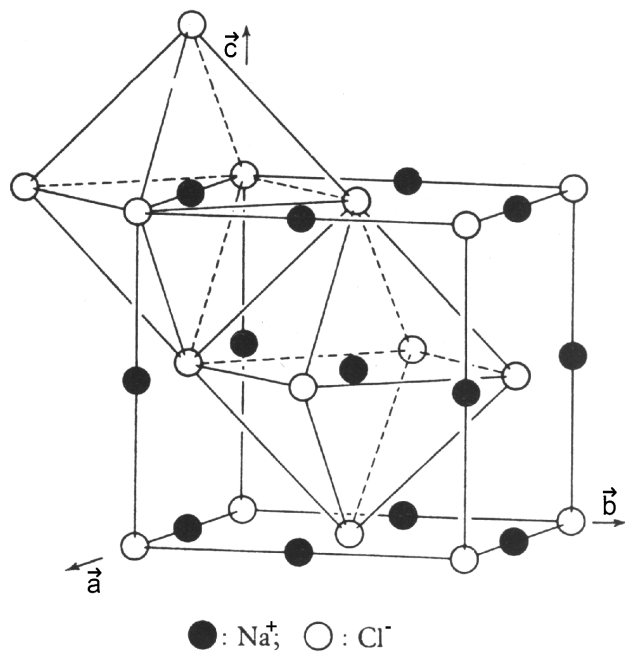
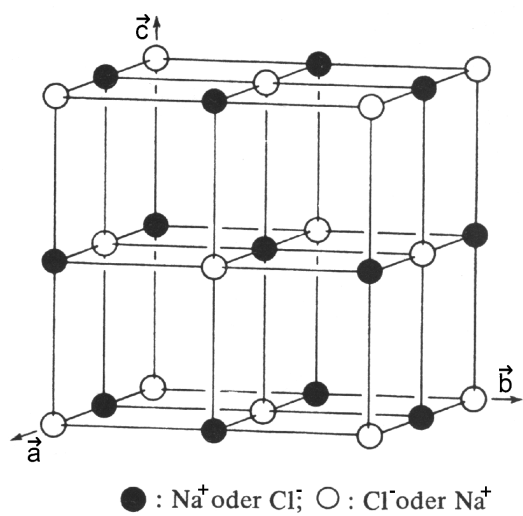


Abb. 2  
CaF<sub>2</sub>

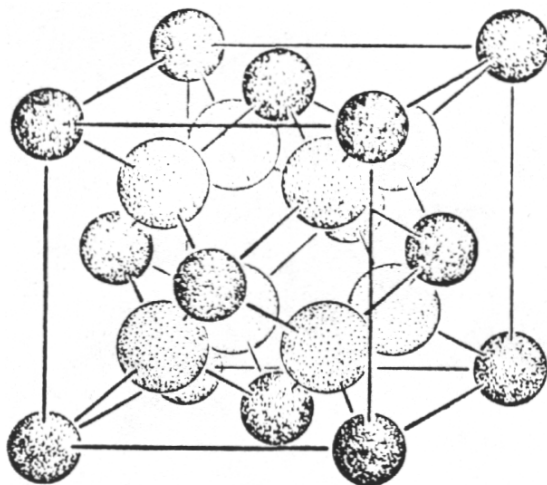
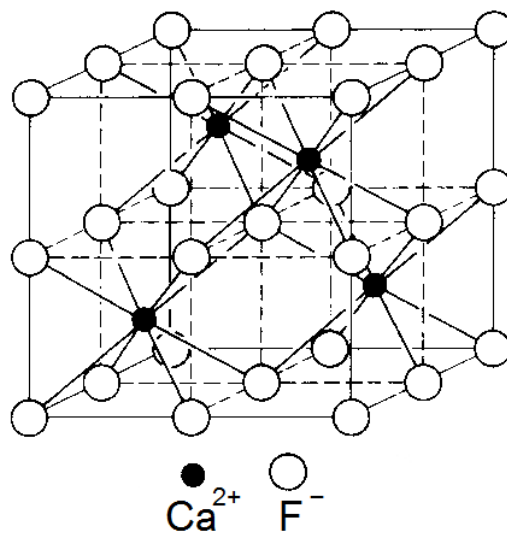
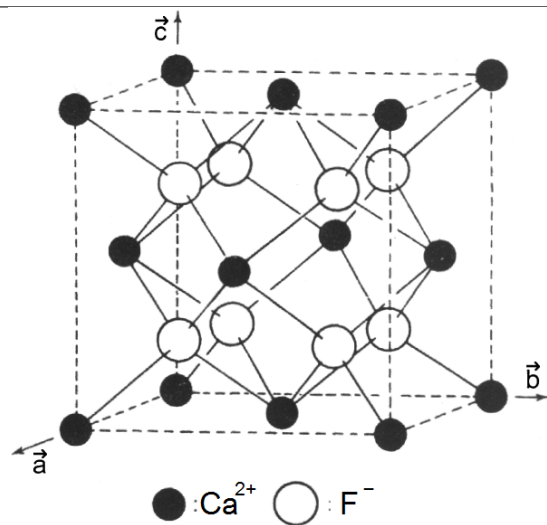


Abb.3  
TiO<sub>2</sub>

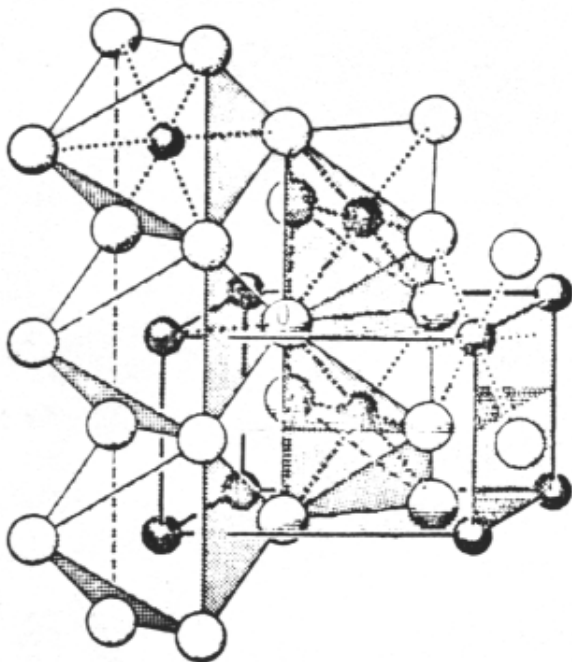
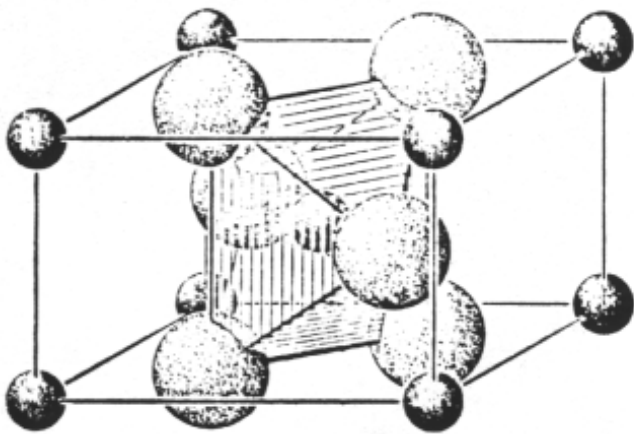
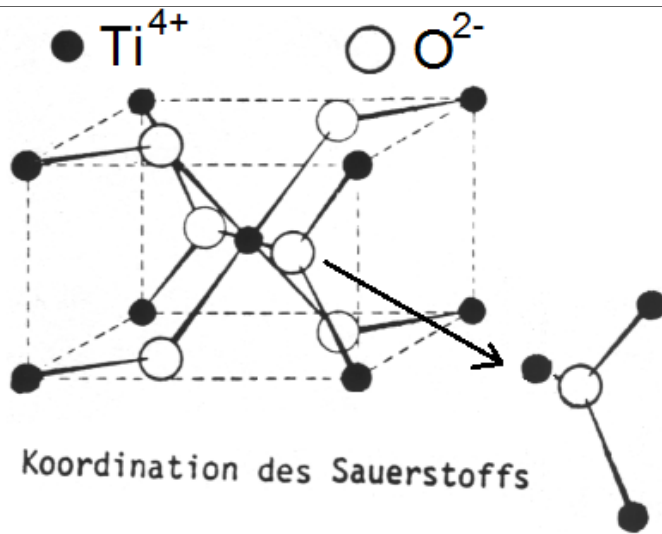


Abb. 4  
CaF<sub>2</sub>

