



Bei Salzen hängt die Struktur des Ionengitters maßgeblich von der Zahlenverhältnissen der Ionen ab. Für Salze mit 1:1-Ionenverhältnissen, also dem Salztyp AB, gibt es einige häufige Kristallstrukturen. Welche davon realisiert wird, hängt vom Größenverhältnis der beiden Ionenradien ab (**Radienquotientenregel**).

Meist sind die Anionen deutlich größer als die Kationen. Bei einem Radienverhältnis $r(\text{Kation}):r(\text{Anion}) < 0,73$ sind die Anionen im Verhältnis zu den Kationen so groß, dass sie sogar eine **dichte(ste) Kugelpackung bilden**. Das ist genau die Packung zu der Sie auch kommen würden, wenn sie Kugel in einer rechteckige Kiste füllen. Die Kugeln einer Schicht liegen jeweils in den Mulden der darunterliegenden Kugelschicht. In der folgenden Abbildung bilden die Kugeln nur deshalb eine Pyramide, damit Sie etwas besser hineinsehen können.

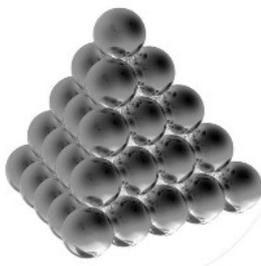


Abb. 1: Dichteste Kugelpackung. Q: commons.wikipedia.org. A: Greg A L

Aufgrund der Kugelform der Anionen ist die Raumauffüllung nicht 100%. Es gibt Lücken in denen die kleinen Kationen unterkommen können. Weil die elektrostatische Anziehungen zwischen den Kationen und Anionen in der Summe größer ist, als die Abstoßung der Anionen untereinander, bleibt das Ionengitter stabil. In einer dichtesten Kugelpackung aus n Anionen gibt es n relativ große Oktaederlücken. Das sind Hohlräume die durch 6 Anionen begrenzt werden. Weiterhin gibt es in einer solchen Kugelpackung $2n$ etwas kleinere Tetraederlücken. Sie werden von 4 Anionen gebildet.

1. NaCl-Typ: Das AB-Ionengitter bei mittelgroßen Kationen

Bei Kationen mittlerer Größe ergibt sich ein Kristallaufbau wie beim Natriumchlorid. Das Radienverhältnis $r(\text{Kation}) : r(\text{Anion})$ liegt dabei zwischen 0,41 und 0,73. Hier besetzen die Kationen die etwas größeren Oktaederlücken der dichtesten Anionen-Kugelpackung.

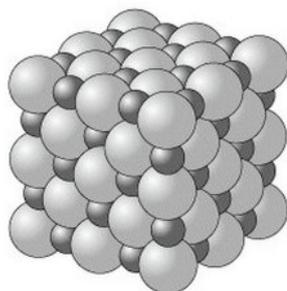


Abb. 1.1 Kristallstruktur NaCl-Typ. Q: commons.wikipedia.org. A: ?

Jedes Kation hat Anionen als unmittelbare Nachbarn. Umgekehrt ist auch jedes Anion oktaedrisch von sechs Kationen umgeben.

Die kleinste wiederkehrende Einheit, die durch nahtloses Aneinanderfügen das gesamte Gitter ergibt, wird **Elementarzelle** genannt. Die Elementarzelle des NaCl-Typs ist **kubisch (würfelförmig)**, d.h. die drei Kanten sind gleich lang und alle drei Winkel 90° .

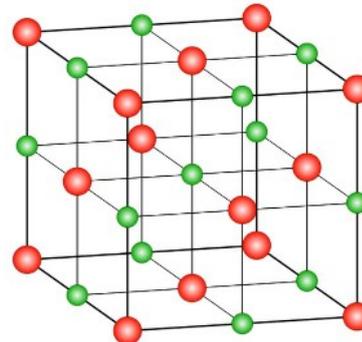


Abb. 1.2 Elementarzelle des NaCl-Typs. Q: wikipedia.org. A: Prolineserver

Auf jeder der acht Ecken findet sich das gleiche Ion (z.B. Na^+). Diese Ionen gehören, jedoch auch allen benachbarten Elementarzellen, die dort angrenzen. Insgesamt stoßen an jeder Ecken Elementarzellen zusammen. Auf jeder Seitenmitte der Elementarzelle finden sich dieselbe Ionenart wie in den Ecken, z.B. Na^+ . Diese Ionen gehören allerdings zur Hälfte auch der benachbarten Elementarzelle. Aufgrund der Besetzung der Ecken und der Flächenmitten durch dieselbe Teilchensorte, spricht man auch von einer **kubisch-flächenzentrierten Elementarzelle**. Eines der Gegenionen (z.B. Cl^-) findet sich exakt in der Mitte der Elementarzelle eingebettet. Weitere Gegenionen finden sich auf allen Kantenmitten. Sie gehören jedoch nur zu jeweils einem Viertel zur Elementarzelle.

Aufgrund der besonderen Symmetrie, kann man die Belegung mit Kationen und Anionen im NaCl-Typ auch gerade anders herum beschreiben (kubisch flächenzentrierte Cl^- -Elementarzelle und die Na^+ -Ionen in der EZ-Mitte und den Kanten)

[gemeinsam mit Lehrkraft]: Definition der **Koordinationszahl** (CN):

Für jede Ionensorte beträgt im NaCl-Typ demnach die **Koordinationszahl** $\text{CN} = \dots\dots$. Mehr als 200 verschiedene Salze kristallisieren im Natriumchloridtyp, darunter KCl, LiCl und die meisten Erdalkalimetalloxide (MO).

1.1 Zeigen Sie durch Rechnung, dass genauso viele Kationen wie Anionen in der Elementarzelle vorhanden sind, uns deshalb ein Ionengitter des AB-Typs vorliegt.

2. ZnS-Typ: Das AB-Ionengitter bei kleinen Kationen

Bei besonders kleinen Kationen, kann das Radienverhältnis $r(\text{Kation}) : r(\text{Anion}) < 0,41$ sein. Hier besetzen die Kationen nun die Tetraederlücken der Anionen-Kugelpackung. Die Kationen sind darin von vier Anionen umgeben. Aber auch die Anionen werden ihrerseits von vier Kationen umlagert: Die Koordinationszahl beträgt jeweils Dieser Gittertyp wird nach dem entsprechenden Zinksulfid-Mineral (ZnS) als **Zinkblende-Typ** bezeichnet.

Auch beim ZnS-Typ liegt eine *kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle* vor. Die Mitte der EZ ist hier jedoch nicht belegt. Die Gegenionen (z.B. S^{2-}) sind so eingebettet, dass sie tetraedrisch von der anderen Ionensort (z.B. Zn^{2+}) Gegenionen koordiniert sind.

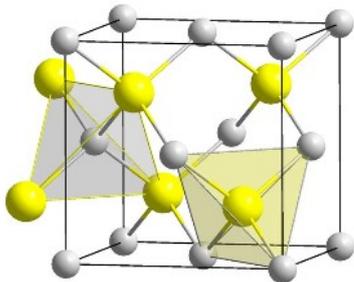
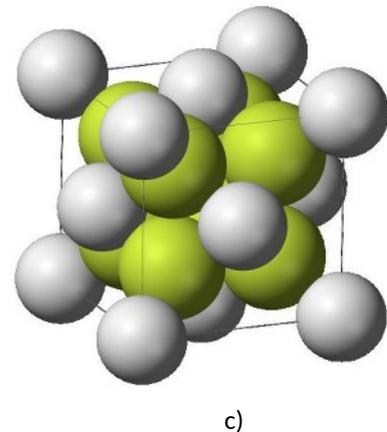
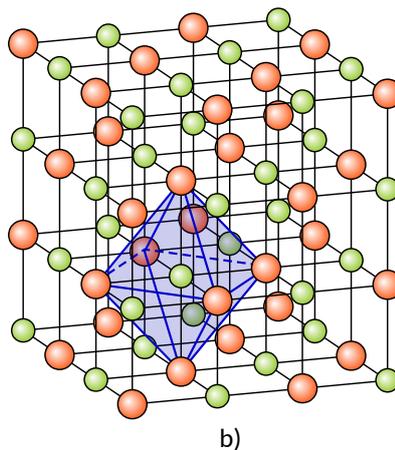
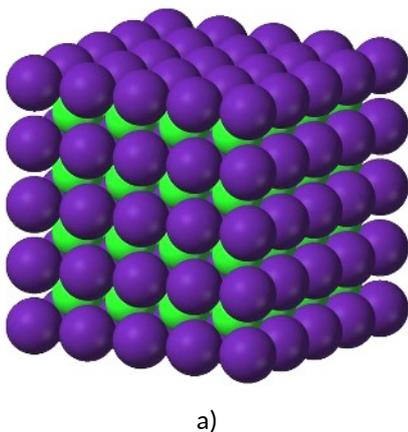


Abb. 2.1 Zinkblenden-Struktur. Q: commons.wikimedia.org A: Solide_State

Auch beim Zinkblendentyp kann man die Belegung der Elementarzelle auch gerade anders herum interpretieren, denn die in der Mitte liegenden Ionensorten koordinieren ihrerseits die andere Ionensorte auch tetraedrisch. Im ZnS-Typ kristallisieren ZnS, PbNO_3 , Cu(I)-halogenide (CuX) etc.

2.1 Zeigen Sie durch Rechnung, dass genauso viele Kationen wie Anionen in der Elementarzelle vorhanden sind, uns deshalb ein Ionengitter des AB-Typs vorliegt.

3.1 Ordnen Sie diesen Kristallstrukturen dem jeweiligen Typ zu. (Q: commons.wikimedia.org. a) Benjah-bmm27; b) GKFX; c) A: NikNaks



3. CsCl-Typ: AB-Ionengitter bei besonders großen Kationen

Sind Kationen und Anionen nahezu gleich groß ($r(\text{Kation}) : r(\text{Anion}) > 0,73$), so können die Anionen keine dichteste Kugelpackung mehr bilden. Hierfür sind die Kationen zu groß, sie würden nicht mehr in die Lücken der Anionen-Kugelpackung passen. Es entsteht eine neue Anordnung, das Gitter des **Caesiumchlorid-Typs**. Hier ist jedes Ion von entgegengesetzt geladenen Ionen würfelförmig umgeben. Die Koordinationszahl beträgt also $\text{CN} = 8$.

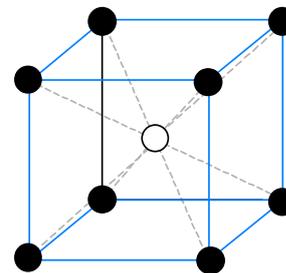


Abb. 3.1 Cäsiumchlorid-Struktur. Q: e.w.

Die charakteristischen Winkel im Ionengitter findet man häufig in den Kristallformen der Salze wieder. Die rechten Winkel im Ionengitter von Natriumchlorid entsprechen der Würfelform der Natriumchlorid-Kristalle. Zerkleinert man diese Kristalle, so erhält man wieder würfelförmige Bruchstücke.