

Einleitung

Unsere Welt ist aus Millionen verschiedener Substanzen zusammengesetzt. Auf welchem Wege sind die vielen natürlichen Stoffe und künstlich geschaffenen Substanzen unserer Welt zu ordnen und zu systematisieren? Wie ist die Fülle dieser Stoffe zu reduzieren und für Lehre bzw. Unterricht durch exemplarisches Vorgehen zugänglich zu machen?

Eine Möglichkeit bietet sich über Prinzipien im Aufbau der vielen Substanzen an, über die *chemischen Strukturen*. Wir haben bei unserem Quereinstieg in die Chemie ein Periodensystem der Elemente (PSE) zugrunde gelegt, das in Anlehnung an das Atommodell von Dalton sowohl Atomsorten als auch Ionensorten ausweist (siehe Seite 2: Atome und Ionen - Grundbausteine der Materie. Abbildung aus Band 1). Modellhaft werden diese Grundbausteine der Materie als Kugeln unterschiedlicher Größe dargestellt und mit Eigenschaften versehen (vgl. Band 1): so besitzen sie beispielsweise bestimmte Massen und Bindekräfte besonderer Qualität.

Die Bindefähigkeiten sind bei *Metall-Atomen* („links im PSE“) räumlich ungerichtet: um ein Metall-Atom herum gruppieren sich im unendlich- infiniten Kristallgitter je nach Struktur 8 bis 12 weitere Metall-Atome. Im Band 2 werden diese Strukturen beschrieben und benannt. Die Elementarkörper der drei Metallstrukturen werden in der Abbildung auf Seite 3 abgebildet.

Nichtmetall-Atome („rechts im PSE“) betätigen räumlich gerichtete Bindefähigkeiten und verknüpfen sich überwiegend zu abgeschlossenen oder finiten Molekülen einer bestimmten Zahl von Atomen. Die Modellvorstellungen von der Bindigkeit 4 des C-Atoms, der Bindigkeit 2 des O-Atoms und der Bindigkeit 1 des H-Atoms reichen aus, um den Aufbau vieler Moleküle organischer Substanzen zu verstehen oder die Molekülstrukturen mit einem Molekülbaukasten zu veranschaulichen.

Ionen („links und rechts im PSE“) beschreiben wir analog den Metall-Atomen mit ungerichteten Bindefähigkeiten: je nach Größe der Ionenarten bilden sich bestimmte infinite Strukturen. Die Ionen besitzen allerdings zusätzlich die Eigenschaft, elektrisch geladen zu sein und je nach Art und Größe dieser Ladung Anziehungs- und Abstoßungskräfte auszuüben, darüber hinaus müssen sich die Ionenladungen im Ionengitter elektrisch ausgleichen. Diese Prinzipien führen zu bestimmten Kristallstrukturen der Salze, wie sie in diesem Band exemplarisch ausgewählt und beschrieben werden.

Bei der Beschreibung der meisten Salzstrukturen werden oftmals bestimmte Packungen der Anionen zugrunde gelegt und darin gedanklich in einem bestimmten Ausmaß die Lücken durch Kationen gefüllt. Sowohl die *Grundstrukturen der Metalle* als auch die Art der Lücken in den entsprechenden Kugelpackungen sind im Band 2 ausführlich vorgestellt worden. Insofern sollte der Anfänger diesen Band 2 zur Hand haben, um gewisse Strukturinformationen nachlesen zu können.

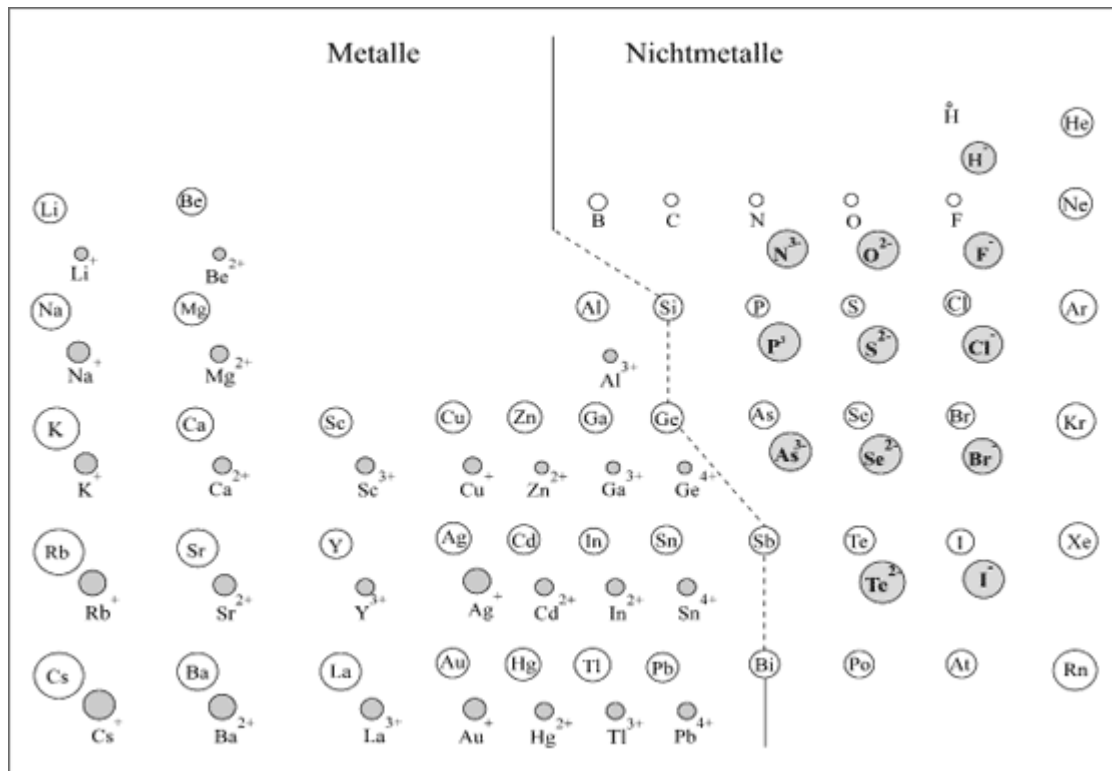
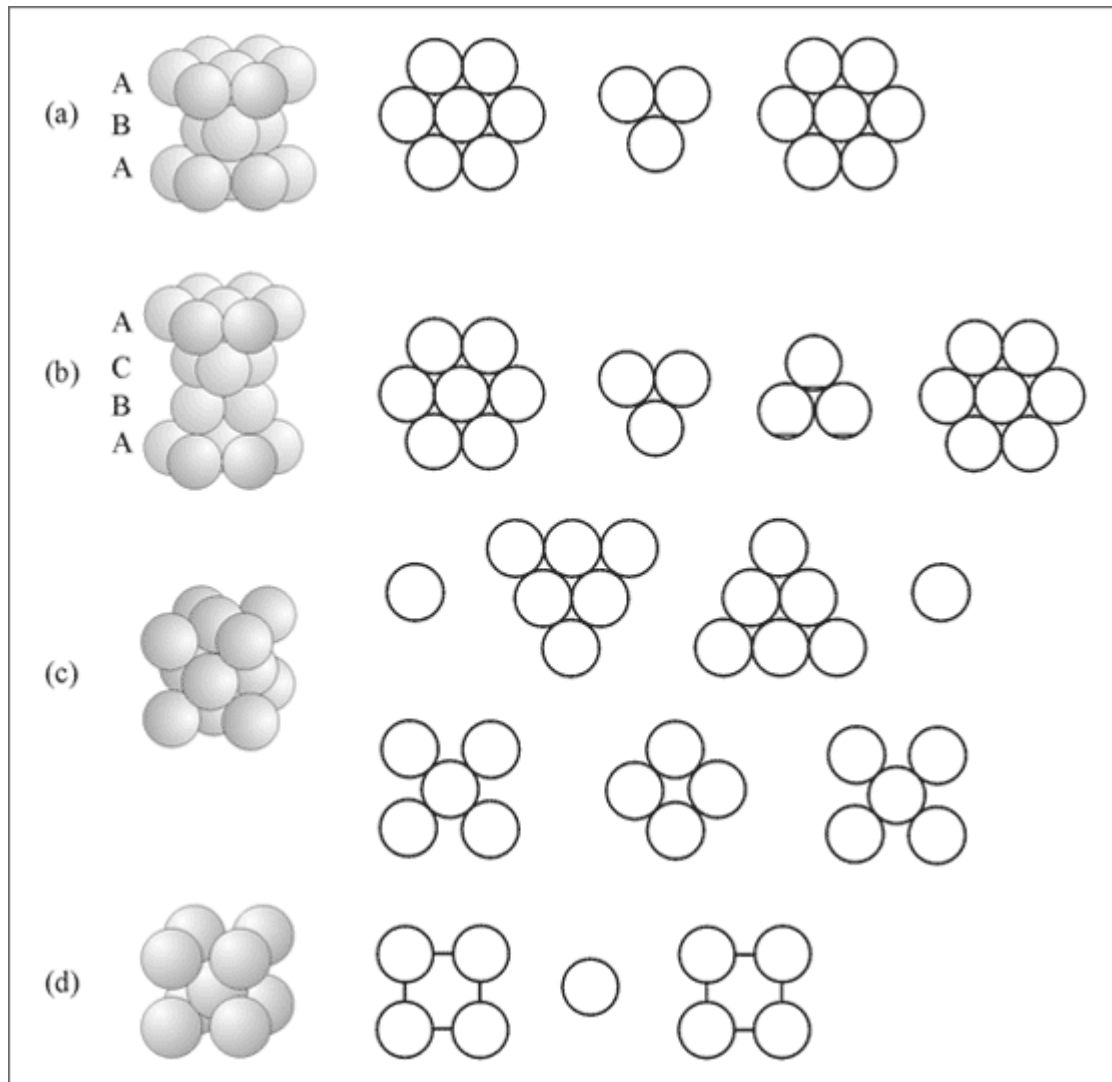


Abbildung aus Band 1: Atome und Ionen - Grundbausteine der Materie

Es kann auch vorteilhaft sein, bestimmte *Strukturelemente aus Kugeln* zu bauen und bereit zu legen, um sich den dreidimensionalen Bau der beschriebenen Strukturen besser vorstellen zu können, als es zweidimensionale Zeichnungen zulassen. So wird mit den abgebildeten Strukturelementen in der Abbildung dieser Seite der Bau der hexagonalen Kugelpackung (a) und die Koordinationszahl 12 anschaulich, die kubisch dichteste oder kubisch flächenzentrierte Kugelpackung mit der Koordinationszahl 12 durch die beiden Elementarkörper (b) und (c), schließlich die kubisch raum- oder innenzentrierte Kugelpackung mit der Koordinationszahl 8 durch den Bau des Raumkörpers (d).



Strukturelemente aus Band 2: Elementarkörper der hexagonal dichtesten Kugelpackung (a), der kubisch dichtesten oder kubisch flächenzentrierten Kugelpackung (b und c) und der kubisch innenzentrierten oder raumzentrierten Kugelpackung (d)

7. Ionen - Ionen: räumlich ungerichtete Bindefähigkeit

In Kapitel 5 (Band 2) haben wir gedanklich Metall-Atome verknüpft und den Aufbau vieler Metallkristalle mit denen von dichtesten Kugelpackungen verglichen. Den grundlegenden Kombinationsregeln nach, die wir in Band 1 zusammengestellt haben, wenden wir uns nun der *Kombination der Ionen* zu, wobei wir die positiv geladenen Ionen, die Kationen, auf der linken Seite des Periodensystems und die negativ geladenen Ionen, die Anionen, auf der rechten Seite finden.

Die Ionen besitzen Bindekräfte, die wie bei den Metall-Atomen räumlich ungerichtet um das ganze Atom wirksam sind - insofern erhalten wir auch bei den Ionen die grundlegend gleichen Bausysteme wie mit Metall-Atomen. Allerdings müssen für Strukturen verknüpfter Ionen immer mindestens zwei Ionensorten eingesetzt werden: *Kationen und Anionen*. Eine weitere Analogie der Bausysteme ergibt sich im Vergleich der einfachen Ionengitter mit den Metallgittern der Substitutions- und den Einlagerungsmischkristallen vieler Legierungen: hier wie dort können Teilchen gegeneinander ausgetauscht werden oder in Packungen großer Teilchen kleinere Teilchen eingelagert werden.

Die Normung der Ionenladung, die symbolische Beschreibung und einiges über die prinzipielle Bauweise zum Ausgleich der *abstoßenden und anziehenden Kräfte* ist uns bereits im Band 1 begegnet. Im folgenden konzentrieren wir uns auf charakteristische Bautypen, die in vielen Variationen immer wieder auftreten.

Der bekannteste Vertreter der Ionenkombinationen ist das *Steinsalz*, das landläufig *Kochsalz*, bzw. einfach "Salz" genannt wird. Es wurde als erste Ionenverbindung erkannt und der Kristall im Labor vermessen. Insofern hat es allen Ionenverbindungen seinen Namen als Sammelbezeichnung aufgeprägt, sodass der Chemiker alle Ionenverbindungen als *Salze* bezeichnet. Weist umgekehrt eine Substanz den Namen Salz auf, so kann man hinsichtlich der Struktur allgemein auf eine Verknüpfung von Ionen schließen.

7.1. Normladungen der Ionen

Ähnlich wie die Anzahl der gerichteten Bindefähigkeiten an einem Nichtmetall-Atom verschieden sein kann, treten auch die Ionen mit unterschiedlichen Ionenladungen auf. Auch hier können wir uns anhand der Stellung der Ionen in den Hauptgruppen orientieren. Für sie gelten folgende Regeln:

Regel 1: Die Ionenladung der positiven Ionen entspricht der Hauptgruppenzahl: Calcium-Ionen oder Magnesium-Ionen (2. Hauptgruppe) tragen beispielsweise die Ladung 2^+ , Aluminium-Ionen (3. Hauptgruppe) weisen die Ladung 3^+ auf.

Regel 2: Die Ladungszahlen der negativen Ionen entsprechen der um 8 verminderten der Hauptgruppenzahl: Chlorid-Ionen (7. Hauptgruppe) sind gekennzeichnet durch die Ladungszahl $7 - 8 = -1$, Sulfid-Ionen (6. Hauptgruppe) durch die Ladungszahl $6 - 8 = -2$.

In den Nebengruppen sind durchweg Metall-Ionen angesiedelt. Die meisten Ionen treten mit der Ladungszahl $2+$ auf, können aber die Ionenladung auch variieren. Die maximale Ionenladung ist durch die Nebengruppenzahl gegeben, als Regel für die Ionen der Nebengruppen hat sich bewährt:

Regel 3: Metall-Ionen der Nebengruppen treten meistens mit der Ladungszahl 2^+ auf. Häufig vorkommende Ionen sind außerdem: Ag^+ , Cr_3^+ , Fe_3^+ , Ti_4^+ .

Mit diesen drei Regeln lassen sich ca. 90% der in der Praxis gängigen Ionenverbindungen beschreiben.

7.2. Bauprinzipien von Ionengittern

In welcher Struktur sich die Ionen zusammensetzen lassen, hängt im Wesentlichen von zwei Faktoren ab: 1. vom Größenverhältnis der Ionen, 2. von den Ladungen der beteiligten Ionen.

7.2.1. Verhältnis der Ionenradien

Wie bereits bei den Einlagerungs-Mischkristallen der Metalle eingehend erläutert, ist das Größenverhältnis der unterschiedlichen Bausteinsorten für die Gitterkonstruktion von maßgeblicher Bedeutung (vgl. Band 2).

Zur optimalen Raumauffüllung können um ein relativ großes Ion viele kleine Ionen, allerdings um ein kleines Ion nur wenige große Ionen angekoppelt werden. Beträgt der Durchmesser des kleinen Ions, Anion oder Kation ist dabei gleichgültig, nur ca. $1/5$ des großen Ions, dann passt es in die von vier großen Ionen gebildete Tetraederlücke (vgl. Abb. 7.1). Ist es etwa halb so groß, dann kann die von sechs Ionen gebildete Oktaederlücke besetzt werden. Weist das kleine Ion ungefähr $3/4$ des Durchmessers des großen Ions auf, dann hat es in einer Würfellücke Platz, die von acht großen Ionen gebildet wird. Tetraeder-, Oktaeder- und Würfellücke entsprechen den Koordinationszahlen 4, 6 und 8 (vgl. Abb. 7.1).


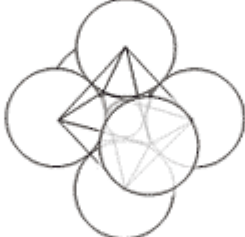

Koordinationszahl	Polyeder	Radienverhältnis r_1 / r_2
4	 <p>Tetraeder</p>	$0,22$ $r_1 = 0,22 \cdot r_2$ $r_2 = 4,54 \cdot r_1$
6	 <p>Oktaeder</p>	$0,41$ $r_1 = 0,41 \cdot r_2$ $r_2 = 2,43 \cdot r_1$
8	 <p>Würfel</p>	$0,73$ $r_1 = 0,73 \cdot r_2$ $r_2 = 1,36 \cdot r_1$

Abb. 7.1: Zusammenhang von Radienverhältnis und Koordinationspolyedern

7.2.2. Verhältnis der Ionenladungen

Wenn wir uns an den Substitutionsmischkristall einer Gold-Silber-Legierung erinnern (Band 2), dann können im Metallgitter an ein Au-Atom beliebig viele Ag-Atome im Bereich zwischen einem und zwölf Stück angeknüpft werden. Alle Metall-Atome, auch Au- oder Ag-Atome, ziehen sich gegenseitig an: das Zahlenverhältnis der Metall-Atome zueinander spielt keine Rolle.

Wenn sich aber gleiche Teilchensorten gegenseitig abstoßen und unterschiedliche Teilchensorten gegenseitig anziehen, wie das bei Ionen der Fall ist, dann kann man wohl zunächst an ein Anion viele Kationen ankoppeln. Die Kationen stoßen sich aber gegenseitig ab und diese Kräfte können nicht mehr durch eine entsprechende große Zahl von Anionen kompensiert werden, weil sie keinen Platz mehr an den Kationen finden. Insofern müssen das *abstoßende Prinzip* und das *anziehende Prinzip* um jedes Ion durch Symmetrie und Regelmäßigkeit ausgeglichen werden.

Das können wir durch *Normladungen* ausdrücken. Ein Ionengitter ist dann kräftemäßig im Gleichgewicht, wenn um jedes Kation genauso viele negative Normladungen gruppiert sind wie positive Normladungen um ein Anion. Wenn sowohl das Anion als auch das Kation nur eine Normladung trägt, dann ist solch eine Konstruktion nur möglich, wenn um jedes Anion genauso viele Kationen gruppiert sind wie Kationen um ein Anion. Das ist wiederum nur möglich, wenn das Zahlenverhältnis der Anionen : Kationen = 1 : 1 lautet (vgl. Abb. 7.2). Andere Normladungen ziehen ein davon abhängiges Zahlenverhältnis von Ionen und ebenfalls eine andere Gitterstruktur nach sich (vgl. (2) in Abb. 7.2).

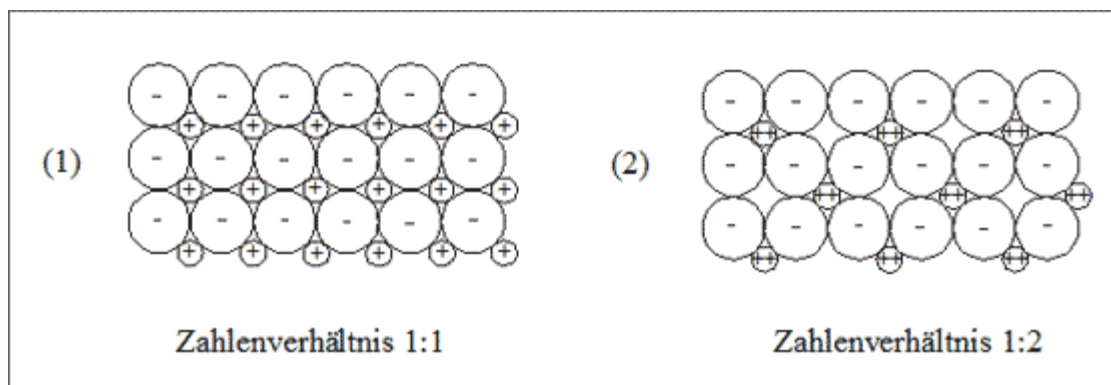


Abb. 7.2: Modellvorstellungen für elektrisch ausgeglichene Ionenverbände

Demnach wird zusätzlich zu den Auswirkungen des Radienverhältnisses der Ionen die Struktur eines Ionenkristalls auch dadurch bestimmt, in welchem Zahlenverhältnis Kationen und Anionen ihre anziehenden und abstoßenden Kräfte kompensieren können. Das Zahlenverhältnis von Anionen zu Kationen selbst hängt ausschließlich von den Normladungen der beteiligten Ionen ab, einige Beispiele zeigt Tabelle 7.1 auf. Die dort aufgeführten Beispiele werden im weiteren Text ausführlich vorgestellt.

Normladungen von Kationen Anionen		Zahlenverhältnis von Kationen : Anionen	Beispiele für Ionengitter
1+	1-	1 : 1	NaCl, CsCl
2+	2-	1 : 1	CaO, ZnS
2+	1-	1 : 2	CaF ₂
4+	2-	1 : 2	TiO ₂
1+	2-	2 : 1	Li ₂ O
3+	2-	2 : 3	Al ₂ O ₃
1+, 2+	1-	1 : 1 : 3	KMgCl ₃
2+, 2+	2-	1 : 1 : 2	CuFeS ₂
2+, 3+	2-	1 : 2 : 4	MgAl ₂ O ₄
2+, 4+	2-	1 : 1 : 3	CaTiO ₃

Tab. 7.1 Beispiele für weitere Zahlenverhältnisse von Ionen in Ionengittern

7.3. Chemische Symbole zur Beschreibung von Ionengittern

Wie bereits angedeutet, liegen in vielen Salzkristallen die Ionen in gleichartigen Strukturen verknüpft vor, wie etwa Metall-Atome in Einlagerungsmischkristallen bei den Legierungen angeordnet sind. Insofern werden auch die Ionenkristalle mit der gleichen Symbolsprache beschrieben wie Legierungsmischkristalle: die Struktur von Molybdänitrid beispielsweise kann als kubisch dichteste Packung von Mo-Atomen mit Füllung aller Oktaederlücken durch N-Atome interpretiert werden: durch Abzählen erhält man ein Zahlenverhältnis der Atome von 1 : 1 und damit das Symbol Mo₁N₁ bzw. MoN (vgl. Band 2).

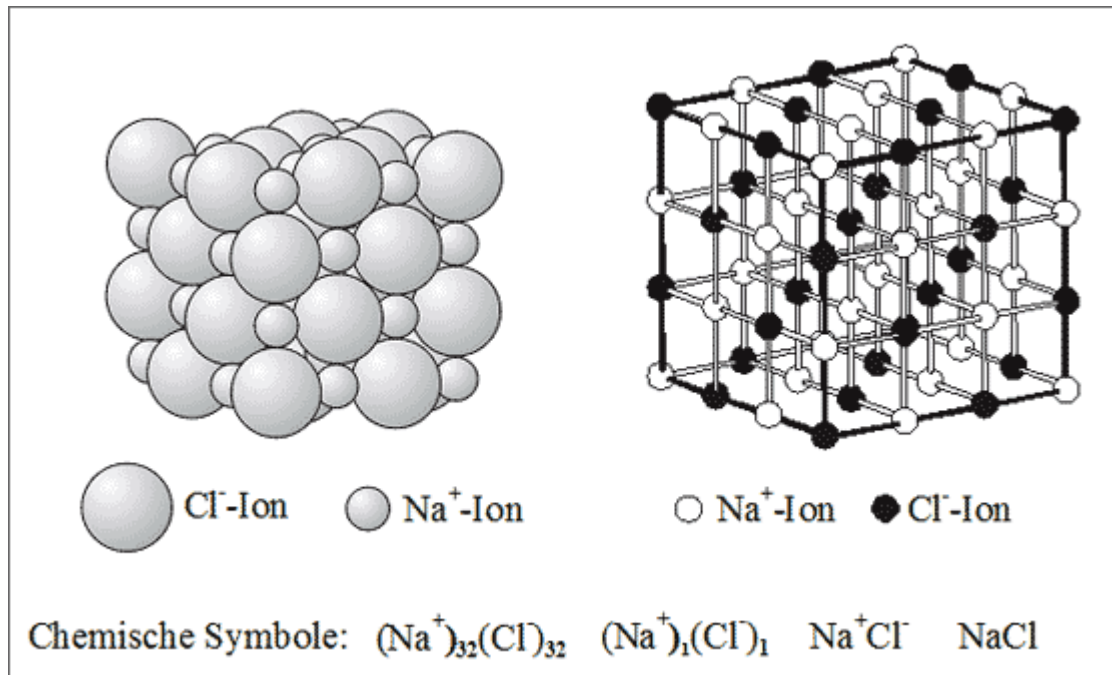
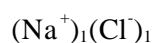
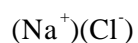


Abb. 7.3: Kugelpackung und Raumgitter des NaCl-Ionengitters

Ersetzt man in dieser Struktur alle Mo-Atome durch Cl^- -Ionen und alle N-Atome durch Na^+ -Ionen, so erhält man die Struktur des Ionengitters der bekannten Substanz Kochsalz (vgl. Abb. 7.3). Natrium-Ionen und Chlorid-Ionen sind demnach im Zahlenverhältnis 1 : 1 zusammengesetzt. Nach den gleichen Regeln wie bei der Bildung der Symbole der Mischkristalle können wir nun das Symbol für Kochsalz ausführlich formulieren als



Die kleinen Indices rechts unten am Ionensymbol geben das Zahlenverhältnis der zum Kristallbau verwendeten Ionen an. Im allgemeinen wird auch hier der Index 1 weggelassen. Das Symbol wird dann zu



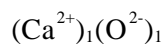
Nun kommt hinzu, dass die Ionen relativ spät in der Chemieggeschichte (etwa ab 1890) als Bausteine erkannt und anerkannt worden sind. In früheren Zeiten war zwar klar, dass Kochsalz aus irgendwelchen Natrium- und Chlor-Teilchen besteht, die Teilchen wurden aber für Atome gehalten. Insofern konnte zwischen Atomen und Ionen auch symbolisch nicht

unterschieden werden und das Symbol für die Kochsalzstruktur ist mit den Atomsymbolen formuliert worden:

NaCl

Das ist bis heute so geblieben: zur Beschreibung eines Ionenkristalls werden nur in Sonderfällen die Ionensymbole verwendet. Und trotzdem liest der Chemiker in das Symbol NaCl die Ionen hinein, weil er die Substanz kennt. Das bedarf für den Chemieanfänger besonderer Übung beim Lesen solcher Symbole, denn er muss sich blitzschnell für Atome oder Ionen als Bausteine der Substanz entscheiden können, ohne die entsprechenden Symbole zu sehen.

Das kann man durch Anwendung unserer Kombinationsregeln relativ gut erreichen. Nehmen wir an, uns begegnet das Symbol CaO: offensichtlich sind irgendwie Calcium-Teilchen und Sauerstoff-Teilchen im Zahlenverhältnis 1 : 1 zusammengesetzt. Wenn wir die Einordnung der Grundbausteine im Periodensystem kennen, also die 2. Hauptgruppe und 6. Hauptgruppe, wissen wir, dass Teilchen nach unserer Regel "links + rechts" gekoppelt worden sind. Demnach muss es sich um Ionen handeln. Die Ladung der Ionen in der 2. Hauptgruppe ist 2^+ , die Ladung der Ionen in der 6. Hauptgruppe 2^- . Sicher wäre ein Symbol



klarer und bequemer zu lesen. Zum einen stehen aber allgemein jeder Umstellung in der Symbolik viele Hindernisse im Weg, zum anderen kann in komplizierteren Fällen tatsächlich nicht zwischen Atom und Ion entschieden werden. Deshalb ist es üblich, die undifferenzierten Atomsymbole in Summenformeln zu verwenden und sich von Fall zu Fall durch "Abtasten" der Summensymbole eine Strukturvorstellung zu verschaffen.

Wie wichtig das "Abtasten" - auch einfachster Summensymbole - sein kann, zeigt eine Gegenüberstellung der Symbole

CuZn, NaCl und HCl .

Alle drei Symbole sind formal gleich. Die einzigen Informationen, die man ohne Zusatzkenntnisse aus den Symbolen entnehmen kann, sind zwei Teilchensorten, die jeweils im Zahlenverhältnis 1 : 1 zum Bau einer Substanz verwendet werden: das ist alles. Ob Atom oder

Ion, ob räumlich gerichtet oder ungerichtet verknüpft - darüber erhält man keine Information. Auch die unterschiedliche Bedeutung der unsichtbaren Indices 1 macht sich nicht bemerkbar. Die Schreibweise Na_2Cl_2 ist erlaubt und manchmal auch sinnvoll, denn die Indices geben nur das Zahlenverhältnis der beteiligten Teilchen an. Die Schreibweise H_2Cl_2 ist aber unsinnig, weil ein Molekül, das aus zwei H-Atomen und zwei Cl-Atomen aufgebaut ist, nicht existiert. Das H_1Cl_1 -Molekül ist existent und vorstellbar als Hantel aus je einem H- und einem Cl-Atom.

Unser „Abtastraster“ sollte anhand der Kombinationsregeln rasch abrufen:

CuZn: links + links im PSE, Metall-Atome, räumlich ungerichtet

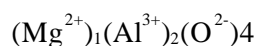
NaCl: links + rechts im PSE, Ionen, räumlich ungerichtet

HCl: rechts + rechts im PSE, Nichtmetall-Atome, räumlich gerichtet

Auch wenn mehr als zwei Ionenarten zusammengesetzt sind, bleiben diese Regeln erhalten. Man kann etwa Magnesium-Ionen, Aluminium-Ionen und Oxid-Ionen gedanklich verknüpfen: die Oxid-Ionen mögen eine dichteste Kugelpackung bilden und die Metall-Ionen irgendwelche Lücken besetzen. Das Summensymbol

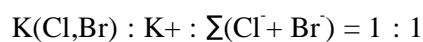


signalisiert „links + links + rechts im PSE“, also Ionen in folgendem Zahlenverhältnis:

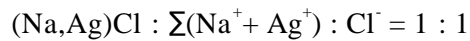


Symbole für Ionen-Mischkristalle. Ionensorten, die sich beliebig auf ihren Plätzen im Ionengitter vertreten können, werden im Symbol hintereinander angegeben, jedoch durch ein Komma voneinander getrennt und eingeklammert.

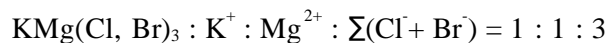
Nehmen wir an, Cl^- -Ionen bauen eine dichteste Packung und in allen Oktaederlücken sitzen K^+ -Ionen: wir würden das Summensymbol KCl erhalten. Es sollen nun beliebig Cl^- -Ionen gegen Br^- -Ionen ausgetauscht werden. Dann bedeutet



Wenn Chlorid-Ionen eine dichteste Kugelpackung bauen und alle Oktaederlücken mit Natrium-Ionen besetzt sind, kann man beliebig Natrium-Ionen gegen Silber-Ionen austauschen. In diesem Fall bedeutet das Symbol



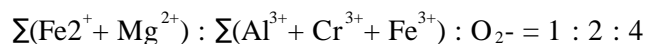
Werden Kalium- und Magnesium-Ionen im Ionengitter mit Cl^- -Ionen verknüpft und sollen Chlorid- und Bromid-Ionen beliebig austauschbar sein, dann kennzeichnet man das so:



Nehmen wir schließlich an, Oxid-Ionen bauen eine dichteste Packung und kleinere Metall-Ionen sitzen sowohl in Oktaederlücken als auch in Tetraederlücken. Als Summensymbol wird angegeben:



Das bedeutet, dass am Bau dieses Kristalls folgende Ionen beteiligt sind: Fe^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , O^{2-} . Es resultiert das Zahlenverhältnis:



Wir werden bei unseren Betrachtungen soweit wie möglich immer in der Symbolik zwischen Ionen und Atomen unterscheiden. Dieser Hinweis erfolgt deshalb, weil die Tradition der Symbolik von Fachgebiet zu Fachgebiet unterschiedlich ist. Hauptsächlich im Schrifttum der Kristallographie und der Mineralogie wird als Sammelbegriff für Atome und Ionen durchweg "Atom" im Sinne von "Teilchen" verwendet. Der Grund liegt darin, dass die Kristallographen eigentlich nur am Platz der Teilchen interessiert sind und nicht - wie der Chemiker - am Teilchen selbst. Denn das Ziel des Chemikers ist es, das Teilchen aus einer Substanz herauszunehmen und mit anderen Teilchen zusammensetzen. Da ist es sehr wohl wichtig, ob er ein Ion oder Atom vor sich hat.

Der Mineraloge ist meistens mehr an den fertigen Kristallen interessiert als an den Teilchen selbst: Insofern muss auch er die Teilchen nicht so genau bezeichnen. Man darf sich also beim

Lesen eines Lehrbuches zur Kristallographie oder zur Mineralogie nicht daran stoßen, wenn im Kochsalzkristall die Positionen der "Natriumatome" und "Chloratome" beschrieben werden. Die Kristallographen und Mineralogen wissen sehr genau, dass es sich dabei um Ionen handelt - und weil kein Zweifel besteht, sagen sie einfach nach wie vor "Atome".

Die Fähigkeit, zwischen Atomen und Ionen zu unterscheiden, hat man sehr rasch erworben - auch wenn man fälschlicherweise etwas von „Atomen“ liest, obwohl an der Stelle Ionen gemeint sind. Diesem Lernprozess muss sich im Laufe der Zeit jeder Chemieanfänger unterwerfen.

7.4. Spezielle Bautypen durch Verknüpfung von Ionen zweier Arten

Nachdem bereits genügend betont worden ist, dass viele Strukturen von Ionenkristallen den Metallstrukturen entsprechen, sollen einige typische und häufige Verknüpfungen von Ionen vorgestellt werden. Zu Beginn sind es nur zwei Ionenarten, die zusammengesetzt werden. Es ist zur Übersicht über die Strukturen am einfachsten, sich an den drei bereits bekannten *Grundstrukturen der Metalle* zu orientieren: der kubisch dichtesten Kugelpackung, der hexagonal dichtesten Kugelpackung und der kubisch raumzentrierten Packung (vgl. auch die Einleitung in diesem Band). In den dichtesten Kugelpackungen finden wir Lücken, die mit kleinen Ionen nach verschiedenen Mustern gefüllt werden können. Wir wählen die Kristallstrukturen zunächst nach dem Zahlenverhältnis der kleinsten Teilchen aus.

7.4.1. Zahlenverhältnis der Kationen zu Anionen von 1 : 1

Sind die Ladungszahlen von Kationen und Anionen gegenpolig gleich groß, so können gleiche Anzahlen beider Ionensorten in einem Kristall verknüpft werden. Die Bauweise wird dann entscheidend von den Ionengrößen des Anions und des Kations bestimmt, es werden je nach Radienverhältnis die Tetraederlücken, die Oktaederlücken oder die Hexaeder- bzw. Würfellücken gefüllt (vgl. Abb. 7.1).

Würfellücken. Die letztgenannte Bauweise ist uns bei der Messingsorte CuZn begegnet (Band 2). Ersetzt man die Cu-Atome durch Cl^- -Ionen und die Zn-Atome durch die relativ großen Cs^+ -Ionen, dann ist jedes Cäsium-Ion von 8 Chlorid-Ionen umgeben und jedes Chlorid-Ion von 8 Cäsium-Ionen. Die Koordinationszahlen lauten demnach 8 : 8. Die Elementarzelle enthält 1 Cs^+ -Ion und 1 Cl^- -Ion: daraus ergibt sich das Summensymbol CsCl (vgl. Abb. 7.4).

Es sei darauf hingewiesen, dass zwar die Koordinationszahl 8 mit der kubisch innenzentrierten Metallstruktur übereinstimmt, etwa mit der Struktur des Wolframs oder Natriums. Allerdings ist für die Strukturmodelle der reinen Metalle immer von gleichgroßen Kugeln auszugehen: es berühren sich zwar Zentrums- und Eckkugeln, die Eckkugeln untereinander aber nicht. Für die Cäsiumchlorid-Kugelpackung sind gemäß der unterschiedlichen Ionenradien unterschiedlich große Kugeln zu wählen: im Modell berühren die Eckkugeln nicht nur die kleinere Zentrums- sondern sie berühren sich auch untereinander (vgl. Abb. 7.4).

Der Name der Substanz ist Cäsiumchlorid, es bildet farblose, glasartig durchsichtige würfelförmige Kristalle: sie sind von denen der Kochsalzkristalle mit dem Auge allein nicht zu unterscheiden.

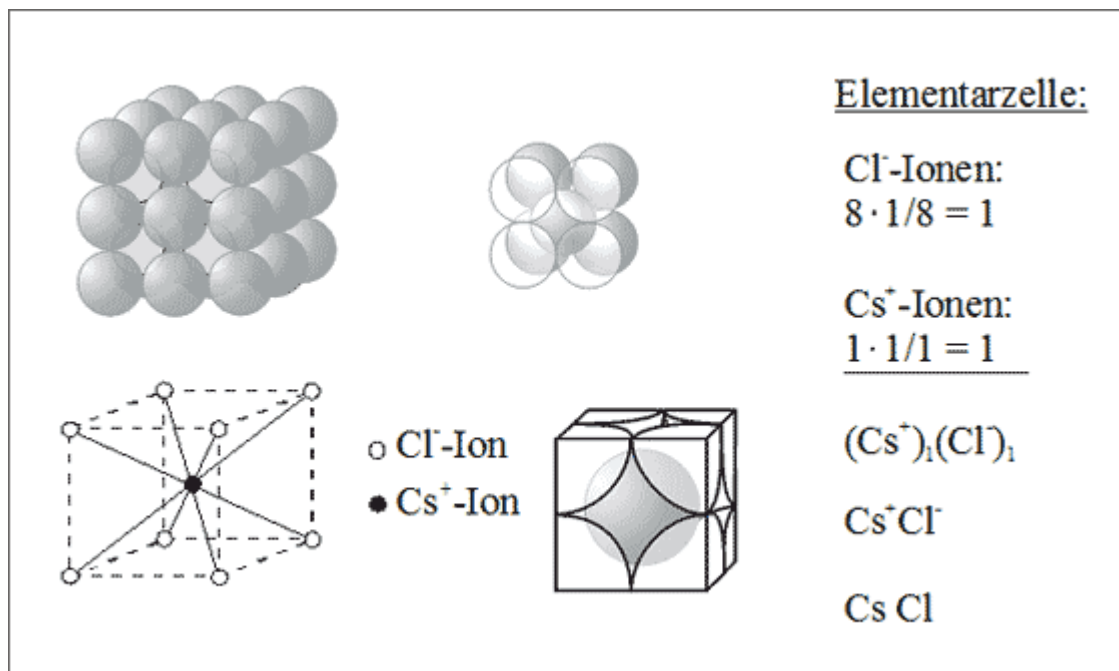


Abb. 7.4: Modellvorstellungen für die Struktur des CsCl-Ionengitters

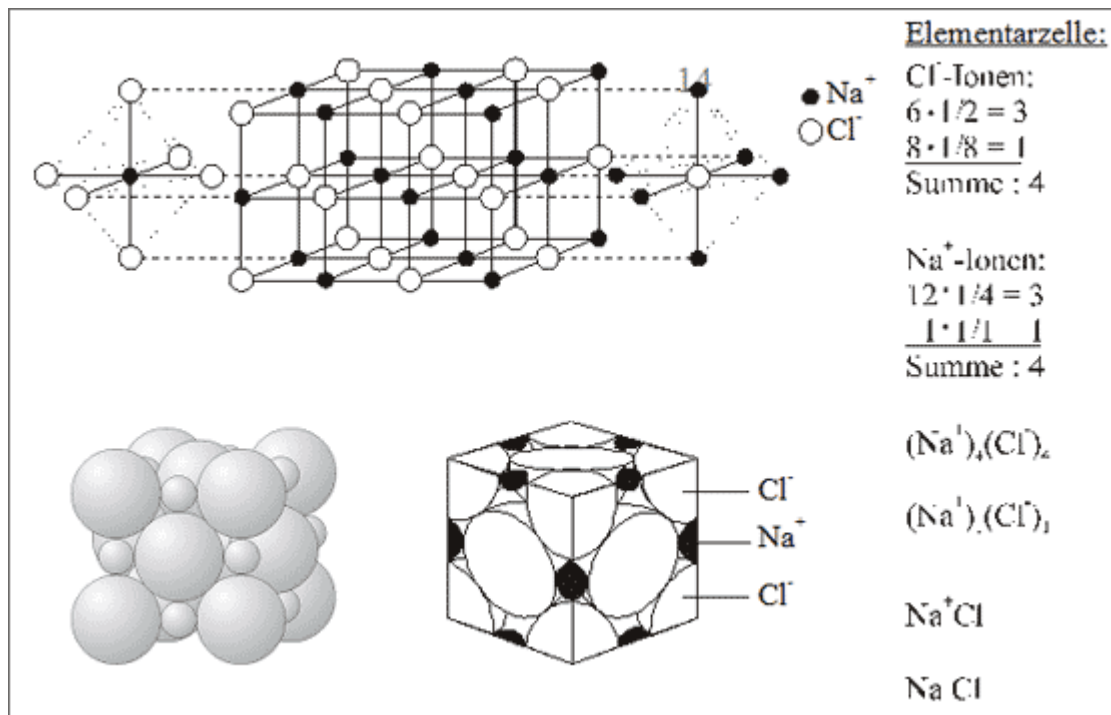
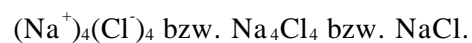


Abb. 7.5: Modellvorstellungen für die Struktur des NaCl-Ionengitters

Oktaederlücken. Diese Bauweise ist uns - wie bereits bemerkt - bei der Substanz Molybdänitrid (MoN) begegnet (siehe Band 2). Ersetzen wir die Mo-Atome der kubisch dichtesten Packung durch Cl⁻-Ionen und die N-Atome in allen Oktaederlücken durch Na⁺-Ionen, dann ist jedes Natrium-Ion oktaedrisch von sechs Chlorid-Ionen und jedes Chlorid-Ion oktaedrisch von sechs Natrium-Ionen umgeben (vgl. Abb. 7.5). Die Koordinationszahlen sind 6 : 6, die Elementarzelle enthält vier Na⁺-Ionen und vier Cl⁻-Ionen, daraus ergibt sich das Summensymbol:



Die Substanz heißt allgemein Kochsalz oder Natriumchlorid und ist die bekannteste Ionenverbindung. Sie bildet schöne farblose, würfelförmige Kristalle. In Steinsalzlagerstätten gefundene - oftmals sehr große - Steinsalzkristalle können auch blau oder rötlich gefärbt sein: solche Färbungen gehen auf Verunreinigungen durch andere Substanzen zurück.

Das Gegenstück zur Kochsalzstruktur, ausgehend von einer hexagonal dichtesten Packung, ist die Struktur des Minerals Rotnickelkies. Hier bilden Arsen-Teilchen eine hexagonal dichteste Kugelpackung und Nickel-Teilchen besetzen alle oktaedrischen Lücken. Somit sind alle Nickel-

Teilchen oktaedrisch von Arsen-Teilchen umgeben, die Arsenatome aber trigonal prismatisch von den Nickelteilchen (vgl. Abb. 7.6). Die Koordinationszahlen sind $6 : 6$.

Das Zahlenverhältnis der Arsen- und Nickel-Teilchen ist $1 : 1$, folglich das Summensymbol NiAs . Beide Teilchensorten sollten wir als Ionen beschreiben können, was allerdings nicht so ohne weiteres möglich ist. Nehmen wir an, das Arsen-Teilchen wäre ein As^{3-} -Ion, dann müsste das Nickel-Ion eine Normladung von $3+$ tragen. Das lässt sich experimentell aber nicht nachweisen: Wenn man das Nickel aus dem Rotnickelkies herauslöst, erhält man in der Lösung Ni^{2+} -Ionen. Zu diesen Nickel-Ionen würden aber As^{2-} -Ionen als Anionen gehören, die wir nicht kennen. Insofern wird die Beschreibung schwierig. Wir werden dem Sachverhalt erst dann gerecht, wenn wir annehmen, dass sich die As-Atome gleichzeitig als As^{2-} -Ion und als Metall-Atom mit ungerichteten Bindungsanteilen verhalten. Später werden wir ausführlicher auf diese Fragestellung eingehen.

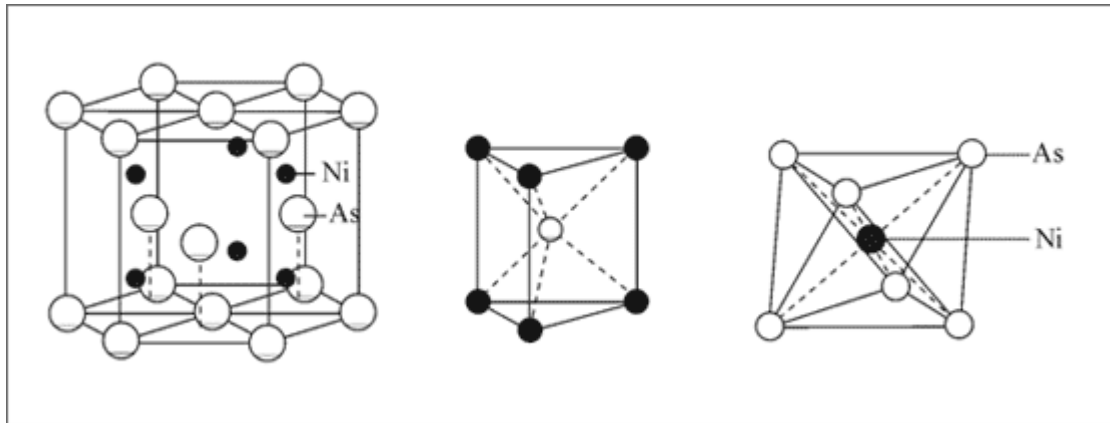


Abb. 7.6: Modellvorstellungen für die Struktur des NiAs -Ionengitters

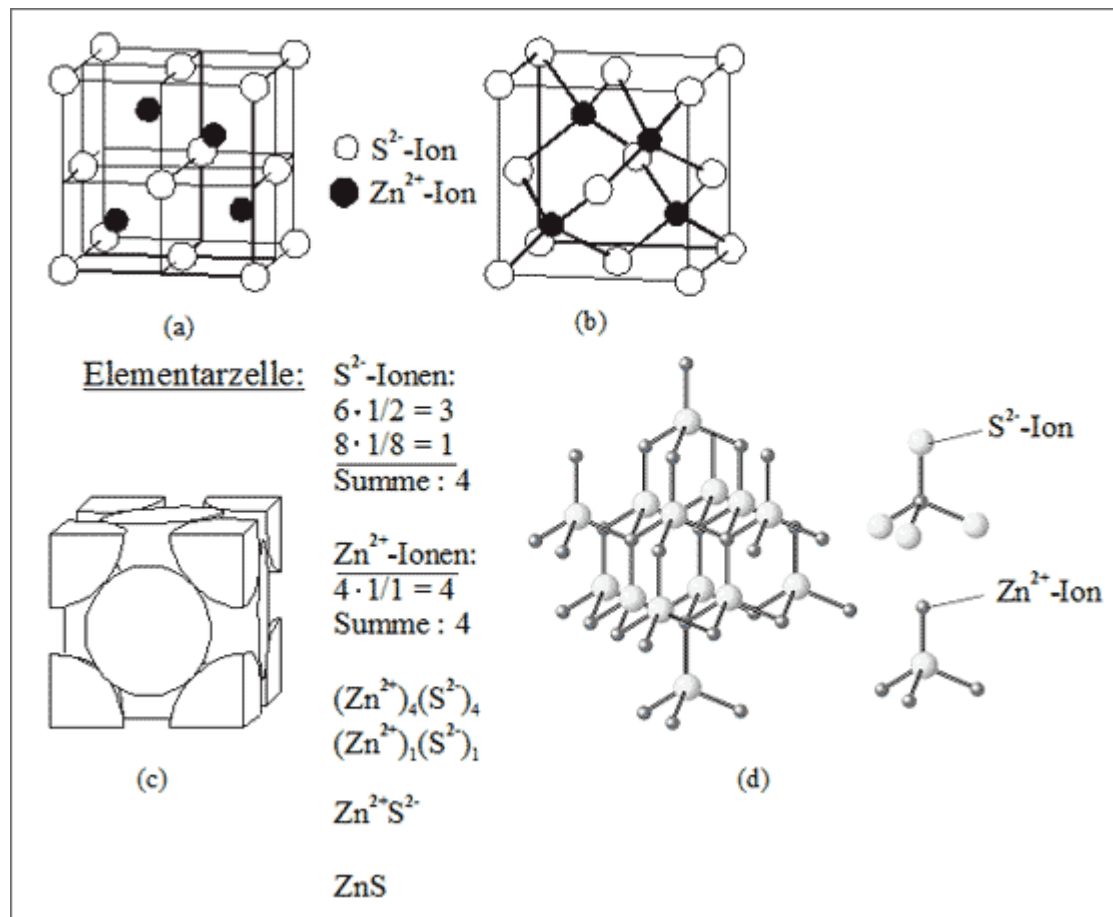


Abb. 7.7: Modellvorstellungen für die Struktur des Zinkblende-Ionengitters (ZnS)

Tetraederlücken. Die Besetzung von Tetraederlücken kennen wir bereits von der TiH-Struktur: eine kubisch dichteste Packung von Ti-Atomen, bei der jede zweite Tetraederlücke mit einem H-Atom besetzt ist. Ersetzen wir die Ti-Atome durch eine kubisch dichteste Kugelpackung von S²⁻-Ionen und die H-Atome durch Zn²⁺-Ionen, dann erhalten wir die Struktur des Minerals Zinkblende: jedes Zn²⁺-Ion ist tetraedrisch von vier S²⁻-Ionen umgeben und umgekehrt, die Koordinationszahlen lauten 4 : 4 (vgl. (a) und (b) in Abb. 7.7). Die Elementarzelle enthält vier Zn²⁺-Ionen und vier S²⁻-Ionen (c), daraus ergibt sich das Summensymbol (Zn²⁺)₄(S²⁻)₄ bzw. (Zn²⁺)₁(S²⁻)₁ bzw. ZnS.

Im Übrigen sind die Positionen der Zink- und Sulfid-Ionen in der Zinkblende identisch mit den Positionen der C-Atome im Diamantgitter (vgl. (d) in Abb. 7.7; siehe auch entsprechende Ausführungen im Band 3).

Reine Zinkblendekristalle sind farblos und besitzen häufig die Gestalt eines Oktaeders. Durch

Mischkristallbildung mit Ionen anderer Sorten können sie jedoch jede dunklere Farbe bis hin zu schwarz annehmen.

Das Gegenstück zur Zinkblende ist mit der hexagonal dichtesten Kugelpackung als Grundbaumuster der Wurtzit. Die großen S^{2-} -Ionen bilden die hexagonal dichteste Packung und die kleinen Zn^{2+} -Ionen besetzen jede zweite tetraedrische Lücke.

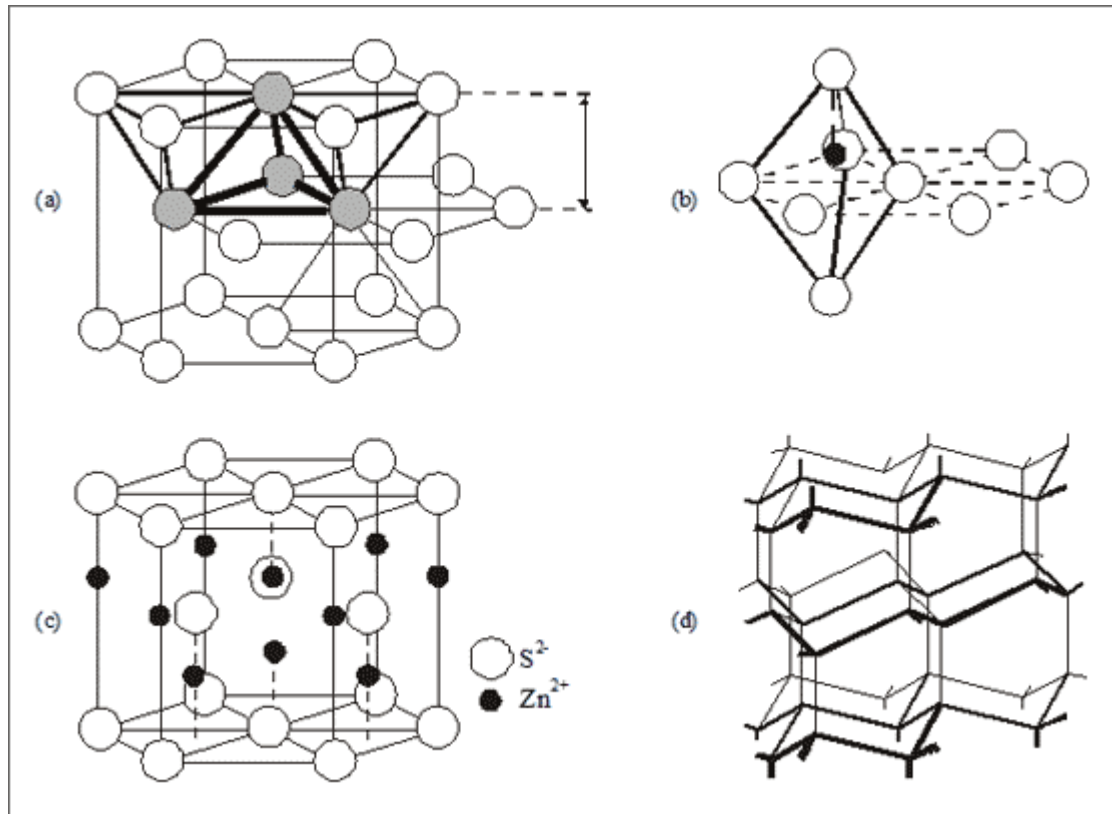


Abb. 7.8: Modellvorstellungen für die Struktur des Wurtzit-Ionengitters (ZnS)

Je zwei lückenbildende Tetraeder besitzen parallel zu den dichtest gepackten Flächen eine gemeinsame Grundfläche, wobei ein Tetraeder mit der Spitze nach oben und einer mit der Spitze nach unten zeigt (vgl. (a) und (b) in Abb. 7.8). Im Ionengitter des Wurtzitkristalls sind nur die Tetraeder mit der Spitze in eine Richtung - beispielsweise nach oben - mit Zink-Ionen besetzt (vgl. (c) in 7.8). Alle Zink-Ionen sind so tetraedrisch von Sulfid-Ionen umgeben und alle Sulfid-Ionen ebenfalls tetraedrisch von Zink-Ionen. Die Koordinationszahlen sind $4 : 4$, das Summensymbol ist wie bei der Zinkblende $(Zn^{2+})_1(S^{2-})_1$ bzw. ZnS . Insofern sind Zinkblende und Wurtzit zwei Modifikationen des Zinksulfids.

Um wiederum den Vergleich mit dem Diamantgitter aufzunehmen: Zink- und Sulfid-Ionen

besetzen im Wurtzit die gleichen Plätze wie die C-Atome in der „Hindurchlangform“ des Diamantgitters (vgl. (d) in Abb. 7.8; siehe auch entsprechende Ausführungen in Band 3).

7.4.2. Zahlenverhältnis der Ionen von 1 : 2

Um Ionengitter im Ionenanzahlverhältnis von 1 : 2 zu erhalten, müssen Kationen und Anionen verknüpft werden, die sich in der Normladung wie 2 : 1 verhalten, etwa Ladungszahlen aufweisen, die beispielsweise $1^{+}/2^{-}$ oder $4^{+}/2^{-}$ lauten.

Man kann zur Konstruktion von Ionengittern im Zahlenverhältnis von 1 : 2 bei den Strukturmerkmalen von Würfel-, Oktaeder- und Tetraederlücke bleiben - wir können entweder bei den Konstruktionen im Zahlenverhältnissen 1 : 1 systematisch jeden zweiten Platz einer Ionensorte auslassen oder, wenn möglich, jeden zweiten Platz zusätzlich füllen.

Je nachdem, nach welchem System wir die Ionen auslassen oder auffüllen, gelangen wir zu ebenen Schichtstrukturen oder völlig gleichmäßigen Raumstrukturen. Wenn wir beispielsweise in der Stapelrichtung von einzelnen Ionenschichten jede zweite Ionenschicht auslassen, erhalten wir sich wiederholende Schichtpakete wie bei einem Sandwich. Wenn wir dagegen in allen drei Raumrichtungen abwechselnd einen Platz, der in einer bestimmten Raumstruktur durch ein Ion besetzt ist, unbesetzt lassen, erhalten wir wiederum eine gleichmäßige Raumstruktur.

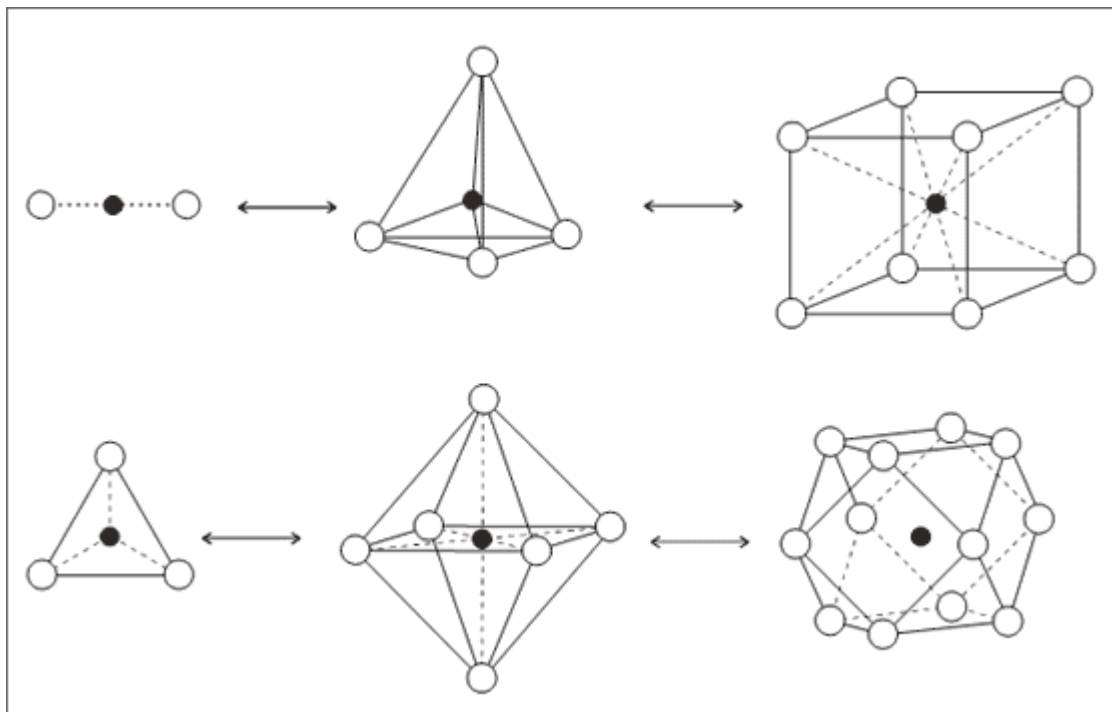


Abb. 7.9: Modellvorstellungen zur Umwandlung von 1:1-Strukturen in 1:2-Strukturen

Umwandlung		in	oder		
Würfel	KZ 8	(KZ 16 - unmöglich)	Tetraeder	KZ 4	
Oktaeder	KZ 6	Kubooktaeder	KZ 12	Dreieck	KZ 3
Tetraeder	KZ 4	Würfel	KZ 8	lin. Doppelhantel	KZ 2
Möglichkeiten:					
a) Würfel	→	Tetraeder	d) Oktaeder	→	Kubooktaeder
b) Tetraeder	→	Würfel	e) Oktaeder	→	Dreieck
c) Tetraeder	→	lineare Doppelhantel			

Tab. 7.2: Zusammenhänge von 1 : 1- Strukturen und 1 : 2 – Strukturen (vgl. Abb. 7.9)

Bei einer gleichmäßigen Raumstruktur des Zahlenverhältnisses 1 : 2 müssen sich die Koordinationszahlen der beiden beteiligten Ionenarten ebenfalls wie 1 : 2 verhalten: um das höher geladene Ion müssen doppelt so viele niedrig geladene Ionen gruppiert sein, wie es bei höher geladenen Ionen um ein niedriger geladenes Ion der Fall ist. Damit wird erreicht, dass sich die verfügbare Ladung um alle Ionen gleichmäßig verteilt.

Geht man von Strukturen mit dem Zahlenverhältnis 1 : 1 der Teilchen aus, so können diese gedanklich auf der Grundlage des Vergleichs von Koordinationszahlen in 1 : 2 - Strukturen umgewandelt werden (vgl. Tab. 7.2 und Abb. 7.9). Das wird an einigen Beispielen wie Flußspat, Rutil und anderen ausführlich gezeigt.

Beispiel Flußspat. Wir können zunächst von der Struktur des Cäsiumchlorids ausgehen und gedanklich alle Chlorid-Ionen an den Würfecken durch Fluorid-Ionen ersetzen (vgl. (a) in Abb. 7.10): jede zweite Würfellücke wird abwechselnd in den drei Raumrichtungen durch Calcium-Ionen besetzt. Dadurch sind um ein Ca^{2+} -Ion würfelförmig acht F^- -Ionen gelagert, um ein F^- -Ion tetraedrisch vier Ca^{2+} -Ionen. Um ein Ca^{2+} -Ion herrscht die Gesamtladung 8- von acht Fluorid-Ionen und um ein F^- -Ion die Gesamtladung von 8+ von vier Calcium-Ionen.

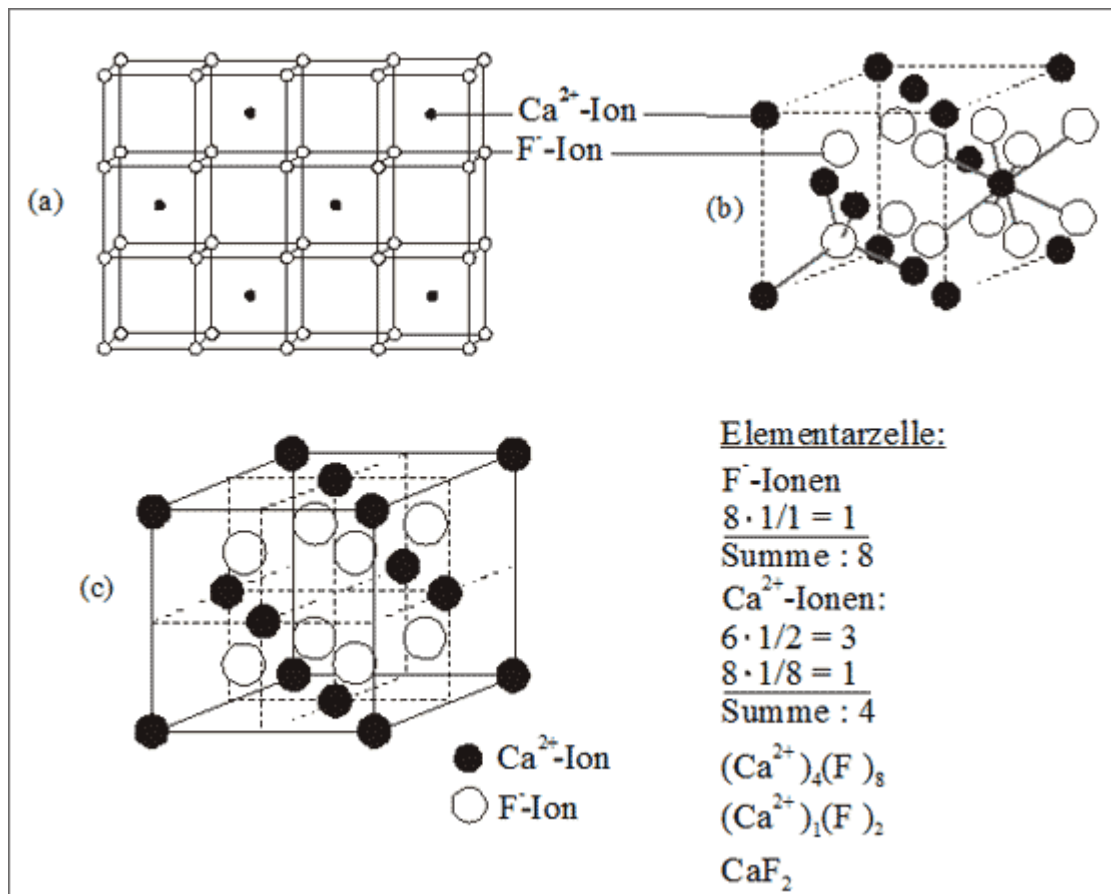


Abb. 7.10: Modellvorstellungen zum Flußspat-Gitter (CaF₂)

Erstaunlich ist bei dieser Konstruktion, dass die Calcium-Ionen kubisch flächenzentriert angeordnet sind (b). Wir können deshalb das Flußspatgitter auch ausgehend vom Zinkblendegitter beschreiben, indem wir die vier leeren Tetraederlücken in dem diesbezüglichen Elementarwürfel ebenfalls besetzen und sehen, dass Fluorid-Ionen die Plätze aller Tetraederlücken einnehmen (b). Es sei darauf hingewiesen, dass Calcium-Ionen kleiner sind als Fluorid-Ionen und deshalb keine kubisch dichteste Packung bilden - sie besitzen nur deren Anordnung.

Die Bilanz der Elementarzelle weist das Summensymbol (Ca²⁺)₄(F⁻)₈ bzw. CaF₂ aus (vgl. (c) in Abb. 7.10). Wenn man das Summensymbol CaF₂ diesbezüglich richtig interpretieren will, braucht man bereits ein gediegenes Hintergrundwissen. Ein unbedarfter Adressat dieser Information kann aus dem Symbol die unsinnigsten Schlüsse ziehen, wenn er etwa im Flußspatkristall F₂-Hanteln, also Moleküle vermutet! Deshalb auch hier wiederum der Hinweis: die Information muss immer auf den Adressaten abgestimmt sein.

Flußspat, auch Fluorit genannt, bildet schöne würfelige Kristalle, die man mit Hammer und einem stabilen Messer in Oktaeder spalten kann. Völlig reine Kristalle sind farblos. Durch Austausch von Ionen auf den Gitterplätzen in geringer Anzahl wird die Farbe gelb, braun, grün und violett. Wenn man den Fluorit im Dunkeln mit ultraviolettem Licht bestrahlt, leuchtet er magisch mit eigenartiger bläulich-grüner Farbtonung auf. Diese Erscheinung wird als „Fluoreszenz“ bezeichnet - man hat sie auch bei vielen anderen Substanzen gefunden.

Beispiel Rutil. Dieser Kristall baut sich aus Ti^{4+} - und O^{2-} -Ionen im Zahlenverhältnis 1 : 2 auf. Geht man von der Oktaederbauweise mit den Koordinationszahlen 6 : 6 aus und will von einer 1 : 1 - Struktur zu einer 1 : 2 - Struktur gelangen, so ist ein möglicher Weg, die oktaedrische Umgebung einer Ionensorte in eine Dreiecksstruktur zu verwandeln (vgl. Tab. 7.2): während sich die kleineren Titan-Ionen oktaedrisch mit sechs Oxid-Ionen verknüpfen, umgibt sich ein Oxid-Ion mit drei Titan-Ionen in Form eines ebenen Dreiecks, als Trigon (vgl. Abb. 7.11).

Die Elementarzelle lässt sich folgendermaßen beschreiben (vgl. (a) in Abb. 7.11): Sie ist tetragonal gebaut, enthält zwei Ti^{4+} -Ionen und vier O^{2-} -Ionen: an den acht Ecken befinden sich je $1/8$ und im Zentrum ein ganzes Ti^{4+} -Ion. Sechs O^{2-} -Ionen sind um das zentrale Ti^{4+} -Ion oktaedrisch gelagert: zur Elementarzelle werden davon $4/2$ der Grund- und Deckfläche der Zelle, $2/1$ im Inneren der Zelle gerechnet, in der Summe also vier ganze O^{2-} -Ionen abgezählt. Das Summensymbol lautet dementsprechend: $(\text{Ti}^{4+})_2(\text{O}^{2-})_4$ bzw. $(\text{Ti}^{4+})_1(\text{O}^{2-})_2$ bzw. TiO_2 .

Die quadratische Fläche, die sich ergibt, wenn man den Oktaeder in zwei Hälften schneidet, steht senkrecht zur quadratischen Grundfläche der tetragonalen Zelle, zwei gegenüberliegende Seiten des Quadrats liegen jeweils in der Grundfläche und in der Deckfläche der Zelle. Anders ausgedrückt: zwei gegenüberliegende Kanten des Oktaeders sind parallel in Grund- und Deckfläche der Zelle einbezogen, sodass die Höhe der Zelle der Kantenlänge des Oktaeders entspricht.

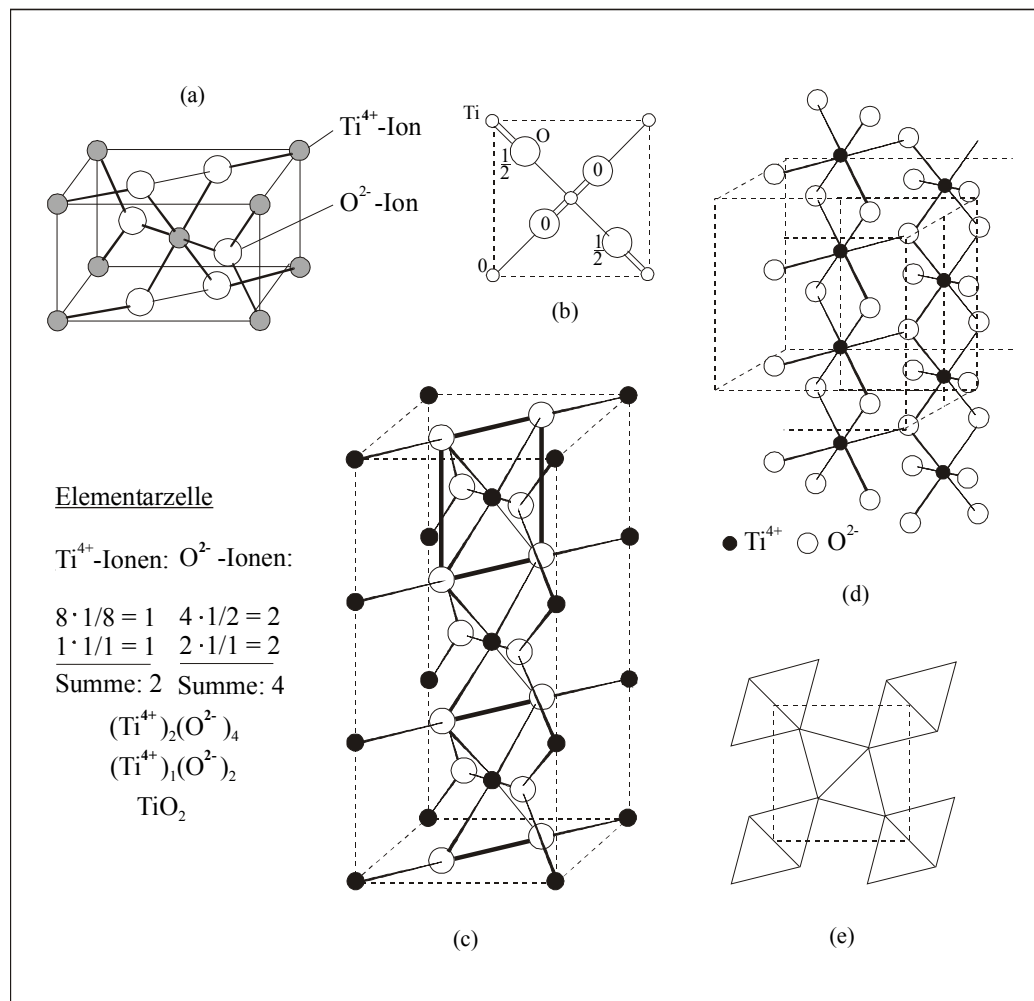


Abb. 7.11: Modellvorstellungen zum Rutil-Gitter (TiO_2)

Diese Kantenlänge entspricht auch dem Abstand zweier O^{2-} -Ionen: Somit liegen je zwei O^{2-} -Ionen auf Grund- und Deckfläche und zwei in der tetragonalen Zelle auf halber Höhe (vgl. auch (b) der Abb. 7.11).

Die Projektion des Oktaeders über die beiden Kanten auf die Grundfläche der Zelle führt zu einer Raute. Die beiden Ecken, die durch die kürzere Diagonale verbunden werden können, entsprechen je zwei aufeinander projizierten O^{2-} -Ionen. Beide Diagonalen der Raute stehen aufeinander senkrecht und zeigen in die vier Ecken der quadratischen Grundfläche der tetragonalen Zelle (vgl. (b) der Abb. 7.11).

Diese tetragonalen Zellen können so gestapelt werden, dass die Oktaeder immer Kante mit Kante gekoppelt sind (vgl. (c) der Abb. 7.11). Damit liegen die ebenen Dreiecke, die sich durch

drei Ti^{4+} -Ionen um die O^{2-} -Ionen bilden, in der Fläche, die man durch einen senkrechten Schnitt durch die tetragonale Zelle entlang der Flächendiagonalen der Quadratfläche erhält.

Die senkrecht gestapelten Oktaeder, die je über eine gemeinsame Kante verknüpft sind, wirken wie Türme, die nach zwei entgegengesetzten Seiten zwei Oktaederspitzen heraus schauen lassen. Der Abstand von Oktaederspitze zu Oktaederspitze beträgt in Stapelungsrichtung genau eine Kantenlänge der Oktaeder. Insofern ist es möglich, an einen senkrechten Oktaederturm vier weitere Oktaedertürme zu koppeln. Damit das Kopplungsmanöver gelingt, müssen die Türme in ihrer Höhe um eine halbe Kantenlänge der Oktaeder verschoben werden (vgl. (d) der Abb. 7.11). Die Projektion der gekoppelten Oktaedertürme senkrecht von oben gesehen zeigt (e): Das gestrichelte Quadrat stellt die Projektion der tetragonalen Elementarzelle dar, die Rautenmitten stellen die Projektionen der Ti^{4+} -Positionen, die Rautenecken die Projektionen der O^{2-} -Positionen dar.

Beispiel Cadmiumchlorid. Eine weitere Möglichkeit, von der Oktaederbauweise ausgehend eine Umwandlung von einer 1 : 1 - Struktur in eine 1 : 2 - Struktur zu realisieren, erhält man, wenn im Kochsalzgitter die Oktaederlücken nicht vollständig, sondern abwechselnd nur zu Hälfte aufgefüllt werden. Schneiden wir aus dem bekannten Kochsalzgitter eine passende Quadratfläche heraus und entfernen gedanklich jeweils umschichtig eine Reihe von Ionen, die die Oktaederlücken füllen, so erhalten wir eine Struktur, in der nur noch die Hälfte aller Oktaederlücken besetzt ist (vgl. (a) in Abb. 7.12).

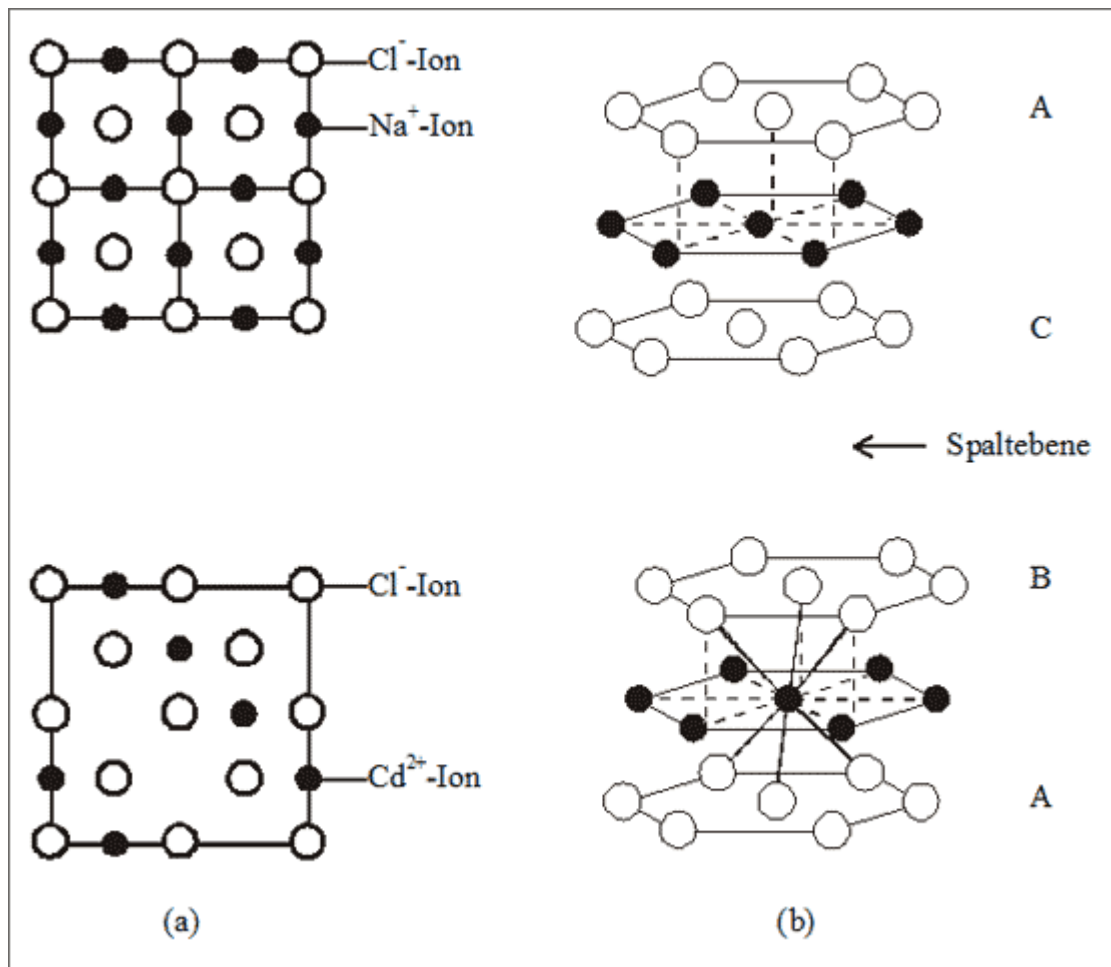


Abb. 7.12: Modellvorstellungen zum Cadmiumchlorid-Gitter (CdCl₂)

Betrachten wir den Sachverhalt räumlich: Die Cl⁻-Ionen bilden eine kubisch dichteste Packung in der Schichtbauweise der Dreiecksmaschen ABCABC (vgl. (b) in Abb. 7.12). Füllen wir jede zweite Schicht von Oktaederlücken mit Cd²⁺-Ionen, so erhalten wir ein Schichtengitter mit dem Namen Cadmiumchlorid: die Schichten, die jeweils leere Oktaederlücken enthalten, entsprechen auch den Spaltebenen der Kristalle. In einer dichtesten Kugelpackung existieren genauso viele Oktaederlücken wie die Kugelpackung aufbauende Bausteine. Daher resultiert bei der Besetzung der Hälfte der Lücken das Summensymbol (Cd²⁺)₁(Cl⁻)₂ bzw. CdCl₂.

Beispiel Cadmiumiodid. Das analoge Gegenstück zum Cadmiumchlorid-Gitter mit kubischer Struktur ist das Cadmiumiodid-Gitter mit hexagonaler Struktur: Die Iodid-Ionen bilden die hexagonal dichteste Packung und die Cadmium-Ionen besetzen schichtweise abwechselnd die Oktaederlücken (vgl. Abb. 7.13). Insofern leitet sich das kubische Cadmiumchlorid-Gitter

genauso aus der Kochsalzstruktur ab wie das hexagonale Cadmiumiodid-Gitter aus der Rotnickelkies-Struktur. Das Summensymbol lautet $(\text{Cd}^{2+})_1(\text{I}^-)_2$ bzw. CdI_2 .

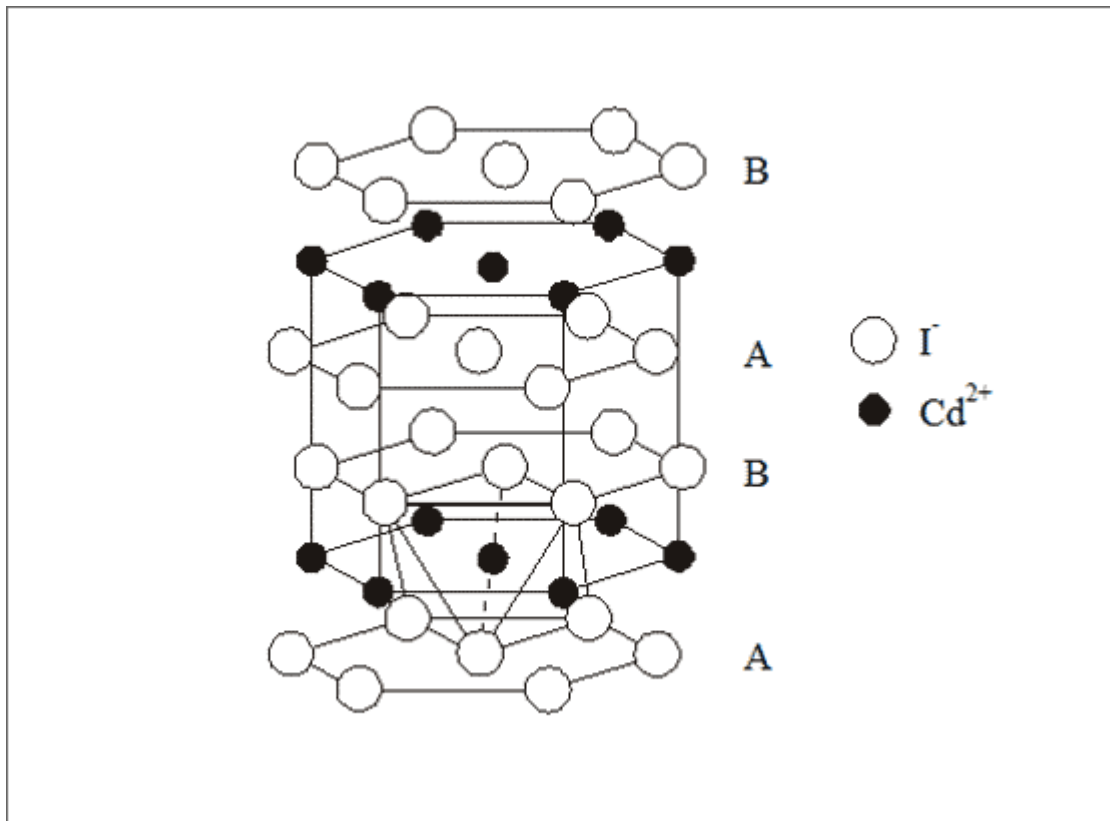


Abb. 7.13: Modellvorstellungen zum Cadmiumiodid-Gitter (CdI_2)

Beispiel Lithiumoxid. Gehen wir vom Zinkblende-Gitter ZnS als einer 1 : 1 -Struktur aus (vgl. Abb. 7.7), dann können wir die noch leere Hälfte aller Tetraederlücken füllen und erhalten auf diesem Wege eine 1 : 2 - Struktur.

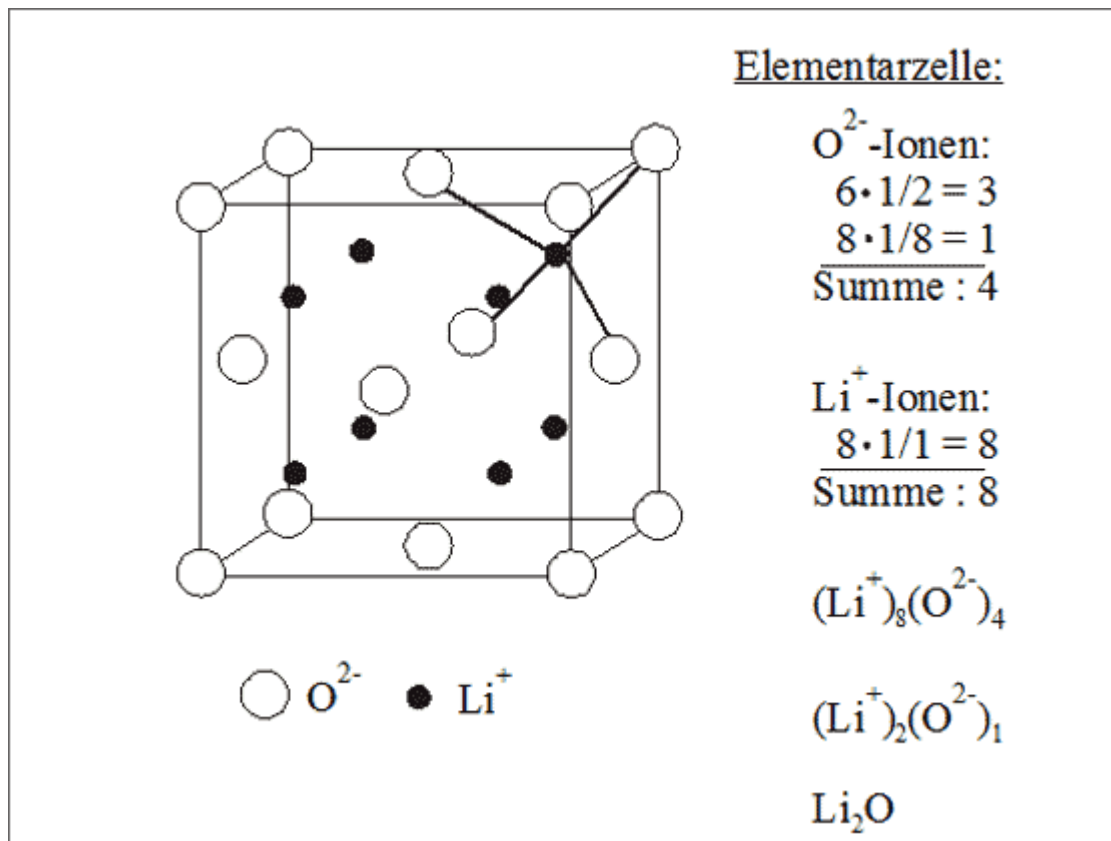


Abb. 7.14: Modellvorstellungen zum Lithiumoxid-Gitter (Li_2O)

Die sehr kleinen Lithium-Ionen Li^{1+} lassen sich in Tetraederlücken setzen, die von Oxid-Ionen O_2^- in kubisch dichtester Packung gebildet werden (vgl. Abb. 7.14). Da die Anzahl der Tetraederlücken in einer dichtesten Kugelpackung doppelt so groß ist wie die der Packungskugeln, wird bei vollständiger Besetzung dieser Lücken eine 1 : 2 - Struktur erreicht: als Summensymbol erhalten wir $(Li^{1+})_2(O^{2-})_1$ bzw. Li_2O . Auch das Auszählen der Elementarzelle führt zu diesem Symbol.

Wenn wir nur die Positionen und nicht die Größe der Ionen betrachten, dann ist diese Gitterstruktur mit der Struktur von Flußspat CaF_2 baugleich (vgl. Abb. 7.10).

Beispiel Cristobalit. Der Weg zu einer 1 : 2 - Struktur ist auch möglich, indem Tetraeder-Koordinationen mit linearen Doppelhantel-Koordinationen kombiniert werden. Wenn wir von der Diamantstruktur ausgehen, dann ist jedes C-Atom mit vier weiteren C-Atomen tetraedrisch verknüpft (vgl. Band 3). Lediglich durch lineares Einschieben jeweils einer zweiten

Teilchensorte zwischen die Positionen im Diamantgitter können wir die gewünschte 1 : 2 - Struktur erhalten.

Im konkreten Fall setzen wir auf die Gitterplätze des Diamantgitters Si^{4+} -Ionen und linear zwischen jeweils zwei Silicium-Teilchen O^{2-} -Ionen (vgl. Abb. 7.15). Jedes Silicium-Ion ist dann tetraedrisch von vier Oxid-Ionen und jedes Oxid-Ion linear von zwei Silicium-Ionen umgeben. Bei völlig gleichmäßigem Gitterbau und einem Koordinationszahlverhältnis von 4 : 2 muss das Teilchenverhältnis 1 : 2 sein. Auch die Bilanz der Elementarzelle weist das aus (vgl. Abb. 7.15).

Dieses Gitter entspricht der Substanz *Cristobalit*, für das alle Beschreibungsweisen wie beim Diamant gelten (vgl. Band 3). Wir können zur Beschreibung von Sesseln mit 12 Teilchen im Ring ausgehen, wobei sich Si- und O-Teilchen abwechseln. Die Bindung Si-O-Si bleibt im Cristobalit immer linear - wir werden später andere Strukturen kennen lernen, bei denen ein Si-O-Si-Winkel vorliegt.

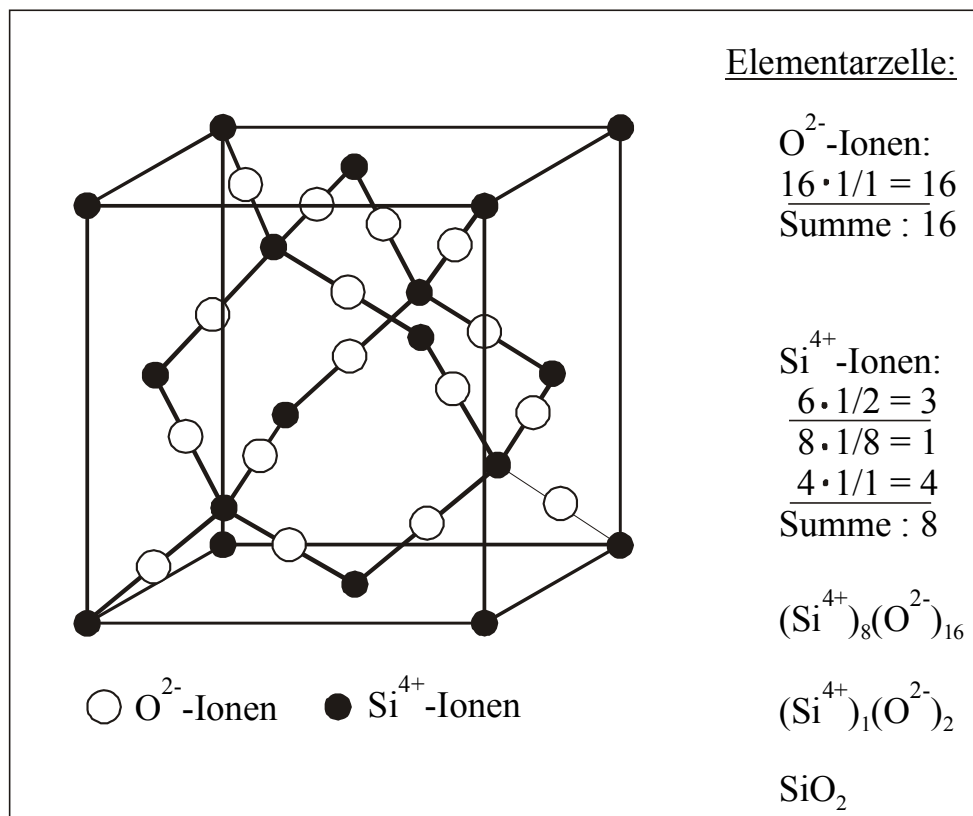


Abb. 7.15: Modellvorstellungen zum Cristobalit-Gitter (SiO_2)

Cristobalit ist eine von sechs Modifikationen des SiO_2 , die von uns vorgestellt werden: Sie

gehören alle in die Substanzfamilie des Quarzes. Zur Beschreibung des Cristobalit-Gitters haben wir hier Ionen verwendet. Wenn wir das Silicium zur rechten Seite des Periodensystems rechnen, dann müssten wir eigentlich Atome mit gerichteten Bindefähigkeiten zur Beschreibung heranziehen. Das trifft aber den Sachverhalt auch nicht exakt, weil das Silicium-Teilchen sich wie ein Zwitter zwischen Atom und Ion benehmen kann. Wir werden auf das Problem später zurückkommen.

7.4.3. Zahlenverhältnis der Ionen von 1 : 3

Auf der Grundlage der speziellen Verknüpfungsweisen von zwei Ionenarten im Zahlenverhältnis von 1 : 2 können wir erreichen, dass durch gedankliches Entfernen von Ionen aus diesen Gittern neue Gitterstrukturen entstehen, deren eine Sorte in dreifacher Anzahl an der Gitterstruktur beteiligt ist, also ein Zahlenverhältnis von 1 : 3 resultiert. Dies soll an drei übersichtlichen Beispielen erläutert werden.

Wir erinnern uns, dass bei der Struktur des Cadmiumchlorids CdCl_2 jede zweite Schicht von Oktaederlücken nicht mit Cadmium-Ionen gefüllt worden ist: bei vollständiger Füllung müsste wie beim Natriumchlorid ein Zahlenverhältnis der Ionen von 1 : 1 entstehen. Als eine Oktaederlückenschicht haben wir sämtliche Oktaederlücken zwischen zwei benachbarten dichtest gepackten Sechseckschichten der Chlorid-Ionen bezeichnet. Wir können nun gezielt aus jeder der im CdCl_2 -Gitter noch voll besetzten Oktaederlückenschicht so viele Ionen herausnehmen, dass wir im neuen Gitter das Ionenzahlenverhältnis von 1 : 3 erreichen.

Im Cadmiumchlorid ist der Besetzungsgrad der Oktaederlücken $1/2$, eine Hälfte der Oktaederlücken ist also mit Cd^{2+} -Ionen besetzt: in Sechsteln ausgedrückt sind das $3/6$. Wollen wir den Besetzungsgrad $1/3$ bzw. $2/6$ erreichen, dann muss immer von drei Cd^{2+} -Ionen eines entfernt werden. Die Schicht wird dadurch um $1/3$ an Teilchen ärmer, sie wird nur noch zu zwei Drittel besetzt sein. Mit anderen Worten: Wenn jede Oktaederschicht zu besetzen wäre, würden wir in jeder Schicht ein Drittel der verfügbaren Plätze füllen. Ist wie im CdCl_2 -Gitter aber umschichtig jede zweite Oktaederlückenschicht ganz leer, dann müssen die besetzten Schichten jeweils zu zwei Drittel gefüllt sein.

Um ein günstiges System der Zweidrittelbesetzung herauszufinden, stellen wir eine Oktaederschicht, also zwei Schichten der Kugelpackung, anhand von regelmäßigen Sechsecken dar (vgl. (1) in Abb. 7.16): Jedes Sechseck stellt eine Oktaederlücke dar, die durch drei große Kugeln der unteren Kugelschicht und drei Kugeln der oberen Schicht gebildet wird.

Die Wabenstruktur kann man anhand von Sechseckketten beschreiben, bei denen die Sechsecke über eine gemeinsame Seite verknüpft sind. Diese Sechseckketten weisen jeweils in drei verschiedene Richtungen einen Winkel von 60° zueinander aus. Besetzen wir die Lücken, also symbolisch die Sechsecke, in jeder dieser drei Richtungen mit voll-voll-leer, dann wird immer eine leere Lücke von sechs vollen Lücken umgeben. Die leeren Lücken stellen für sich betrachtet ebenfalls ein Sechseckmuster dar. Die Teilchen in den Lücken bilden gemeinsam ein Sechseckwabennetz wie die C-Atome einer Graphitschicht (vgl. (1) in Abb. 7.16).

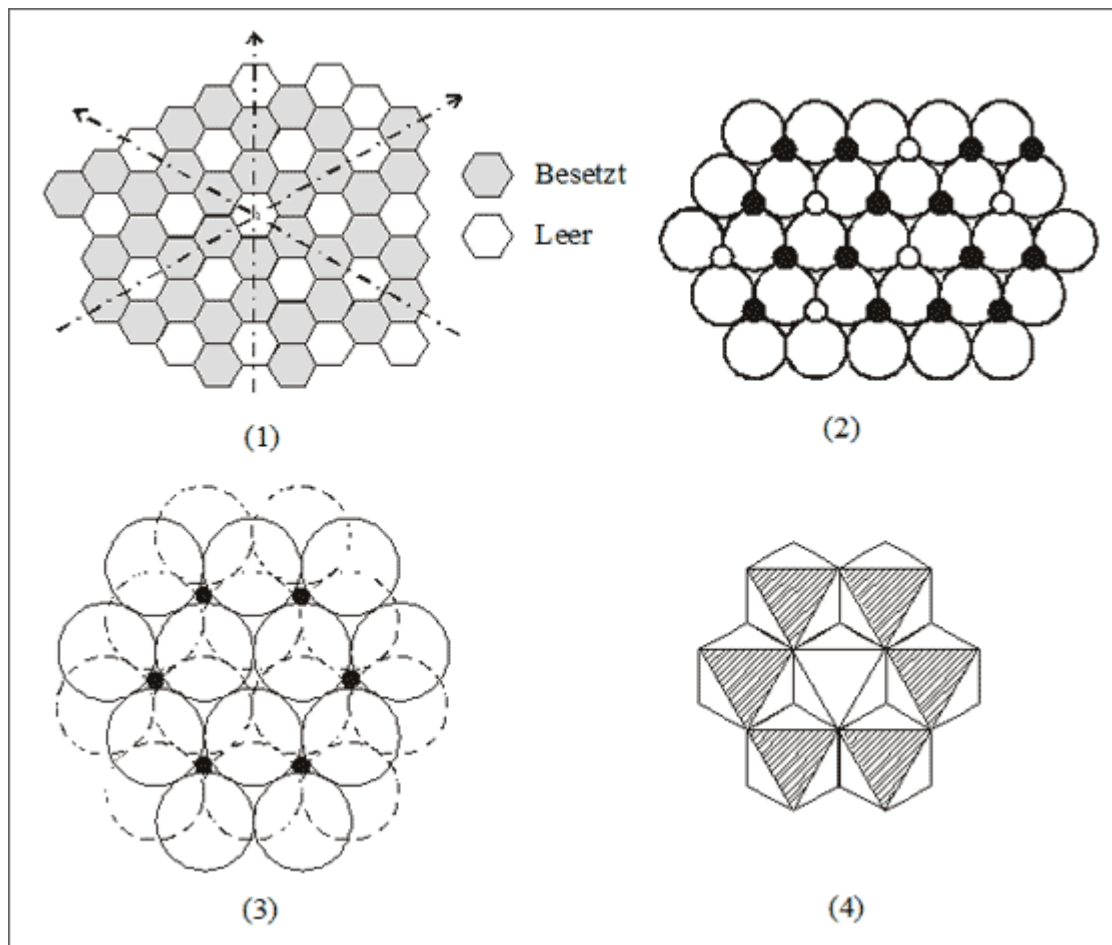


Abb. 7.16: Modellvorstellungen zur 2/3-Besetzung einer Oktaederlückenschicht

Es bleibt die Frage, wie sich die Teilchen gegenseitig berühren. Im Kochsalz NaCl werden die Na^+ -Ionen von je sechs Cl^- -Ionen berührt, und ein Cl^- -Ion ebenfalls von sechs Na^+ -Ionen: jeweils drei von unten und drei von oben, wie es unserer derzeitigen Betrachtung von auf einer Seite liegenden Oktaedern entspricht.

Im Cadmiumchlorid-Gitter (CdCl_2) ist nur jede zweite Oktaederlückenschicht vollkommen

besetzt: Die Cadmium-Ionen werden zwar wie im NaCl-Gitter von sechs Chlorid-Ionen berührt (drei von oben und drei von unten), die Chlorid-Ionen aber von nur drei Cadmium-Ionen: entweder drei von oben oder drei von unten.

Wenn wir unsere betrachteten, nur zu $2/3$ gefüllten Oktaederschichten so stapeln, dass immer die vorhergehende und nachfolgende Oktaederlückenschicht frei bleibt, dann wird jedes große Ion nur noch von zwei kleineren Lückenionen berührt (vgl. (2) und (3) in Abb. 7.16): entweder berühren zwei von oben oder zwei von unten. Jedes kleine Lückenion wird aber nach wie vor von sechs großen Ionen umgeben, denn sie sitzen alle jeweils in einem Oktaeder. So erhalten wir bei dieser Konstruktion die Koordinationszahlen $2 : 6$, was unserem erwünschten Zahlenverhältnis der Gitterbausteine von $1 : 3$ entspricht.

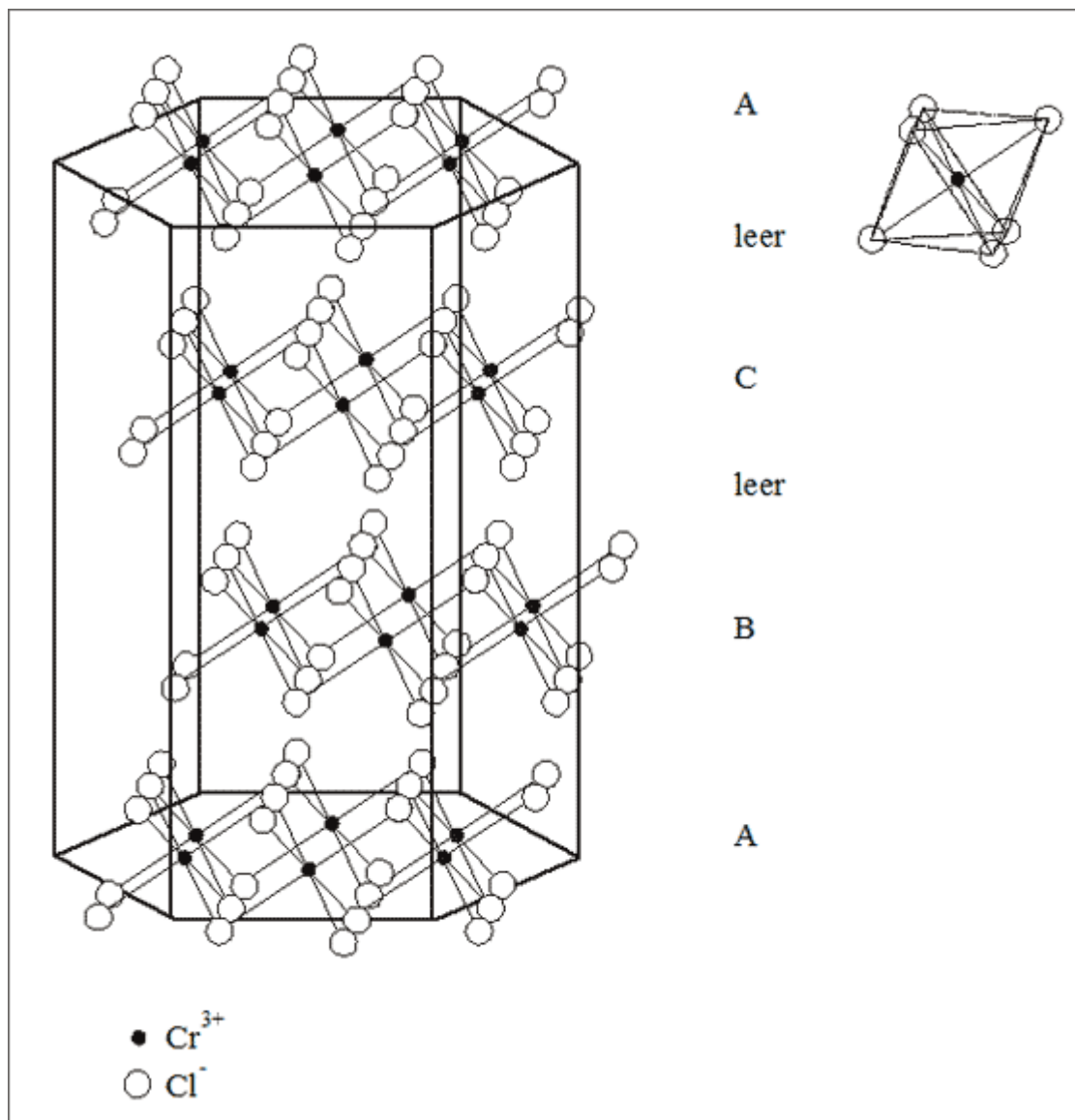


Abb. 7.17: Modellvorstellungen zum Chromtrichlorid-Gitter (CrCl_3)

Beispiel Chromtrichlorid. Gehen wir von der Stapelung der Sechseckschichten für die kubisch dichteste Kugelpackung aus und besetzen die Oktaederlückenschichten abwechselnd entweder gar nicht oder anhand unseres 2/3-Musters, dann erhalten wir ein Gitter, das Cr^{3+} -Ionen und Cl^- -Ionen miteinander bilden können (vgl. Abb. 7.17): die großen Chlorid-Ionen bilden die Kugelpackung, die kleinen Chrom-Ionen besetzen dabei die Oktaederlücken. Die Sechseckwabennetze der Cr^{3+} -Ionen werden dabei so gestapelt, dass die vierte 2/3-Schicht mit der ersten wieder identisch ist. Die diesem Gitter entsprechende Substanz heißt Chromtrichlorid, das Summensymbol lautet $(\text{Cr}^{3+})_1(\text{Cl}^-)_3$ bzw. CrCl_3 .

Beispiel Bismutiodid. Stapeln wir unsere großen Ionen zur hexagonal dichtesten Kugelpackung und besetzen die Oktaederschichten abwechselnd entweder gar nicht oder anhand unseres 2/3-Musters, dann erhalten wir eine mögliche Konstruktion aus

Bi^{3+} -Ionen und I^- -Ionen: die großen Iodid-Ionen bauen die hexagonale Kugelpackung, die Bismut-Ionen besetzen die Oktaederlücken. Die Substanz wird Bismutiodid genannt, das Summensymbol lautet $(\text{Bi}^{3+})_1(\text{I}^-)_3$ bzw. BiI_3 .

Beim Bismutiodid tritt die gleiche Schwierigkeit der Beschreibung der Teilchen auf wie beim Cristobalit SiO_2 . Wir haben zur Beschreibung des Kristalles von Bismutiodid als verknüpfte Teilchen Ionen gewählt, obwohl beide Teilchen rechts im Periodensystem eingeordnet sind. Die Beschreibung ist erlaubt, sie gibt jedoch nicht den vollen Sachverhalt der gerichteten oder ungerichteten Bindekräfte wieder. Wenn wir jedoch daran denken, dass immer zwei Wismut-Teilchen zu sechs Iod-Teilchen gehören, dann liegt es ebenso nahe, die Beschreibung anhand von BiCl_3 -Molekülen vorzunehmen. Das ist ebenfalls sinnvoll und möglich - wir werden darauf zurückkommen.

Beispiel Wolframtrioxid. Konstruktionen von Ionengittern im Zahlenverhältnis 1 : 3 sind auch möglich, wenn man aus der dichtesten Kugelpackung systematisch Teilchen entfernt und die restlichen Lücken besetzt. Ein diesbezügliches Beispiel ergibt die Verknüpfung von W^{6+} -Ionen und O^{2-} -Ionen.

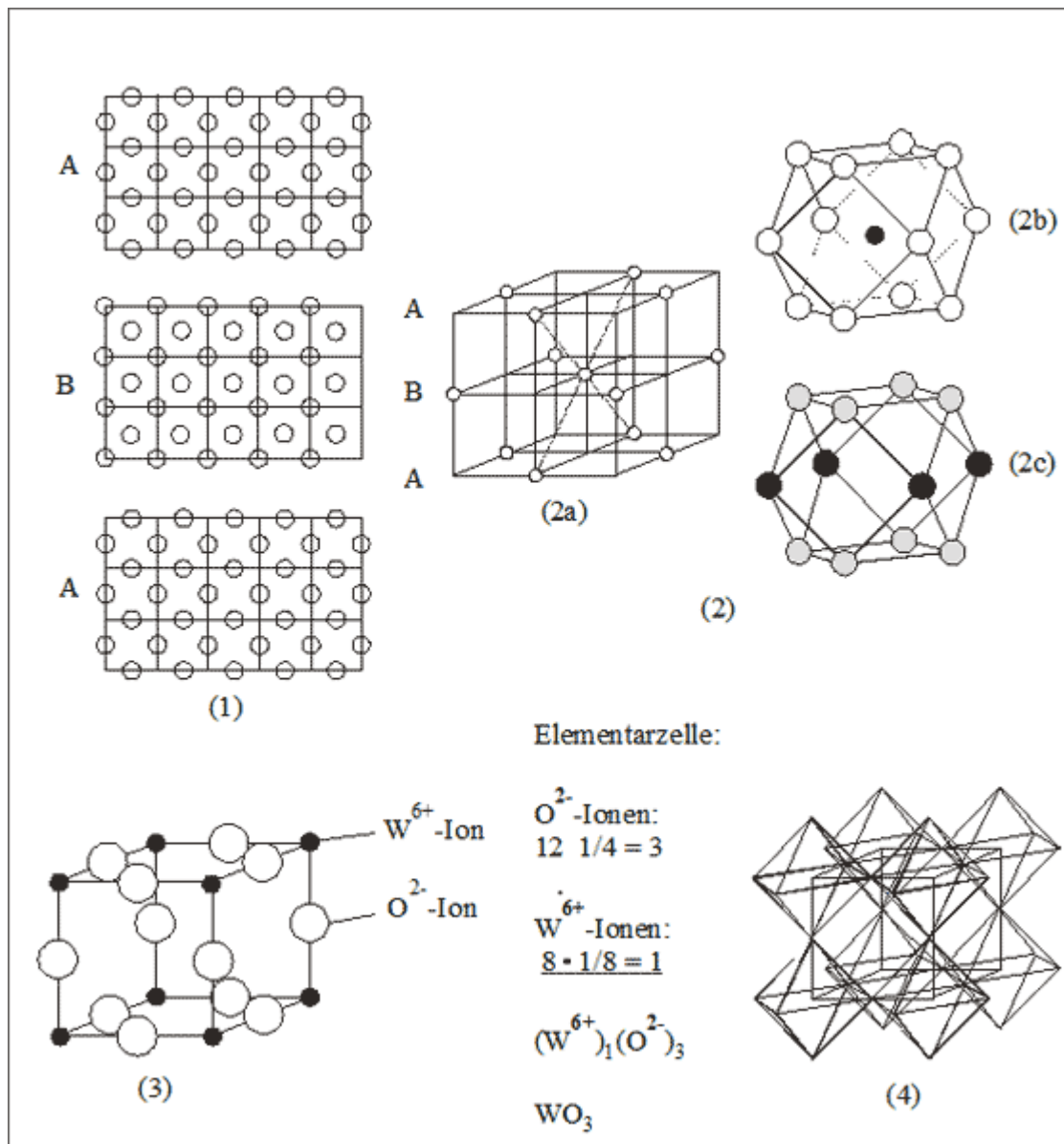


Abb. 7.18: Modellvorstellungen zum Wolframtrioxid-Gitter (WO_3)

Betrachten wir eine kubisch dichteste Kugelpackung von Oxid-Ionen anhand der Quadratmaschenschichten mit der Abfolge A-B-A-B (vgl. (1) und (2) in Abb. 7.18). Nimmt man aus jeder zweiten Schicht die Hälfte der Teilchen gleichmäßig heraus, dann fehlt die Hälfte von der Hälfte, also ein Viertel aller Oxid-Ionen. Dies ist bei der kubisch dichtesten Kugelpackung mit der Beschreibung des Kubooktaeders darstellbar, bei dem das Zentralteilchen herausgenommen ist (vgl. (2b) und (2c) in Abb. 7.18). Das Entfernen des Viertels der Teilchen in dieser Art führt demnach zu einem luftigen Gerüst, das als System von gekoppelten leeren Kubooktaedern mit Oktaederlücken beschrieben werden kann. Die Entfernung des Teilchens aus jedem Kubooktaeder-Zentrum hat zur Folge, dass die sechs von

den Quadratflächen ins Innere ragenden halben Oktaeder nicht mehr gebaut werden können. Also wird von ursprünglich vier Oktaedern der kubischen Elementarzelle nur mehr einer gebaut: er ist in unserer Darstellung durch acht Achtel an den Würfecken angegeben. Es ist bemerkenswert, dass durch Reduzierung der Teilchen in der kubisch dichtesten Kugelpackung von beispielsweise 1000 auf 750 die Anzahl der Oktaederlücken von 1000 auf 250 erniedrigt wird. Sollen die 750 Teilchen durch Oxid-Ionen dargestellt werden und die 250 Oktaederlücken durch Wolfram-Ionen, dann resultiert das Zahlenverhältnis 3 : 1.

Die Darstellung des WO_3 -Gitters ist auch in anderen Beschreibungsweisen üblich. Wenn wir etwa den flächenzentrierten Würfel als Ausgangsgitter wählen, können wir – entsprechend der bereits diskutierten Entnahme der Hälfte der Oxid-Ionen aus jeder zweiten Quadratmaschenschicht – die Flächenzentren aus Grund- und Deckhälfte entfernen. Dann ist jeweils auf der Mitte der vier senkrechten Kanten ein Wolfram-Ion zu finden, das zu einem Viertel Oktaeder gehört. Häufig wird dieser Würfel auch gekippt dargestellt. Bei dieser Darstellung sind die Koordinationszahlen klar zu ermitteln: Jedes Wolfram-Ion ist oktaedrisch von sechs Oxid-Ionen und jedes Oxid-Ion linear von zwei Wolfram-Ionen umgeben. Das Koordinationsverhältnis ist 6:2 und damit das Teilchenverhältnis 3:1.

Verschieben wir den würfelförmigen Ausschnitt um eine halbe Kantenlänge nach oben oder unten, dann erhalten wir die kubooktaedrische Darstellung mit Besetzung der Kantenmitten durch Oxid-Ionen und Besetzung der Eckpositionen mit Wolfram-Ionen (vgl. (3) in Abb.7.18). An dieser würfelförmigen Darstellung kann auch die kubische Elementarzelle gut abgezählt werden: sie enthält $12 \cdot 1/4 = 3$ Oxid-Ionen und $8 \cdot 1/8 = 1$ Wolfram-Ion. Die Substanz heißt Wolframtrioxid, das entsprechende Summensymbol lautet $(\text{W}^{6+})_1(\text{O}^{2-})_3$ bzw. WO_3 .

Wird das WO_3 -Gitter nur anhand von Oktaedern mit besetztem Zentrum beschrieben, so erhält man eine regelmäßige kubische Oktaederanordnung (vgl. (4) in Abb. 7.18): jede Spitze eines Oktaeders ist gleichzeitig Spitze des benachbarten Oktaeders.

7.4.4. Zahlenverhältnis der Ionen von 2 : 3

Wir haben die Besetzung einer Oktaederlückenschicht bereits diskutiert (vgl. 7.16). lässt man beim Schichten zu einer Kugelpackung jeweils die nächste Schicht vollständig unbesetzt, so ergibt sich insgesamt eine 1/3-Besetzung in der Kugelpackung (Beispiel CrCl_3). Schichtet man allerdings ausschließlich 2/3 besetzte Schichten übereinander, so erhält man auch eine 2/3-

Besetzung der Kugelpackung.

Beispiel Korund. Bilden wir mit Oxid-Ionen eine hexagonal dichteste Kugelpackung und besetzen jede Oktaederlückenschicht zu zwei Drittel mit Aluminium-Ionen (vgl. (a) Abb. 7.19): dann erhalten wir die Korund-Struktur. Alle Al^{3+} -Ionen sind oktaedrisch von sechs O^{2-} -Ionen umgeben, die O^{2-} -Ionen werden von vier Al^{3+} -Ionen berührt, es berühren jeweils zwei von unten und zwei von oben. Die Koordinationszahlen sind 6 : 4, entsprechend beträgt das Zahlenverhältnis der Ionen 3 : 2. Das Summensymbol lautet $(\text{Al}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_3$ bzw. Al_2O_3 .

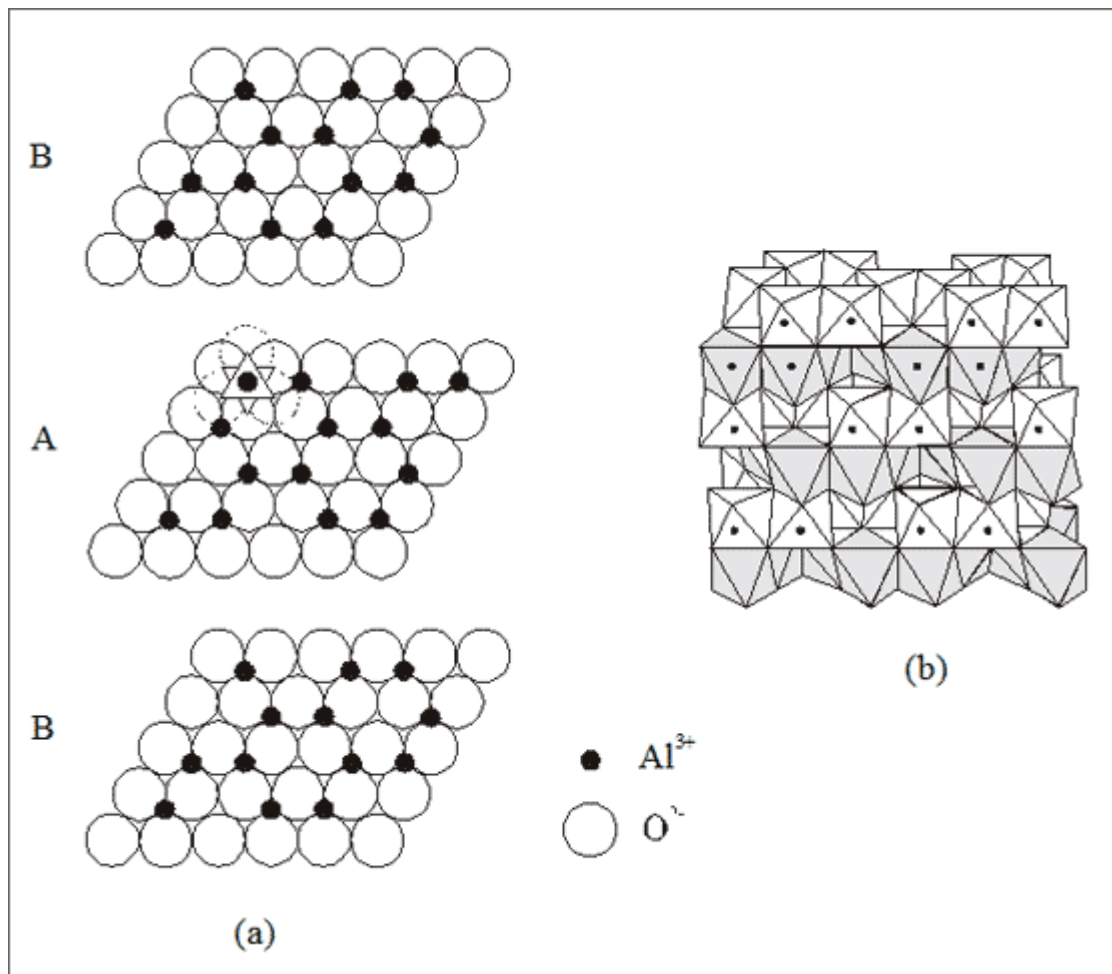


Abb. 7.19: Modellvorstellungen zu Schichten im Aluminiumoxid-Gitter (Korund, Al_2O_3)

Das Aufeinanderschichten der hexagonalen Schichten erfolgt wiederum regelmäßig. Kennzeichnet man die besetzten Lücken mit Oktaedern, so gelangt man zu einer Oktaederanordnung, die entsprechend den unbesetzten Lücken Hohlräume aufweist (vgl. (b) in Abb. 7.19).

Korundkristalle sind verhältnismäßig hart. Sehr reine Kristalle sind farblos, wobei durch geringe Mischkristallbildung mit anderen Teilchenarten eine bunte Vielfalt von Farbtönen erreicht werden kann. Diese farbigen Korundsorten sind als Halbedelsteine sehr geschätzt (Rubine, Saphir; siehe Seite 49). Ebenfalls in Korund-Struktur ordnen sich Eisen-Ionen Fe^{3+} und O^{2-} -Ionen an: die Kristalle heißen Hämatit, das zugehörige Summensymbol lautet $(\text{Fe}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_3$ bzw. Fe_2O_3 .

7.5. Spezielle Bautypen ternärer und anderer Ionengitter

Die Bauprinzipien der bisher betrachteten binären Ionenstrukturen sind grundsätzlich weiterhin anwendbar, auch wenn beliebig viele Ionensorten zum Bau des Kristallgitters herangezogen werden. Als Beispiele betrachten wir Ionengitter,

- bei denen Oktaeder- und Tetraederlücken gleichzeitig von verschiedenen oder gleichen Teilchen besetzt sind,
- bei denen die dichteste Kugelpackung von zwei verschiedenen Teilchensorten gebildet wird,
- bei denen durch teilweisen Austausch von Ionensorten Mischkristalle gebildet werden.

7.5.1. Gleichzeitige Besetzung von Oktaeder- und Tetraederlücken

In einer dichtesten Kugelpackung lassen sich gleichviele Oktaederlücken wie Kugeln auffinden und doppelt so viele Tetraederlücken: das Zahlenverhältnis von Kugeln : Oktaederlücken : Tetraederlücken beträgt 1 : 1 : 2. In dichtesten Packungen von Anionen lassen sich entsprechend der Ionenladungen gleichzeitig sowohl die Oktaederlücken als auch die Tetraederlücken ganz oder teilweise mit Kationen besetzen.

Beispiel Spinell. Die bekannteste Substanz dieser Art der Besetzung ist der Spinell. Er ist beschreibbar als kubisch dichteste Kugelpackung von Oxid-Ionen, wobei die Hälfte der Oktaederlücken mit Aluminium-Ionen Al^{3+} und ein Achtel der Tetraederlücken mit Magnesium-Ionen Mg^{2+} besetzt sind. Erstaunlich ist, dass die etwas größeren Magnesium-Ionen

in den kleineren Lücken, und die kleineren Aluminium-Ionen in den größeren Oktaederlücken sitzen. Mit ein Grund dafür ist sicher, dass die negative Umgebung von sechs O^{2-} -Ionen in der Oktaederlücke größer ist als die von vier O^{2-} -Ionen in der Tetraederlücke. Insofern ist das höher geladene Aluminium-Ion stärker in der Oktaederlücke eingebunden.

Das Summensymbol wird anhand des Zahlenverhältnisses der Ionen gebildet. Nehmen wir an, 100 Oxid-Ionen bilden die kubisch dichteste Kugelpackung, das entspricht ebenfalls 100 Oktaederlücken und 200 Tetraederlücken. Von den Oktaederlücken sind nur 50 mit Al^{3+} -Ionen besetzt und von den Tetraederlücken nur 25 mit Mg^{2+} -Ionen. Daraus ergeben sich die Symbole $(Mg^{2+})_{25}(Al^{3+})_{50}(O^{2-})_{100}$ bzw. $(Mg^{2+})_1(Al^{3+})_2(O^{2-})_4$ bzw. $MgAl_2O_4$.

Die allgemeine Bauweise des Spinells ist somit schnell beschrieben. Aufwendiger wird die Beschreibung, wenn man die Positionen der Teilchen zueinander im Gitter genau angeben will. Dazu müssen wir drei zusätzlichen Fragen nachgehen:

1. Nach welchem System wird die Hälfte der *Oktaederplätze* besetzt ? Es gibt mehrere Möglichkeiten, beispielsweise 50 Kugeln auf einer Fläche anzuordnen, auf der 100 Plätze zur Verfügung stehen.
2. Nach welchem System wird das Achtel der *Tetraederlücken* besetzt ? Es gibt auch in diesem Fall verschiedene Möglichkeiten, von allen Tetraederlücken im Raum jede achte Lücke zu besetzen.
3. In welcher *Strukturbeziehung* stehen die Teilchen in den Oktaederlücken zu den Teilchen in den Tetraederlücken ?

Diese drei Strukturfragen sind nicht überblickbar, wenn wir, wie sonst üblich, nur einen flächenzentrierten Elementarwürfel mit den Positionen der Oxid-Ionen herausgreifen. Im Durchschnitt könnten wir zwar in solch einem Würfel zwei Oktaederlücken und eine Tetraederlücke besetzen: das entspricht aber nicht der wirklichen Teilchenanordnung im Raum. Tatsächlich sind in einem flächenzentrierten Würfel zwei Tetraederlücken besetzt und im benachbarten Würfel gar keine. Daher ist es übersichtlicher, wenn wir die Kantenlänge des Würfels verdoppeln und damit acht flächenzentrierte Zellen als Gesamtwürfel betrachten (vgl. (1) in Abb. 7.20).

Oktaederlückenfüllung. Eine kubisch dichteste Kugelpackung mit halber Füllung der Oktaederlücken ist uns bereits beim Gitter des Cadmiumchlorids CdCl_2 begegnet: dort haben wir den Würfel auf die Raumdiagonale gestellt und die Oktaederlückenschichten zwischen den dichtest gepackten Schichten abwechselnd besetzt. Beim Spinell gilt ein anderes Lückenfüllsystem. Es ist jede Oktaederlückenschicht nur teilweise besetzt, wobei sich der Grad der Besetzung abwechselnd ändert. Wir kommen später darauf zurück.

Zu Beginn erhalten wir den besten Überblick, wenn wir die Quadratmaschenbauweise der kubisch dichtesten Kugelpackung betrachten: darin stellt jede Quadratmasche eine Oktaederlücke dar. Diese Quadratmaschenschichten werden nun halb mit Teilchen gefüllt, und zwar reihenweise: eine Reihe von Oktaederlücken wird gefüllt, die benachbarte Reihe bleibt leer, usw. Sowohl alle gefüllten benachbarten Oktaeder als auch alle leeren benachbarten Oktaeder sind je über eine gemeinsame Kante zu diesen Reihen verknüpft (vgl. (2) in Abb. 7.20).

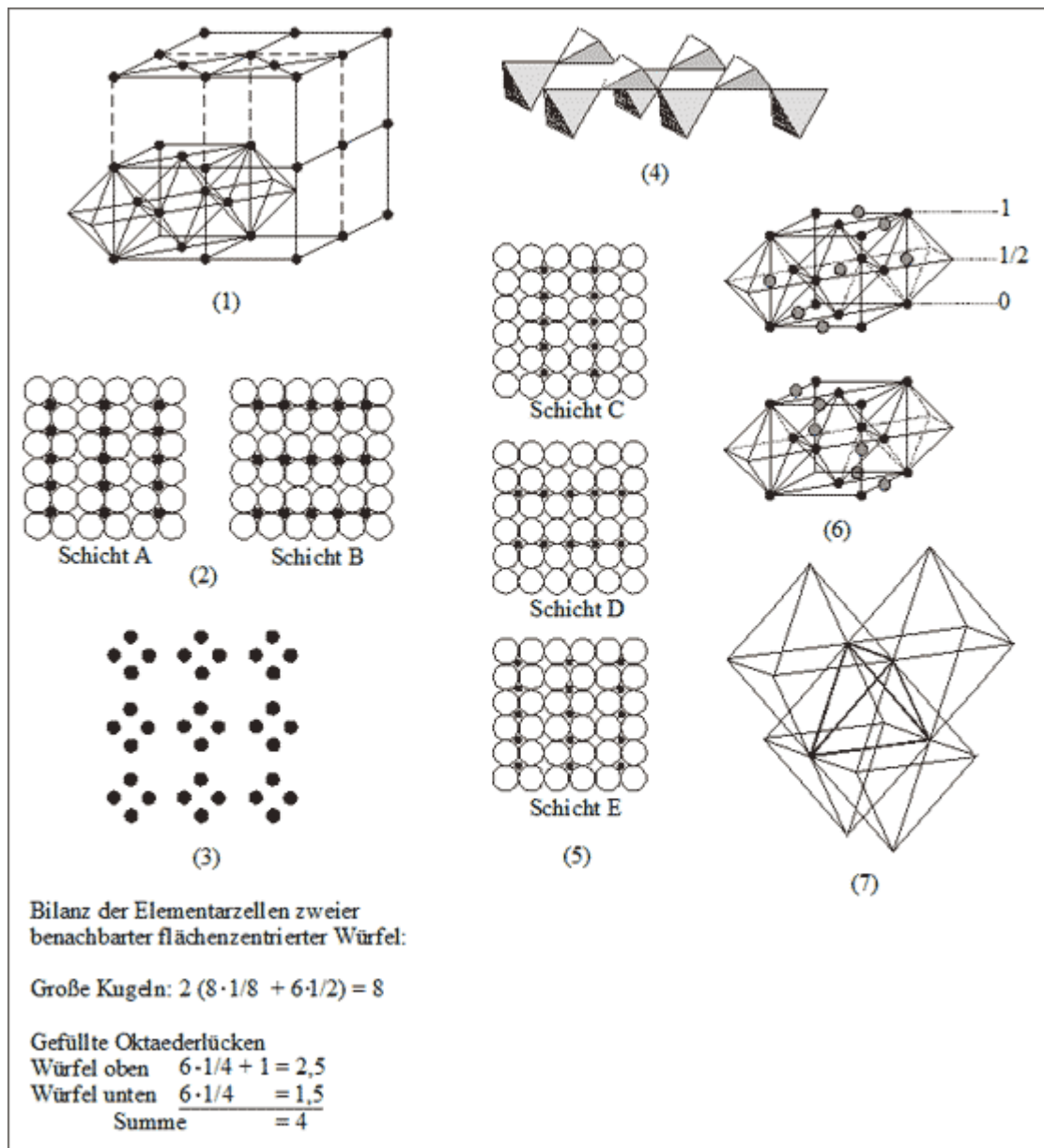


Abb. 7.20: Modellvorstellungen zur Oktaederlückenfüllung im Spinellgitter ($MgAl_2O_4$)

Die Schichten A und B sollen nun aufeinandergepackt werden. Die großen Teilchen der Schicht B rasten über den Oktaederlücken der Schicht A als Deckkugeln ein und bilden die Oktaederspitzen. Dadurch kommen die eingelagerten Teilchen der Schicht B genau als Querreihen über die eingelagerten Teilchen der Schicht A. Betrachten wir die eingelagerten Teilchen für sich, so ist zu erkennen, dass die beiden oberen Teilchen an den Reihenkreuzungen jedes mal mit den beiden unteren Teilchen einen Tetraeder bilden, der auf der Kante steht. Die Tetraeder sind über die Ecken miteinander verknüpft, Kantenrichtungen und Kantenhöhen der Tetraeder sind mit den Richtungen und Reihen der eingelagerten Teilchen identisch (vgl. (3))

und (4) in Abb. 7.20).

In die Schicht C (vgl. (5) in Abb. 7.20) werden die Teilchen wieder reihenweise senkrecht zur Anordnung der vorhergehenden Schicht eingelagert, also in der gleichen Richtung wie in Schicht A. Die Stapelung auf Schicht B muss aber nun so erfolgen, dass die eingelagerten Teilchen sich nicht mit Schicht A decken, sondern die Positionen der leeren Reihen der Schicht A einnehmen. Die großen Teilchen sind natürlich mit Schicht A deckungsgleich.

In der Schicht D liegen die Einlagerungsreihen wieder senkrecht zur vorhergehenden Schicht. Obwohl die großen Teilchen deckungsgleich mit Schicht B sind, müssen die Reihen der eingelagerten Teilchen den leeren Reihen von Schicht B entsprechen. Die Schicht E ist in allen Aspekten identisch mit Schicht A.

Betrachtet man die Lage der gefüllten Oktaederlücken in den flächenzentrierten Elementarwürfeln, so erhält man unterschiedliche Strukturen: zwei Beispiele seien abgebildet und zeigen das Zahlenverhältnis der großen Kugeln und der gefüllten Oktaederlücken von 2 : 1 (vgl. (6) in Abb. 7.20). Die Bilanz zeigt, dass in den Elementarzellen beider abgebildeter Elementarwürfel bekannterweise acht große Kugeln und acht Oktaederlücken gezählt werden, allerdings besetzen in der Summe nur vier kleine Kugeln die verfügbaren acht Oktaederlücken. Diese Lücken sind also nur zur Hälfte besetzt, der Besetzungsgrad dieser Lücken beträgt dementsprechend $1/2$.

Ein letztes besonderes Strukturmerkmal für die Oktaederlücken, die in der kubisch dichtesten Anionenpackung zur Hälfte mit Kationen besetzt sind (vgl. (7) in Abb. 7.20): vier lückenbesetzte Oktaeder bilden immer einen Tetraeder, der gerade nicht durch ein Kation besetzt ist. Besetzungsgrad und Struktur der besetzten Tetraederlücken im Spinellgitter werden im nächsten Abschnitt vorgestellt.

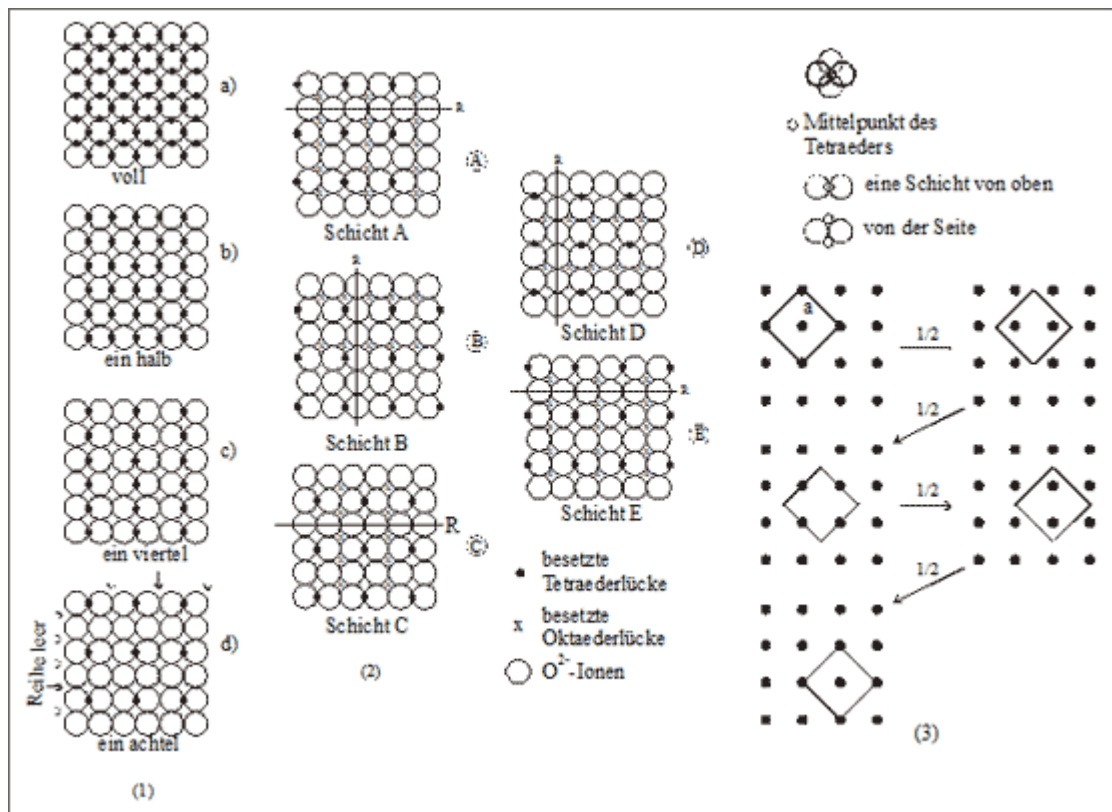


Abb. 7.21: Modellvorstellungen zur Tetraederlückenfüllung im Spinellgitter ($MgAl_2O_4$)

Tetraederlückenfüllung. Wenn wir zwei Schichten von Kugeln im Quadratmaschenmuster zur dichtesten Kugelpackung stapeln, dann befinden sich die Mittelpunkte der Tetraederlücken in der senkrechten Projektion unter den Berührungspunkten der Kugeln. Wie bei der Suche nach besetzten Oktaederlücken versuchen wir auch hier, die Plätze des Achtels der besetzten Tetraederlücken möglichst gleichmäßig auf der Quadratmaschenflächen zu verteilen (vgl. (1) in Abb. 7.21). Zunächst zeigt (1a) die voll besetzte Fläche. Entfernen wir jede zweite Reihe, so erhalten wir eine halbe Besetzung mit kleinen Kugeln (1b). Nehmen wir weiter in einer Reihenrichtung jedes zweite Kugel heraus, erhalten wir eine 1/4- Besetzung (1c). Entfernen wir zusätzlich in der anderen Reihenrichtung ebenfalls jede zweite Kugel, dann erhalten wir eine 1/8-Besetzung (1d).

Es ist besonders zu beachten, dass die verbleibenden Teilchen der besetzten Tetraederlücken auf der Fläche in einem weiten Quadratmuster im Abstand von zwei großen Kugeldurchmessern angeordnet sind. Das spielt bei der Stapelung der Flächen dann eine besondere Rolle.

Außerdem berührt kein besetzter Tetraeder einen anderen ebenfalls besetzten Tetraeder über

eine gemeinsame Ecke. Die besetzten Tetraeder sind also alle für sich isoliert.

Wir müssen uns an unsere Aufgabe zurück erinnern. Es sollen Al^{3+} -Ionen und Mg^{2+} -Ionen in ein Gerüst von O^{2-} -Ionen eingeordnet werden. Um die Kraftwirkungen zwischen den Ionen auszugleichen, müssen die Ionen möglichst gleichmäßig im Raum verteilt sein. Bei den Aluminium-Ionen und der Besetzung der Hälfte der Oktaederlücken ist dies bereits gelungen. Da sowohl Magnesium-Ionen als auch Aluminium-Ionen positiv geladen sind, stoßen sie sich gegenseitig ab.

Wir müssen demnach die Metall-Ionen möglichst weit voneinander entfernt in die Lückenschichten einbauen. Stellen wir uns wiederum eine Quadratmaschenschicht aus der kubisch dichtesten Kugelpackung mit halber Besetzung der Oktaederlücken durch Eliminierung jeder zweiten Reihe vor (vgl. (2) in Abb. 7.20). Der Abstand der Teilchen in den Oktaederlücken beträgt von Reihe zu Reihe zwei große Kugeldurchmesser.

Insofern besitzen also beide Reihen, die besetzten Oktaederreihen und die besetzten Tetraederreihen den gleichen Abstand. Es ist daher nahe liegend, die Reihe der Tetraederlücken-Teilchen zwischen die Reihe der Oktaederlücken-Teilchen zu platzieren (vgl. (2b) in Abb. 7.21). Zur Stapelung einer Kugelpackung wählen wir die Schichten A bis E wie zuvor und behalten auch das Stapelsystem bei - wir besetzen lediglich jede Schicht zusätzlich mit Tetraederlücken-Teilchen.

In Schicht A ist eine Reihe mit R gekennzeichnet (vgl. (2) in Abb. 7.21). Sie ist vollkommen leer, also weder von Oktaeder- noch von Tetraeder-Teilchen besetzt. Diese Reihe wiederholt sich immer nach zwei Kugeldurchmessern. In diese Reihen rasten die Oktaederreihen der Schicht B ein. Die Tetraederreihen könnten zunächst direkt übereinander liegen, also Quadrat über Quadrat. Das ist aber nicht zulässig, weil dann zwei benachbarte Tetraeder mit Teilchen besetzt wären. Die Abstände von Tetraeder-Kation zu Tetraeder-Kation wären nicht gleich. Gleiche Abstände sind zu erhalten, wenn wenigstens eine Tetraederreihe im Zwischenraum einer darunter liegenden Tetraederreihe liegt. Das Quadratmaschennetz der Tetraeder-Teilchen ist gegenüber der darunter liegenden Schicht um eine halbe Seitenlänge des Quadrates quer verschoben worden, sodass sich nur noch zwei Seiten der Quadrate auf einer Linie befinden.

Die Stapelung der nächsten Schicht C erfolgt nach dem gleichen System: Einrasten der Oktaederreihe in eine völlig leere Reihe der Schicht B mit anschließendem Einpassen der

Tetraeder-Teilchen durch Verschieben des Quadrates in einer Richtung. Diesmal ist aber die Verschiebung der Quadrate der Schicht C gegenüber der Schicht B nicht quer, sondern senkrecht um eine halbe Seitenlänge erforderlich. Die Schicht D wird wiederum nach dem gleichen System eingepasst. Diesmal ist die Verschiebung um eine halbe Seitenlänge des Quadrates wiederum quer erfolgt.

Die Schicht E, nach dem gleichen System gestapelt, ist wieder deckungsgleich mit der Schicht A. Die Verschiebung des Quadrates der Schicht E gegenüber der vorhergehenden Schicht erfolgte wieder senkrecht.

Die Verschiebung der Quadratmaschen wird für sich allein nochmals dargestellt (vgl. (3) in Abb. 7.21). Man kann sich vorstellen, dass das auf der Diagonalen stehende Quadrat mit der Seitenlänge a festgehalten und das kleine Quadratmaschennetz dahinter quer bzw. senkrecht vorbei gezogen wird. Anhand dieser Abfolge von Quadratmaschennetzen haben wir die Struktur des Diamantgitters als 7. Beschreibungsweise beschrieben (vgl. Band 3). Die Mg^{2+} -Ionen in den Tetraederlücken des Spinellgitters befinden sich demnach in den Positionen des Diamantgitters.

Die Al^{3+} -Ionen ordnen sich im Spinellgitter jeweils zwischen den O^{2-} -Ionen in der Art, wie die Sauerstoff-Teilchen zwischen den Silicium-Teilchen im Cristobalitgitter (vgl. Band 3). Die Mg^{2+} -Ionen sind angeordnet wie die C-Atome im Diamantgitter. Wie sind diese beiden Gitter aber gegenseitig zugeordnet ?

Struktur der Oktaeder- und Tetraederlückenbesetzung. Zur Beantwortung dieser Frage betrachten wir zunächst eine Schicht der kubisch dichtesten Kugelpackung, die zwei Schichten von besetzten Oktaederlücken zeigt (vgl. (1) in Abb. 7.22). Wir haben die Positionen der Oktaederlücken anhand von Tetraederketten beschrieben: das Zentrum zwischen den vier tetraedrisch angeordneten Oktaederlücken ist identisch mit einer Tetraederlücke der dichtesten Kugelpackung.

Wir erinnern uns weiterhin daran, dass die Oktaederlücken völlig gleichmäßig zur Hälfte gefüllt sind: dann müssen die leeren Lücken zusammen das gleiche System ergeben wie die gefüllten Lücken. Die leeren Lücken sind deshalb in (1) ebenfalls eingezeichnet und ihre Anordnung bestätigt diese Tatsache: alle leeren Oktaederlücken müssen ebenfalls die Positionen der Sauerstoff-Teilchen im Cristobalitgitter einnehmen.

Die Silicium-Teilchen im Cristobalitgitter bilden ein Diamantgitter, entsprechen also den Zentren der Sauerstoff-Tetraeder. Diese Plätze sind wiederum identisch mit den Zentren zwischen den tetraedrisch angeordneten Oktaederlücken. Die gefüllten Tetraederlücken fallen mit den tetraedrischen Zentren der nicht gefüllten Oktaederlücken zusammen (1): um einen gefüllten Tetraeder befinden sich nur leere Oktaeder. Sie sind mit der Fläche gekoppelt - genau umgekehrt wie bei den gefüllten Oktaedern, an deren Flächen nur leere Tetraeder anstoßen.

Die Zuordnung der räumlichen Anordnung von Teilchen in den Oktaederlücken zur Anordnung der Teilchen in den Tetraederlücken können wir demnach folgendermaßen formulieren: Ein Cristobalitgitter und ein Diamantgitter sind invers, also umgekehrt ineinander gestellt. Betrachtet man nur die Zentren, die Schwerpunkte der Sauerstoff-Tetraeder des Cristobalits, so stellen diese ebenfalls ein Diamantgitter dar. Die beiden Diamantgitter lassen sich dann so beschreiben, dass die flächenzentrierten Würfelausschnitte beider Gitter um eine halbe Kantenlänge gegeneinander verschoben sind (vgl. (2) in Abb. 7.22). Man erhält im Prinzip einen Würfel, der aus acht raumzentrierten Würfeln zusammengesetzt ist. Um jedes Zentrum sind die Würfecken aber abwechselnd mit Teilchen der beiden Diamantgitter besetzt (vgl. 5. Beschreibungsweise des Diamantgitters in Band 3).

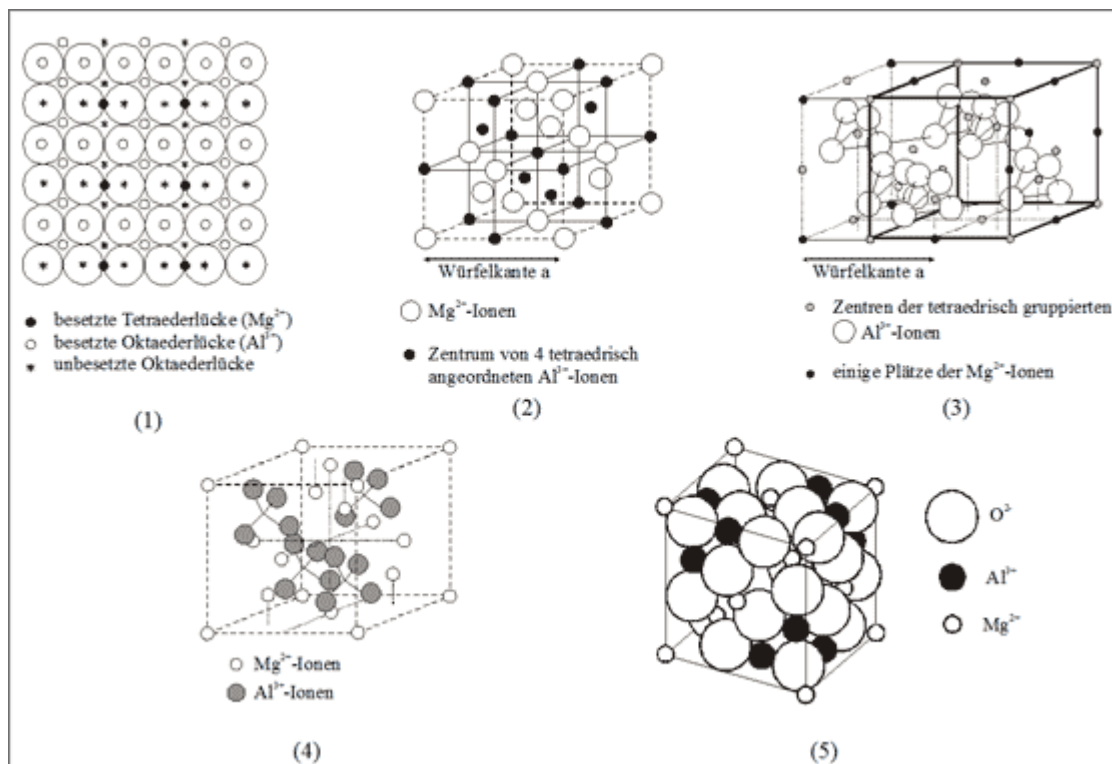


Abb. 7.22: Vorstellungen zur Tetraeder- und Oktaederlückenbesetzung

Anhand der Abbildungen können wir demnach verfolgen: Der um die halbe Kantenlänge verschobene Würfel des Diamantgitters (schwarze Punkte) ist von der Kubooktaederform der kubisch dichtesten Kugelpackung abgeleitet. Im Zentrum und auf allen Kantenmitten sitzt ein Teilchen, außerdem aber noch zusätzlich je eines in vier Würfecken weisend um das Zentralteilchen.

Setzen wir an die Stelle eines Teilchens in dieser Darstellung das leere tetraedrische Zentrum, das von vier Oktaederlücken-Teilchen gebildet wird., dann verbleibt auf den Kantenmitten lediglich das gedachte Zentrum (vgl. (2) in Abb. 7.22). Die vier Oktaederlücken-Teilchen gehören somit auch zu den benachbarten Würfeln, an deren Ecken Mg^{2+} -Ionen angesiedelt sind. Im Würfel mit der Kantenlänge a , aber um eine halbe Kantenlänge verschoben, befindet sich dann nur ein Tetraeder im Zentrum von weiteren vier Tetraedern tetraedrisch umgeben (vgl. (3) in Abb. 7.22).

Wie bereits erwähnt, entspricht die Zuordnung der Mg^{2+} -Ionen zu den Al^{3+} -Ionen im Spinellgitter zwei ineinander gestellten Diamantgittern, wobei das eine mit Kugeln, das andere mit Tetraedern gebaut wird (vgl. (4) in Abb. 7.22). Die tetraedrisch angeordneten Teilchen entsprechen den Positionen der Al^{3+} -Ionen und die anderen Teilchen den Mg^{2+} -Ionen. Der Würfel, der von den Mg^{2+} -Ionen aufgespannt wird, ist aus (2), (3) und (4) der Abbildung 7.22 ersichtlich, den voll gepackten Würfelausschnitt des Spinells zeigt (5) in Abb. 7.22.

Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass dieser Würfelausschnitt mit den Magnesium-Ionen an den Würfecken nicht identisch ist mit dem Ausschnitt von acht mit Oxid-Ionen besetzten flächenzentrierten Würfeln. Der Würfel mit den Magnesium-Ionen an den Ecken ist zwar genauso groß, aber in allen drei Raumrichtungen um ein Achtel der Kantenlänge verschoben. Das entspricht einem Viertel der Kantenlänge eines einfachen flächenzentrierten Würfels.

Diese Verschiebung verlegt das beschreibende Koordinatensystem vom Zentrum eines Magnesium-Ions in das Zentrum eines Oxid-Ions (vgl. (2) in Abb. 7.23), wie aus den quadratischen Ausschnitten einer Würfel­fläche ersichtlich. Wählt man als Ecken Oxid-Ionen, so fallen drei Magnesium-Ionen als Eckbesetzungen des flächenzentrierten Quadrats in benachbarte Zellen. Das ist der Grund, dass man in einem kleinen Gitterausschnitt, der sich an den Oxid-Ionen orientiert, ohne Hintergrundwissen die Diamantgitter-Anordnung der Magnesium-Ionen nicht erkennt. Wenn man jedoch neun flächenzentrierte Würfel zu einem Riesenwürfel mit der Kantenlänge "drei Würfel" zusammenbaut, ist die Diamantgitter-Anordnung der Magnesium-Ionen sofort erkennbar.

Koordination der Ionen. Wir haben die Spinellstruktur beschrieben als kubisch flächenzentrierte Packung von Oxid-Ionen, deren Oktaederlücken zur Hälfte mit Aluminium-Ionen besetzt und deren Tetraederlücken zu einem Achtel mit Magnesium-Ionen gefüllt sind. Nach der Beschreibung der Zuordnung der Lückenteilchen zueinander bleibt schließlich die Frage, welche Koordinationszahlen auftreten.

Zunächst ist offensichtlich, dass ein Mg^{2+} -Ion von vier Oxid-Ionen umgeben ist, also die Koordinationszahl 4 gilt. Ebenso deutlich wird ein Al^{3+} -Ion von sechs Oxid-Ionen koordiniert, diese Koordinationszahl lautet 6. Wie lautet die Koordination aber für ein Oxid-Ion ?

Dazu betrachten wir nochmals unsere Stapelschichten (vgl. Abb. 7.21 und (1) in Abb. 7.23). Wenn alle Oktaederlücken gefüllt wären, wäre in einer Schicht jedes Oxid-Ion quadratisch von vier Oktaederlücken-Teilchen umgeben. Infolge der abwechselnden reihenweisen Entfernung dieser Lückenteilchen wird nun jedes Oxid-Ion in einer Schicht nur noch von zwei Teilchen im Winkel von 90° umgeben.

Die Tetraederlücken-Teilchen sind zwischen den Reihen der besetzten Oktaederlücken so angeordnet, dass sie in der Schicht ein Oxid-Ion als drittes Kation umgeben. Es ist zu beachten, dass der Mittelpunkt der Tetraederlücke höher liegt als das Zentrum des Oktaeders und dass - über die Kante verbunden - eine zweite Tetraederlücke direkt darunter liegt. Ein Tetraederlücken-Teilchen versorgt dabei in einer Schicht zwei Oxid-Ionen, allerdings wird dabei nur die Hälfte der Oxid-Ionen bedient. Die andere Hälfte erhält die Nachbarschaft durch Füllung von Tetraederlücken der darunter liegenden Schicht.

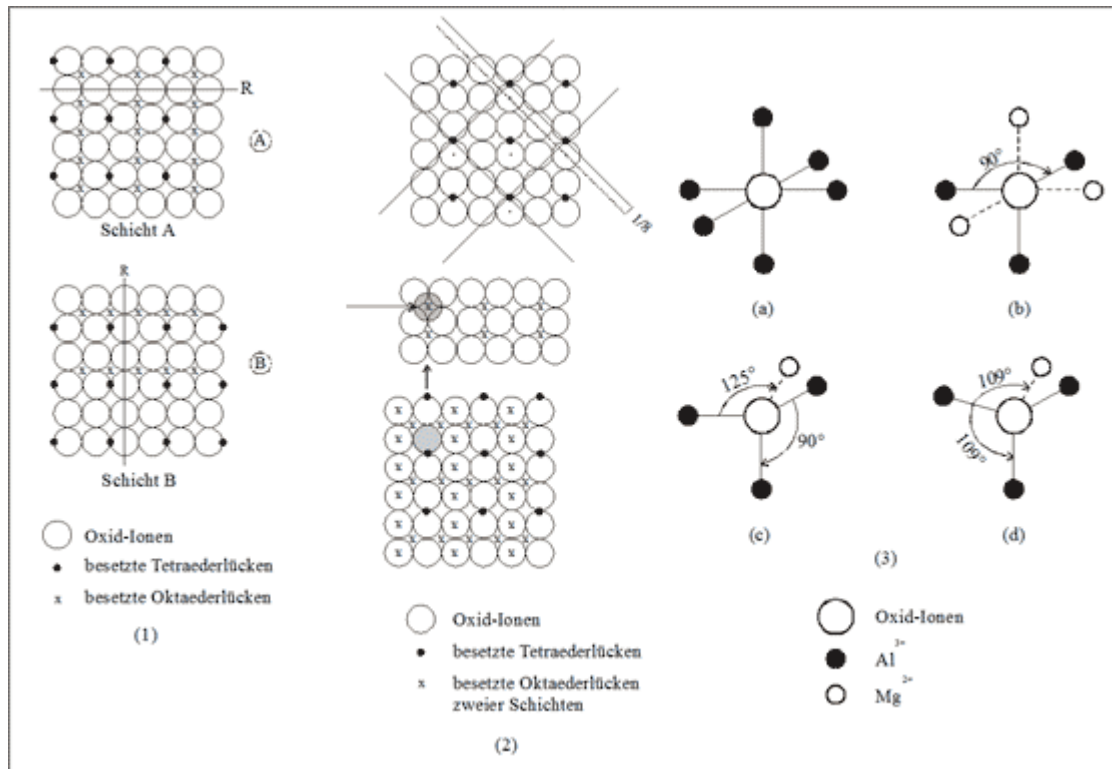


Abb. 7.23: Koordination der Ionen im Spinellgitter ($MgAl_2O_4$)

Wir zeichnen zu den Oktaederlücken einer Schicht ebenfalls die auf dieser Schicht liegenden, gefüllten Oktaederlücken (vgl. (2) in Abb. 7.23) und schraffieren ein gedachtes Oxid-Ion, das bereits von zwei Oktaeder-Teilchen und einem Tetraeder-Teilchen umgeben ist. Bei der Stapelung rastet dieses gekennzeichnete Teilchen genau über der gefüllten Oktaederlücke ein (die Lücke ist durch einen Pfeil markiert): das Oxid-Ion wird von drei Aluminium-Ionen und einem Magnesium-Ion koordiniert. In der Spinellstruktur gilt das für alle Oxid-Ionen in dieser Weise.

Diese Koordinationsverhältnisse werden mit denen im NaCl-Gitter verglichen und nochmal systematisch zusammengestellt (vgl. (3) in Abb. 7.23). Im Kochsalzgitter werden die Chlorid-Ionen oktaedrisch durch Natrium-Ionen koordiniert, alle Winkel sind 90° (3a). Wir entfernen die Hälfte der gedachten Natrium-Ionen in der Art, dass eine Eckstruktur übrig bleibt. Die verbleibenden drei Teilchen sollen den Aluminium-Ionen der Spinellstruktur entsprechen, nur die Winkel noch nicht. Bleiben die drei Winkel vorläufig 90° (3b), so weist das Magnesium-Ion in der zugehörigen Tetraederlücke jeweils einen Winkel von 125° zu den drei Teilchen der Oktaederlücken auf (3c). Nun verschieben sich die Teilchen der dichtesten Kugelpackung alle ganz wenig gegeneinander, sodass sich die Winkel von 90° und von 125° gegenseitig zum

Tetraederwinkel von 109° angleichen (3d).

Weitere Spinelle. In der Spinellstruktur als sehr dicht gepackter Ionenpackung können sich eine große Vielzahl verschiedener Ionen verknüpfen. Diese Spinelle sind relativ hart und treten infolge möglicher Ionenvariationen in vielfältigen Farbtönen auf. Sie werden deshalb auch als Halbedelsteine geschätzt.

Zunächst tauschen wir gedanklich die Aluminium-Ionen in den Oktaederlücken gegen andere dreifach positiv geladene Ionen aus, beispielsweise gegen Cr^{3+} oder Co^{3+} . So erhalten wir etwa den *Chromspinell* $(\text{Mg}^{2+})_1(\text{Cr}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_4$ bzw. MgCr_2O_4 .

Weiterhin lassen sich die Magnesium-Ionen durch viele andere zweifach positiv geladene Ionen ersetzen, etwa durch Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} und viele andere mehr. Die Verknüpfung von Zink-Ionen mit Aluminium-Ionen ergibt den *Zinkspinell* $(\text{Zn}^{2+})_1(\text{Al}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_4$ bzw. ZnAl_2O_4 , aus zweifach geladenen Eisen-Ionen und den Aluminium-Ionen erhalten wir den *Eisenspinell* $(\text{Fe}^{2+})_1(\text{Al}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_4$ bzw. FeAl_2O_4 .

Ein bekannter Spinell lässt sich aus Fe^{2+} -Ionen und Fe^{3+} -Ionen zusammenbauen. Allerdings vertauschen in diesem Fall die zweifach positiven mit den dreifach positiven Ionen ihre Plätze. Die Hälfte der Fe^{3+} -Ionen setzt sich in die Tetraederlücken, die Fe^{2+} -Ionen besetzen mit der zweiten Hälfte der Fe^{3+} -Ionen die Oktaederlücken. Dieser Spinell heißt *Magnetit* oder *Magneteisenstein*. Er bildet sich in schönen dunkelbraunen oktaederförmigen Kristallen aus und besitzt - wie der Name besagt - magnetische Eigenschaften. Schreiben wir im Summensymbol die Tetraederlücken-Teilchen zuerst, dann formulieren wir $(\text{Fe}^{3+})_1(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})_1(\text{O}^{2-})_4$. Fassen wir die Teilchensorten ohne Rücksicht auf ihre Plätze zusammen, so erhalten wir $(\text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_4$. Lassen wir auch die Ionenladungen weg, dann schrumpft das Summensymbol zu Fe_3O_4 zusammen. Ohne weitere Hintergrundkenntnisse ist das übliche Symbol Fe_3O_4 eine im wahren Sinn des Wortes fragwürdige Information !

Der geschilderte Lückentausch ist auch in anderen Spinellen üblich. Spinelle dieser Variation werden als *inverse Spinelle* bezeichnet.

Der Austausch der Ionen der Tetraederlücken ist in bestimmten Fällen sogar auch dann möglich, wenn die Ionenladung nicht zweifach positiv ist. Nehmen wir an, wir setzen ein einfach positives Ion an einen Tetraederplatz: es fehlt uns eine positive Ladung. Das kann aber

dadurch ausgeglichen werden, dass wir in die nächste erreichbare Tetraederlücke ein Ion einsetzen, das dreifach positiv geladen ist. Wir können das soweit betreiben, bis die Hälfte der besetzbaren Tetraederplätze mit einfach positiven Ionen und die andere Hälfte mit dreifach positiven Ionen besetzt ist.

Solche Ausgleichsoperationen sind ebenfalls in großer Variationsbreite möglich, solange sich im Durchschnitt die positiven Ionenladungen zur Ladung $2+$ mitteln lassen. Als Beispiel soll die Kombination von einfach positiven Lithium-Ionen mit Aluminium-Ionen dienen. Diese sollen zunächst ordnungsgemäß alle im Spinellgitter vorhandenen Oktaederlücken füllen. Dann besetzen wir abwechselnd die Tetraederlücken mit Li^+ und Al^{3+} -Ionen. Die Bilanz gibt folgendes, wenn wir beispielsweise von 800 Oxid-Ionen ausgehen:

O^{2-} -Ionen für die Kugelpackung	800
Al^{3+} -Ionen zur Füllung der verfügbaren Oktaederlücken	400
Li^{1+} -Ionen zur halben Füllung der verfügbaren Tetraederlücken	100
Al^{3+} -Ionen zur halben Füllung der verfügbaren Tetraederlücken	100

Das entspricht einem Summensymbol $(\text{Li}^{1+})_{100}(\text{Al}^{3+})_{100}(\text{Al}^{3+})_{400}(\text{O}^{2-})_{800}$ oder $(\text{Li}^{1+})_1(\text{Al}^{3+})_1(\text{Al}^{3+})_4(\text{O}^{2-})_8$ bzw. LiAl_5O_8 .

Je weiter man in der Spinellstruktur bestimmte Ionen austauscht und zwischen den Oktaeder- und Tetraederlücken hin- und herschiebt, desto mehr wird der Ausdruck Spinell zum allgemeinen Begriff. Schließlich wird er allgemein verwendet, wenn die gleichzeitige Besetzung von Oktaederlücken und Tetraederlücken einer kubisch dichtesten Packung gekennzeichnet werden soll - selbst wenn nicht alle Plätze ordnungsgemäß besetzt sind.

Das bekannteste Beispiel dafür ist eine Kombination nur aus dreifach positiven Eisen-Ionen Fe^{3+} und Oxid-Ionen O^{2-} . Wir haben eine Konstruktionsmöglichkeit bereits kennen gelernt unter dem Substanznamen *Hämatit*. In dieser Substanz bilden aber die Oxid-Ionen eine hexagonal dichteste Kugelpackung mit Besetzung von zwei Dritteln der Oktaederlücken. Im *Magnetit* bauen Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen zusammen eine inverse Spinellstruktur: die Tetraederlücken sind bereits mit Fe^{3+} -Ionen besetzt, die Fe^{2+} -Ionen befinden sich mit in den Oktaederlücken. Wenn wir nun die Fe^{2+} -Ionen gegen Fe^{3+} -Ionen austauschen, dann müssen wir nach jedem Austausch von zwei Fe^{2+} -Ionen eine Lücke freilassen, denn sonst wird die positive Ladung zu groß. Wir dürfen also nur zwei Drittel der Plätze mit Fe^{3+} -Ionen besetzen, an denen vorher Fe^{2+} -Ionen angesiedelt waren.

Machen wir wiederum eine Bilanz, indem wir von 1200 Oxid-Ionen ausgehen, die die kubisch dichteste Kugelpackung bilden:

O ²⁻ -Ionen der dichtesten Kugelpackung	1200
Fe ³⁺ -Ionen zur Füllung der verfügbaren Tetraederlücken	300
Fe ³⁺ -Ionen zur halben Füllung der verfügbaren Oktaederlücken	300
Fe ³⁺ -Ionen zur Füllung von zwei Dritteln der verbleibenden Hälfte der verfügbaren Oktaederlücken	200

Ein Sechstel der im Spinell verfügbaren Oktaederlücken bleibt somit unbesetzt, nämlich 100 Plätze von insgesamt 600. Verschiebt man einige Fe³⁺-Ionen aus den Tetraederlücken statistisch in Oktaederlücken, dann bleiben von insgesamt 900 verfügbaren Oktaeder- und Tetraederlücken 100 unbesetzt, also ein Neuntel. Das Summensymbol dieser Substanz lautet (Fe³⁺)₈₀₀(O²⁻)₁₂₀₀ bzw. (Fe³⁺)₂(O²⁻)₃ bzw. Fe₂O₃. Um diese Substanz mit dem Spinellgitter vom Hämatit anhand des Summensymbols zu unterscheiden, bezeichnet man diese Modifikation mit dem griechischen Buchstaben Gamma: γ-Fe₂O₃. Diese Bauweise wird auch als Spinellstruktur mit Leerstellen bezeichnet, die Substanz besitzt wie Hämatit ferromagnetische Eigenschaften.

Der Spinellstruktur liegt die kubisch dichteste Kugelpackung zugrunde. Das strukturmäßige Pendant anhand der hexagonal dichtesten Kugelpackung bilden Magnesium- oder Eisen-Ionen (Fe²⁺), Silicium-Ionen (Si⁴⁺) und Oxid-Ionen, wobei die Silicium-Ionen ein Achtel der Tetraederlücken und die Magnesium-Ionen bzw. die Eisen-Ionen die Hälfte der Oktaederlücken besetzen. Sind alle Oktaederlücken mit Magnesium-Ionen gefüllt, dann erhält man das Mineral Forsterit mit dem Summensymbol (Mg²⁺)₂(Si⁴⁺)₁(O²⁻)₄ bzw. Mg₂SiO₄.

Bei voller Besetzung der Oktaederlücken mit Eisen-Ionen heißt das entsprechende Mineral *Fayalit*, das Summensymbol lautet (Fe²⁺)₂(Si⁴⁺)₁(O²⁻)₄ bzw. Fe₂SiO₄. Sind die Oktaederlücken von zwei Ionensorten beliebig sowohl mit Eisen-Ionen als auch mit Magnesium-Ionen besetzt, erhält man das Mineral *Olivin* mit dem Summensymbol (Fe²⁺, Mg²⁺)₂(Si⁴⁺)₁(O²⁻)₄ bzw. (Fe, Mg)₂SiO₄. Olivin ist an der Bildung der Gebirge aus Urgestein beteiligt. Schöne olivgrüne Einzelkristalle sind als Halbedelsteine geschätzt (Bauanleitung für die Struktur siehe Band 5). Ein weiterer Halbedelstein aus Aluminium-Ionen, Beryllium-Ionen und Oxid-Ionen mit der Olivin-Struktur ist der *Chrysoberyll* mit dem Summensymbol (Al³⁺)₂(Be²⁺)₁(O²⁻)₄ bzw. Al₂BeO₄.

Die Koordinationsverhältnisse sind in der hexagonalen Anordnung dem kubischen Spinell

völlig entsprechend. Im Forsteritgitter werden die Magnesium-Ionen von sechs, die Silicium-Ionen von vier Oxid-Ionen umgeben. Ein Oxid-Ion ist von drei Magnesium-Ionen und einem Silicium-Ion gemeinsam nahezu tetraedrisch umlagert. Die Zuordnung von gefüllten zu leeren Oktaeder- und Tetraederlücken ist ebenso wie im Spinell. Eine besetzte Tetraederlücke besitzt als Flächennachbarn nur unbesetzte Oktaeder und Tetraeder. Zwei besetzte Tetraeder teilen ebenfalls keine gemeinsamen Ecken, sie sind völlig für sich isoliert.

7.5.2. Beteiligung zweier Ionensorten am Bau der dichtesten Packung

Bislang bildeten die Anionen die dichteste Packung und die Kationen gingen in die Lücken. Positive und negative Ionen zusammen können allerdings ebenfalls eine dichteste Packung bilden, wenn alle positiven Ionen nur von negativen Ionen umgeben sind. Zum Ausgleich negativer Ladungen der Kugelpackung wird dann ein Teil der Oktaederlücken oder der Tetraederlücken besetzt

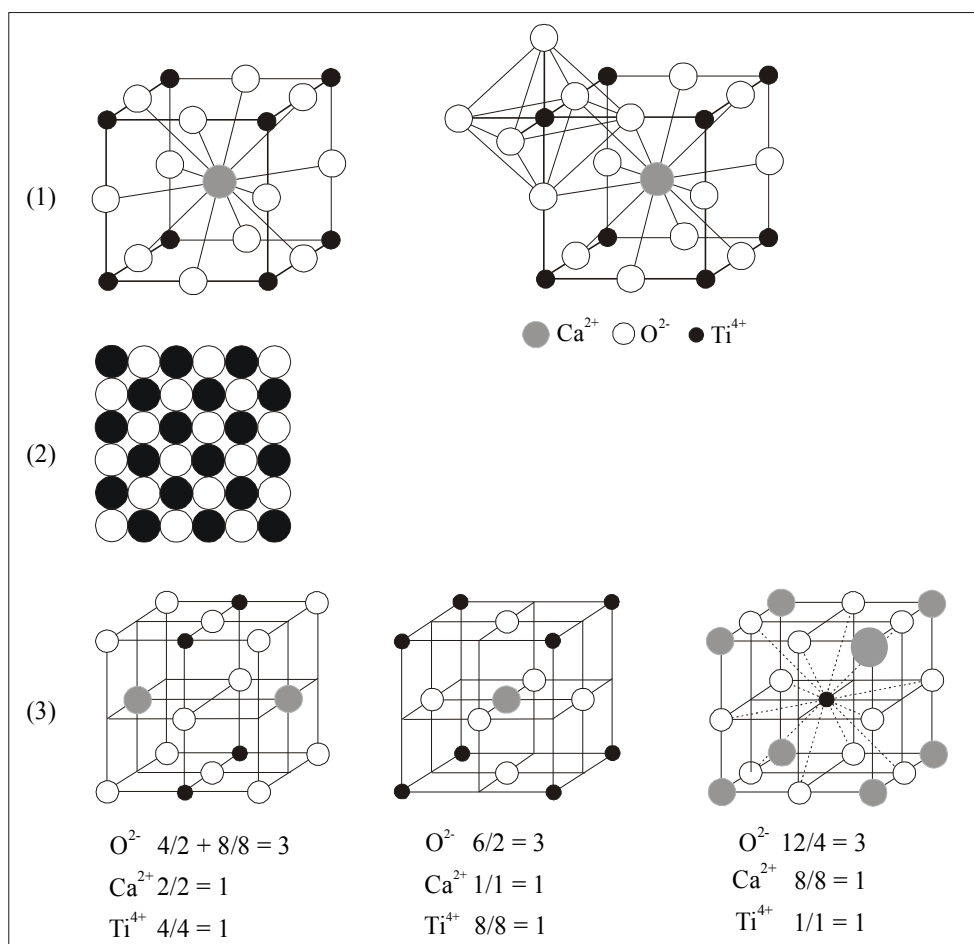


Abb. 7.24: Modellvorstellungen zum Perowskit-Gitter (CaTiO_3)

Perowskit-Struktur. Eine solche Struktur, die ausgehend von der kubisch dichtesten Packung von Kationen und Anionen aufgebaut ist, wird im Kristallgitter der Substanz Perowskit verwirklicht.

Gehen wir zur Beschreibung der Anordnung der Teilchen von der Kubooktaeder Darstellung aus: die Kantenmitten und das Zentrum des Würfels sind von Ionen besetzt, die die dichteste Packung bilden. Bei dieser Darstellung ist das Teilchen im Zentrum ein Calcium-Ion Ca^{2+} , das von zwölf Oxid-Ionen O^{2-} umgeben ist. Die zwischen den Kubooktaedern verbleibenden Oktaederlücken werden mit Titan-Ionen Ti^{4+} belegt: das sind bei unserer Darstellung die Würfecken (vgl. (1) in Abb. 7.24).

Man kann zur Beschreibung der Zahlenverhältnisse der Ionen die Koordinationszahlen zugrunde legen: Die Calcium-Ionen sind räumlich von zwölf Oxid-Ionen, die Titan-Ionen von sechs Oxid-Ionen koordiniert. Ausgehend von den Quadratmaschen folgt einer Schicht von Oxid-Ionen eine jeweils zweite Schicht, in der ein Calcium-Ion von vier Oxid-Ionen umgeben ist (vgl. (2) in Abb. 7.24). Stellen wir die kubisch dichteste Packung anhand von Quadratmaschen dar, dann ist jede zweite Schicht von Oxid-Ionen zur Hälfte gegen Calcium-Ionen ausgetauscht: in der Bilanz also ein Viertel der Oxid-Ionen. In der Perowskitstruktur sind am Bau der dichtesten Kugelpackung also Oxid-Ionen zu drei Viertel und Calcium-Ionen zu einem Viertel beteiligt. Die Oktaederlücken sind wegen der Ionenladungen nur zu einem Viertel mit Titan-Ionen besetzt.

Nehmen wir an, wir haben zum Bau der dichtesten Packung 300 Oxid-Ionen und 100 Calcium-Ionen verwendet, also 400 Ionen insgesamt. Dann sind von 400 zugehörigen Oktaederlücken 100 mit Titan-Ionen besetzt. Das führt zum Summensymbol $(\text{Ca}^{2+})_1(\text{Ti}^{4+})_1(\text{O}^{2-})_3$ bzw. CaTiO_3 . Auch das Auszählen der Elementarzelle bestätigt das: 6/2 Oxid-Ionen, 1/1 Calcium-Ion und 8/8 Titan-Ionen.

Wir können die Perowskit-Struktur auch anhand des Gitters der Substanz Wolframtrioxid aufzeigen (vgl. Abb. 7.18): das beim Wolframtrioxid WO_3 aus der kubisch dichtesten Packung entfernte Oxid-Ion wird wieder durch ein Ca^{2+} -Ion ergänzt und das W^{6+} -Ion durch ein Ti^{4+} -Ion ausgetauscht.

Am Gitter des Wolframtrioxids WO_3 haben wir ebenfalls gesehen, dass man aus dem Gitter-

verband verschiedene Würfelausschnitte zur Information verwenden kann. Beim Perowskit-Gitter sind drei Beschreibungen üblich, je nach dem, welche Teilchensorte die Würfecke beim Ausschneiden bilden soll (vgl. (3) in Abb. 7.24). Wählen wir Oxid-Ionen als Würfecken, dann besetzen die Calcium-Ionen zwei gegenüberliegende Flächenzentren und die Titan-Ionen vier der Kantenmitten, die nicht den Calcium-Ionen benachbart sind (a). Das Auszählen der Elementarzelle bestätigt das Summensymbol.

Wählen wir die Calcium-Ionen als Würfecken, dann besetzen die Oxid-Ionen die Flächenzentren und das Titan-Ion die Oktaederlücke im Würfelzentrum (b). Wählen wir die Titan-Ionen als Würfecken, dann besetzen die Oxid-Ionen alle Kantenmitten und das Calcium-Ion die Würfelmitte (c). Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass es sich dreimal um die gleiche Teilchenanordnung handelt.

Weitere Perowskite. Die Perowskit-Struktur ist genauso vielfältig durch andere Ionen besetzbar wie die Spinellstruktur. Dabei ist es nicht notwendig, dass die Teilchen die gleiche Ionenladung besitzen wie im beschriebenen Perowskit-Gitter - lediglich das Verhältnis der Ladungen der Ionen zueinander muss passen.

Beispielsweise können wir die Oxid-Ionen durch Chlorid-Ionen Cl^- ersetzen, die zusammen mit Kalium-Ionen K^+ die dichteste Kugelpackung bauen. Die Titan-Ionen werden durch Magnesium-Ionen Mg^{2+} ausgetauscht. Damit erhalten wir das Summensymbol $(\text{K}^{1+})_1(\text{Mg}^{2+})_1(\text{Cl}^{1-})_3$ bzw. KMgCl_3 . Diesem Symbol entspricht eine Substanz mit dem Namen Carnallit. Sie bildet weiße Kristalle und ist ein häufig vorkommendes Mineral in den Salzlagern der Erde.

Allgemein ist es genügend, die Ladungen der positiven Ionen, die mit den Anionen am Bau der dichtesten Packung beteiligt sind, zusammen mit positiven Ionen in den Lücken der Packung zu kompensieren. Ersetzen wir im Perowskit die am Bau der dichtesten Kugelpackung beteiligten Ca^{2+} -Ionen durch die einfach positiv geladenen Na^+ -Ionen, dann fehlt im Gitterausschnitt jeweils eine positive Ladung. Diese ist zusätzlich zu erhalten, wenn wir das vierfach positive Ti^{4+} -Ion durch ein fünffach positiv geladenes Ion ersetzen, etwa durch ein Niob-Ion Nb^{5+} . Die Bauweise bleibt dabei völlig erhalten, $(\text{Na}^{1+})_1(\text{Nb}^{5+})_1(\text{O}^{2-})_3$ bzw. NaNbO_3 muss dann das Summensymbol lauten.

Wir können aber auch im Perowskit die Teilchen in den Oktaederlücken paarweise

austauschen, wie wir das beim Spinell bereits kennen gelernt haben. Bauen wir eine Perowskitstruktur, in der Ba^{2+} -Ionen und O^{2-} -Ionen am Bau der dichtesten Kugelpackung beteiligt sind. Die Oktaederlücken sollen mit Ti^{4+} -Ionen besetzt sein. Es ist nun möglich die Ti^{4+} -Ionen abwechselnd mit Calcium-Ionen Ca^{2+} und U^{6+} -Ionen zu ersetzen. Die Ladungen beider Ionensorten gleichen sich zu $4+$ aus.

Bei der Herleitung des Summensymbols müssen wir aber zwei Gitterausschnitte berücksichtigen: in einem besetzten U^{6+} -Ion die Oktaederlücke, im anderen ein Ca^{2+} -Ion. Wir erhalten $(\text{Ba}^{2+})_1(\text{Ca}^{2+})_1(\text{U}^{6+})_1(\text{O}^{2-})_6$ bzw. BaCaUO_6 . Es liegt auf der Hand, dass das letztgenannte einfache Summensymbol ohne Zusatzinformation nicht mehr zu deuten ist. Selbst wenn bekannt ist, dass hinter diesem Summensymbol eine Perowskit-Struktur steckt, ist noch nicht klar, welche Teilchen die dichteste Kugelpackung bauen und welche sich in den Lücken befinden.

7.5.3. Mischkristallbildung bei Ionengittern

Wir haben die Mischkristallbildung bei Metallgittern bereits kennen gelernt (vgl. Band 2). Alle dort erläuterten Überlegungen und Beschreibungsweisen können für Ionengitter direkt übernommen werden - wir müssen jedoch zusätzlich einen Ausgleich der Anziehungs- und Abstoßungskräfte der Ionen im Ionengitter berücksichtigen.

Nachdem zur Verknüpfung von Ionen grundsätzlich mindestens zwei Ionenarten verwendet werden müssen und die kleinere Ionensorte häufig in Lücken eingebaut bzw. eingelagert wird, spielt bei der Mischkristallbildung weniger die Einlagerung von Ionen, sondern eher die Substitution der Ionen in einem bestehenden Ionengitter die wichtigste Rolle.

Ob wir nun Anionen oder Kationen austauschen: die Größe der Ionen spielt eine entscheidende Rolle, die Abweichungen der Ionenradien dürfen im allgemeinen 6 - 10 % nicht überschreiten. Außerdem müssen wir für den Ausgleich der Ladungen sorgen: das ist am einfachsten durch Wahl gleicher Ionenladung des auszutauschenden Teilchens möglich. Weiterhin eröffnen sich aber auch viele neue Möglichkeiten des Teilchenaustausches durch geschicktes Kombinieren von Ionen unterschiedlicher Ladung oder durch Auslassen beim Besetzen von Gitterplätzen. Einige aus der Vielfalt herausgegriffene Beispiele sollen diese Möglichkeiten verdeutlichen.

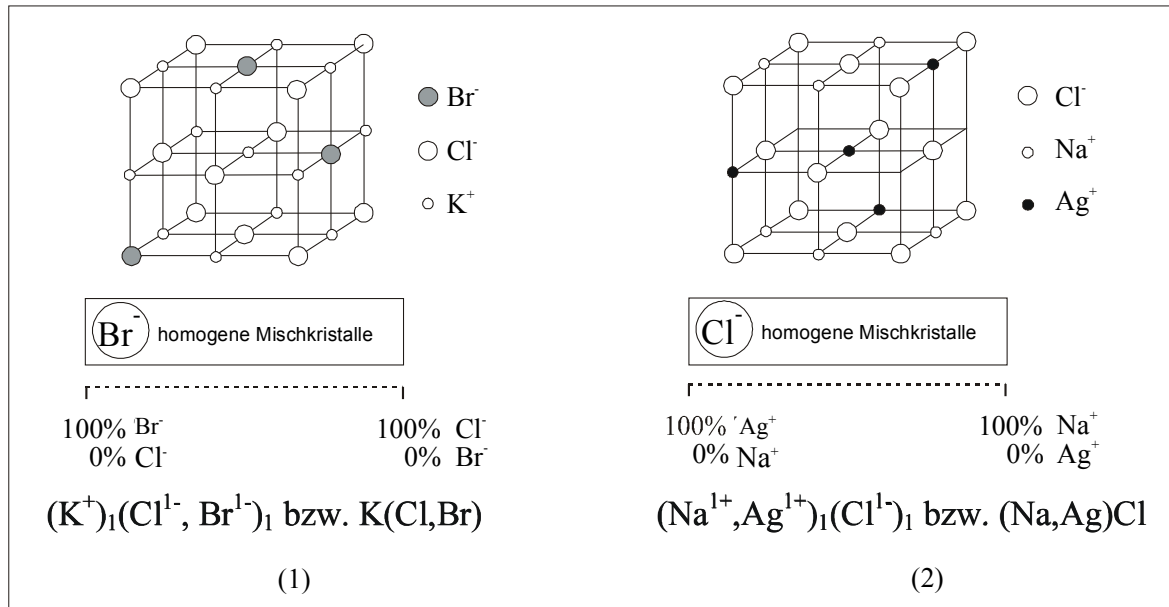


Abb. 7.25: Modellvorstellungen zur lückenlosen Substitutionsmischkristall-Bildung

Austausch des Anions. Kalium-Ionen K^{1+} und Chlorid-Ionen Cl^{1-} lassen sich ebenso wie Kalium-Ionen K^{1+} und Bromid-Ionen Br^{1-} in der Struktur des Kochsalzgitters zusammensetzen. Nehmen wir an, wir besitzen bereits einen Kristall der Zusammensetzung $(K^{1+})_{1}(Cl^{1-})_{1}$, er wird Kaliumchlorid oder Sylvin benannt. Durch Herausnahme eines Chlorid-Ions und Ersatz durch ein Bromid-Ion beginnt die Mischkristallbildung. Dieser Austausch kann so lange durchgeführt werden, bis alle Chlorid-Ionen durch Bromid-Ionen ersetzt sind: ein Kristall der Zusammensetzung $(K^{1+})_{1}(Br^{1-})_{1}$ bzw. KBr entsteht, der Name ist Kaliumbromid.

Diese Mischkristallbildung ist wie bei Legierungskristallen von Metallen anhand eines Konzentrationsbandes darstellbar. Prozentangaben beziehen sich in unserem Fall auf Teilchenanzahlen (vgl. (1) in Abb. 7.25). Es muss angegeben werden, dass die Kalium-Ionen ihre Plätze beibehalten. Das Summensymbol für diese Mischkristalle wird als $(K^{1+})_{1}(Cl^{-}, Br^{-})_{1}$ bzw. $K(Cl, Br)$ angegeben.

Im Mineral Carnallit ist häufig ein Teil der Chlorid-Ionen gegen Bromid-Ionen ausgetauscht. Der Kristall wird dann Bromcarnallit genannt und mit dem Summensymbol $(K^{1+})_{1}(Mg^{2+})_{1}(Cl, Br)_{3}$ bzw. $KMg(Cl, Br)_{3}$ bezeichnet. Sowohl Carnallit als auch Bromcarnallit findet man in großen Mengen in den Kalisalzlagern (beispielsweise in Lehrte bei Hannover).

Austausch des Kations. Silber-Ionen Ag^{1+} bilden mit Chlorid-Ionen Cl^{1-} ein Kochsalzgitter wie Natrium-Ionen Na^{1+} und Chlorid-Ionen Cl^{1-} . Natrium-Ionen und Silber-Ionen können sich in diesem Gitter in jedem Zahlenverhältnis vertreten. Durch kontinuierliches Ersetzen der Natrium-Ionen durch Silberionen erhalten wir eine homogene Mischkristallreihe, wobei die Eigenschaften des Kochsalzkristalls mit fortschreitendem Austausch gegen Silber-Ionen völlig fließend in die Eigenschaften des Kristalls der Zusammensetzung $(\text{Ag}^{1+})_1(\text{Cl}^{1-})_1$ bzw. AgCl mit Namen Silberchlorid übergehen. Die Beschreibung anhand des Konzentrationsbandes erfordert den Hinweis, dass die Chlorid-Ionen ihre Plätze beibehalten (vgl. (2) in Abb. 7.25). Das Summensymbol lautet $(\text{Na}^{1+}, \text{Ag}^{1+})_1(\text{Cl}^{1-})_1$ bzw. $(\text{Na}, \text{Ag})\text{Cl}$.

Eisen-Ionen Fe^{3+} fügen sich mit Oxid-Ionen im Korundgitter als Hämatit zusammen, Titan-Ionen Ti^{3+} bilden mit Oxid-Ionen ebenfalls die Korundstruktur. Obwohl das Ti^{3+} -Ion mit einem Ionenradius von 76 pm erheblich größer ist als das Fe^{3+} -Ion mit 64 pm, können sich die beiden Teilchen gegenseitig völlig zu einer homogenen Mischkristallreihe ersetzen: das Symbol lautet $(\text{Fe}^{3+}, \text{Ti}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_3$ bzw. $(\text{Fe}, \text{Ti})_2\text{O}_3$.

Wenn die Hälfte der in der Korundstruktur verfügbaren Oktaederlücken mit Fe^{3+} -Ionen und die andere Hälfte mit Ti^{3+} -Ionen besetzt ist, nennt man diesen Kristall Ilmenit, das Symbol lautet FeTiO_3 . Ilmenit findet sich in der Natur als Mineral und wird zur Titangewinnung bergmännisch abgebaut.

Außer dem Fe^{3+} -Ion ist das Fe^{2+} -Ion ebenfalls häufig anzutreffen und neben dem hier genannten Ti^{3+} -Ion ist uns im Rutil bereits das Ti^{4+} -Ion begegnet. Wie wir später sehen werden, können sich ein Fe^{2+} -Ion und ein Ti^{4+} -Ion in zwei Ionen mit der gemittelten Ionenladung $3+$ umwandeln und umgekehrt ein Fe^{3+} -Ion zusammen mit einem Ti^{3+} -Ion wieder „rückwärts“ in ein Fe^{2+} -Ion und ein Ti^{4+} -Ion. Insofern ist es gar nicht so eindeutig zu entscheiden, ob wir im Ilmenit die Eisen- und die Titan-Ionen nur als dreifach positiv oder die Eisen-Ionen zweifach und die Titan-Ionen als vierfach positiv beschreiben sollen. Die Mischkristallbildung mit Hämatit spricht für Ti^{3+} -Ionen, der weitere Ersatz von Eisen-Ionen durch Ni^{2+} -Ionen für Fe^{2+} -Ionen. Offensichtlich gibt sich ein Zwillingsspaar von Ti^{4+} -Ion und Fe^{2+} -Ion je nach Gegebenheiten wie ein Chamäleon aus! Diese Erscheinung wird uns bei anderen Ionenpaaren ebenfalls immer wieder begegnen.

Kristalle, bei denen dieses "Chamäleonverhalten" von Ionenpaaren gegeben ist, sind meistens sehr intensiv gefärbt. Chrom-Ionen Cr^{3+} können beispielsweise die Aluminium-Ionen Al^{3+} im

Korund ersetzen. Die Kombination von Cr^{3+} -Ionen und Oxid-Ionen allein in der Korundstruktur ergibt als Substanz dunkelgrüne Kristalle, das Symbol lautet $(\text{Cr}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_3$ bzw. Cr_{203} . Insofern erhält auch ein Korund, bei dem ein größerer Anteil an Aluminium-Ionen durch Chrom-Ionen ersetzt ist, eine grüne Farbe.

Ersetzt man aber nur etwa jedes tausendste bis zweitausendste Al^{3+} -Ion durch ein Cr^{3+} -Ion, dann erhält der Korundkristall eine schöne rote Färbung und wird Rubin genannt. Ersetzt man im Korund genauso vereinzelt wie im Rubin Al^{3+} -Ionen durch Fe^{2+} -, Ti^{4+} - und Fe^{3+} Ionen, dann wird der Kristall je nach Anzahl der substituierten Ionen bis zu tiefblau gefärbt, er besitzt den Namen Saphir. Sowohl Rubin als auch Saphir sind als Halbedelsteine sehr geschätzt.

Substitutionsmischkristalle mit begrenztem Konzentrationsbereich. Sowohl Na^+ -Ionen als auch Rubidium-Ionen Rb^+ bilden mit Iodid-Ionen I^- ein Kochsalzgitter. Die Natrium-Ionen besitzen einen Ionenradius von 98 pm, die Rubidium-Ionen einen solchen von 149 pm: Rubidium-Ionen sind dementsprechend um ein Drittel größer als Natrium-Ionen. Wenn wir nun beginnen, im $(\text{Na}^{1+})_1(\text{I}^{1-})_1$ bzw. im NaI-Gitter die Natrium-Ionen durch Rubidium-Ionen zu ersetzen, so ist das bis zu 10 Teilchenprozent möglich. Die gesamte Gitterbauweise wird aber durch die hinzukommenden Rubidium-Ionen mehr und mehr verspannt und verzogen, sodass ab etwa 10% der ausgetauschten Teilchen das Gitter nicht mehr zusammenhält.

Den gleichen Sachverhalt finden wir, wenn in einem Rubidiumiodid-Kristall $(\text{Rb}^{1+})_1(\text{I}^{1-})_1$ bzw. RbI die Rb^{1+} -Ionen durch Na^{1+} -Ionen ersetzt werden. Die Natrium-Ionen sind soviel zu klein, dass nach anfänglichem Austausch von bis zu 20% der Rubidium-Ionen die Stabilität der Gitterbauweise nicht mehr gewährleistet ist. Die beiden Mischkristalle sind durch eine Mischungslücke im Konzentrationsbereich getrennt, die Darstellung anhand des Konzentrationsbandes ist völlig der Beschreibungsweise der Metallgitter analog (vgl. (Abb. 7.26). Als Symbol für diese Mischkristallreihe wird $(\text{Na}^{1+}, \text{Rb}^{1+})_1(\text{I}^{1-})_1$ bzw. $(\text{Na}, \text{Rb})\text{I}$ verwendet.

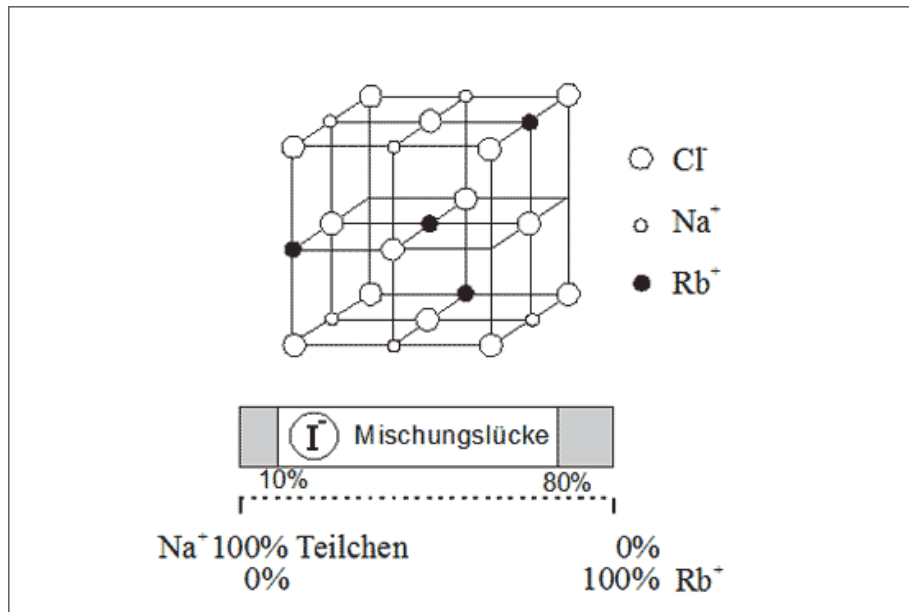


Abb. 7.26: Modellvorstellungen zu Mischungslücken bei Substitutionsmischkristallen

Leerstellen infolge der Substitution. Zur Beschreibung des Zinkblende-Gitters ZnS kann man vom Lithiumoxid-Gitter Li₂O ausgehen: nehmen wie aus den voll besetzten Tetraederlücken der kubisch dichtesten Packung von Oxid-Ionen die Li⁺-Ionen heraus und setzen zweifach positiv geladene Zn²⁺-Ionen dafür hinein, so darf die Anzahl der Zink-Ionen nur die Hälfte der Anzahl der Lithium-Ionen betragen. Insofern erhalten wir zu jeder neu besetzten Tetraederlücke gleichzeitig einen leeren Lückenplatz. Werden schließlich die Oxid-Ionen durch Sulfid-Ionen S²⁻ ersetzt, so ist das Zinkblende-Gitter fertig. Wir können versuchen, die leeren Lücken zur Information in das Summensymbol mit aufzunehmen: im Zinksulfid gibt es genauso viele leere Tetraederlücken wie Zink-Ionen (vgl. Abb. 7.7). Verwenden wir für eine leere Tetraederlücke ein Dreieck, dann erhalten wir ein Summensymbol (Zn²⁺)₁(Δ)₁(S²⁻)₁ bzw. ZnΔS.

Zur Beschreibung des Gitters von Cadmiumchlorid kann man vom Kochsalz-Gitter ausgehen: entfernt man zwei Na⁺-Ionen aus jeweils zwei Oktaederlücken und besetzt eine der Lücken neu mit einem Cd²⁺-Ion, so bleibt je Cadmium-Ion eine Oktaederlücke unbesetzt, wir erhalten je Cadmium-Ion eine Leerstelle. Versuchen wir auch diese leeren Oktaederlücken mit in das Symbol mit aufzunehmen und wählen wir als Zeichen für eine Oktaederlücke ein Quadrat □, so lautet das neue Symbol für das Cadmiumchlorid-Gitter (Cd²⁺)₁(□)₁(Cl⁻)₂ bzw. Cd□Cl₂.

Genauso können wir die Information für das Spinell-Gitter MgAl₂O₄ erweitern. Wir nehmen

die pro Elementarzelle jeweils sieben leeren Tetraederlücken und die jeweils zwei leeren Oktaederlücken mit in das Symbol auf und erhalten $(\text{Mg}^{2+})_1(\Delta)_7(\text{Al}^{3+})_2(\square)_2(\text{O}^{2-})_4$ bzw. $\text{Mg}\Delta_7\text{Al}_2\square_2\text{O}_4$.

Entscheidend bei solch einer Information über die Lücken in Ionengittern ist aber immer die Angabe des Bezugsgitters, auf das die leeren Lücken bezogen sein sollen. Ohne eigens noch einmal darauf hinzuweisen, war dies bei unseren Beispielen immer die kubisch dichteste Packung von Ionen. Legen wir die Spinell-Struktur mit den entsprechenden Oktaeder- und Tetraederlücken zugrunde, so beziehen sich „verfügbare Lücken“ natürlich auf diese Lücken in dieser Struktur.

Die Fragestellung ist bereits bei der Bauweise von Fe^{3+} -Ionen mit Oxid-Ionen in der Spinellstruktur aufgetreten: eigentlich sind ausschließlich dreifach positiv geladene Ionen nicht für die Spinellstruktur vorgesehen. Wenn man aber die Spinell-Struktur erzwingt, dann muss ein Sechstel der verfügbaren Oktaederlücken unbesetzt bleiben - verfügbar bedeutet hier also auf die Spinellstruktur bezogen. Verwenden wir wieder für eine Oktaederlücke das Quadratzeichen \square , so können wir ein Symbol $(\text{Fe}^{3+})_3(\text{Fe}^{3+})_5(\square)_1(\text{O}^{2-})_{12}$ formulieren. Wenn wir es anhand des verkürzten Symbols angeben, dann erhalten wir $(\text{Fe}^{3+})_1(\text{Fe}^{3+})_{1,66}(\square)_{0,33}(\text{O}^{2-})_4$ bzw. $\text{Fe}_{2,66}\square_{0,33}\text{O}_4$.

Als weiteres Beispiel sei die Kombination von Fe^{2+} -Ionen und Oxid-Ionen erwähnt. Beide Ionensorten setzen sich in der Art des NaCl-Gitters zusammen: die Oxid-Ionen bilden eine kubisch dichteste Packung und die Eisen-Ionen besetzen die Oktaederlücken. Zum Bau des Gitters wird demnach die gleiche Anzahl von Fe^{2+} -Ionen benötigt wie Oxid-Ionen, das Symbol lautet $(\text{Fe}^{2+})_1(\text{O}^{2-})_1$ bzw. FeO .

In der Praxis werden die Oktaederlücken aber immer auch von Fe^{3+} -Ionen besetzt: ab und zu werden also nur zwei Lücken von Fe^{3+} -Ionen besetzt anstatt drei Lücken von Fe^{2+} -Ionen. Die jeweils dritte Lücke bleibt dann leer. Machen wir uns diesen Sachverhalt an einem Beispiel mit einer größeren Anzahl von Ionen deutlich.

Gehen wir von 100 Oxid-Ionen aus, die bekannterweise 100 Oktaederlücken bilden. Nehmen wir an, 70 Lücken sind mit Fe^{2+} -Ionen besetzt: es resultiert eine positive Gegenladung von +140 zu den 200 negativen Ladungen der Oxid-Ionen. Es fehlen zum Ausgleich noch 60 positive

Ladungen, die wir durch 20 Fe^{3+} -Ionen bereitstellen können anstelle von 30 Fe^{2+} -Ionen. Dann bleiben allerdings 10 Oktaederlücken leer. Stellen wir die Überlegung zusammen:

Anzahl der Ionen	Gesamtladung
100 O^{2-} -Ionen	-200
70 Fe^{2+} -Ionen	+140
20 Fe^{3+} -Ionen	+60
10 # Leerstellen	0
Summe	0

Als Summensymbol bietet sich demnach an: $(\text{Fe}^{2+})_{70}(\text{Fe}^{3+})_{20}(\square)_{10}(\text{O}^{2-})_{100}$. Durch ständige Vereinfachung des Symbols erhalten wir $(\text{Fe}^{2+})_{0,7}(\text{Fe}^{3+})_{0,2}(\square)_{0,1}(\text{O}^{2-})_1$ bzw. $\text{Fe}_{0,7}\text{Fe}_{0,2}\square_{0,1}\text{O}_1$ bzw. $\text{Fe}_{0,9}\text{O}$. Das letztgenannte Symbol $\text{Fe}_{0,9}\text{O}$ ist nicht mehr informativ ohne entsprechendes Hintergrundwissen über den Gitteraufbau, erleichtert aber die Information der Kenner untereinander.

Wir hätten das Summensymbol auch $\text{Fe}_{1,00}\text{O}_{1,11}$ angeben können, da das Ionenverhältnis 0,9:1,0 erhalten ist. Wenn aber eine Bausteinsorte alle Gitterplätze einnimmt und die andere Bausteinsorte Lücken lässt, wird die lückenlos bauende Sorte gerne als Bezug genommen. $\text{Fe}_{1,00}\text{O}_{1,11}$ würde für den geübten Symbolleser ein exaktes Eisen-Ionengitter mit einem Zuviel an Oxid-Ionen signalisieren, $\text{Fe}_{0,9}\text{O}_{1,0}$ dagegen ein intaktes Gitter von Oxid-Ionen mit einem Zuwenig an besetzten Plätzen mit Eisen-Ionen. Da letzteres zutrifft, ist das Summensymbol $\text{Fe}_{0,9}\text{O}_{1,0}$ bzw. $\text{Fe}_{0,9}\text{O}$ üblich.

Die am $\text{Fe}_{0,9}\text{O}$ -Gitter beschriebene Erscheinung, dass Gitterplätze in einer Struktur nicht vollständig besetzt sind, ist bei vielen Ionenkristallen anzutreffen. Auch das entgegengesetzte Phänomen, dass eine Bausteinsorte ihr Teilgitter durch Inanspruchnahme von vorhandenen Lücken überbesetzt, spielt etwa für die elektrischen Eigenschaften der Kristalle, unter anderem für die sogenannten Halbleitereigenschaften, eine ganz bedeutende Rolle.

7.6. Übersicht über die Typen von Ionengittern

Wir haben bislang etwa 20 verschiedene Typen von Ionengittern kennen gelernt. Entscheidend ist nun, dass viele andere Ionenkombinationen, die wir nicht ausdrücklich erläutert haben, in den beschriebenen Gitteranordnungen kristallisieren. Beispielsweise können Lithium-Ionen Li^{1+} zusammen mit Aluminium-Ionen Al^{3+} und Oxid-Ionen O^{2-} die Gitterplätze einnehmen, wie es die Ionen im Kochsalz-Gitter tun: die Oxid-Ionen nehmen die Plätze der Chlorid-Ionen, die

Lithium- und Aluminium-Ionen abwechselnd die Plätze der Natrium-Ionen. Das Symbol lautet dann $(\text{Li}^{1+})_1(\text{Al}^{3+})_1(\text{O}^{2-})_2$ bzw. LiAlO_2 . Die Orientierung der Gitterbauweise erfolgt, wenn möglich, an einer bekannten Gitterstruktur, hier am Natriumchloridgitter. Diese "Orientierungsgitter" werden als Gittertypen bezeichnet - in der Fachliteratur der Kristallographen sind sie sogar nummeriert.

Wir haben die verschiedenen Ionengitter anhand von bestimmten Ionensorten vorgestellt, an denen entsprechende Gitter historisch das erste Mal vermessen worden sind. Diese sind dann auch die bekannten Gittertypen geworden. Man sagt eben nicht, NaCl hat eine Gitteranordnung wie LiAlO_2 , sondern das Gitter von LiAlO_2 ist im NaCl-Typ gebaut. Insofern übernehmen fast alle bisher vorgestellten Gitterkonstruktionen die Funktion bekannter Gittertypen. In Nachschlagewerken sind viele Substanzen nach solchen Gittertypen geordnet. Nachfolgende Tabelle führt für vier Gittertypen beispielhaft einige Ionengitter in der Art solcher Lexika auf.

Ionengittertyp			
Natriumchlorid	Zinkblende	Spinell	Perowskit
NaCl	ZnS	MgAl₂O₄	CaTiO₃
AgCl	AgI	MoAg ₂ O ₄	AlBiO ₃
BaO	AlS	CoAl ₂ O ₄	BaSnO ₃
CaO	AlP	NiAl ₂ O ₄	CsHgCl ₃
CoO	CdSe	ZnAl ₂ O ₄	KIO ₃
CsF	CdS	CuCo ₂ O ₄	KNiF ₃
FeO	CuBr	HgCr ₂ S ₄	PbTiO ₃
KBr	CuI	ZnCr ₂ S ₄	SrSnO ₃
MgO	HgS	MnFe ₂ O ₄	LaCrO ₃
MgS		FeIn ₂ S ₄	
NaF			
NaH			
NiO			

Tab. 7.3 Vier bekannte Ionengitter-Strukturen und Beispiele für abgeleitete Gitter

	Würfellücke	Oktaederlücke	Tetraederlücke
Zahlenverhältnis der Ionen 1 : 1	Cäsiumchlorid CsCl	Natriumchlorid NaCl	Zinksulfid ZnS
Koordination	8 : 8	6 : 6	4 : 4
Zahlenverhältnis der Ionen 1 : 2	Flußspat CaF ₂	Rutil TiO ₂	Cristobalit SiO ₂
Koordination	8 : 4	6 : 3	4 : 2

Tab. 7.4 Typen von Ionengittern in Abhängigkeit von Ladungszahl und Radienverhältnis

Eine andere Übersicht über die einfachsten Gittertypen erhält man, wenn man vom Ladungsverhältnis der Ionen und dem Radienverhältnis der Ionen ausgeht und dieses Verhältnis den entsprechenden Polyedern Würfel, Oktaeder und Tetraeder zuordnet (vgl. Abb. 7.1 und Tab. 7.1). Die Abhängigkeit von den Ionenzahlenverhältnissen 1 : 1 und 1 : 2 und die Zuordnung zu Würfel-, Oktaeder- und Tetraederlücke ergibt sechs Gittertypen gemäß abgebildetem Schema (vgl. Tab. 7.4).

Die weiteren uns hier interessierenden Gittertypen kann man anhand der dichtesten Kugelpackungen systematisch überblicken: als Kennzeichen dienen Art gefüllter Lücken und Füllungsgrad (vgl. Tab. 7.5).

	kubisch-dichteste Packung von Ionen		hexagonal-dichteste Packung von Ionen		
	Füllungsgrad		Füllungsgrad		
	Oktaeder	Tetraeder	Oktaeder	Tetraeder	
NaCl	1	0	NiAs	1	0
CdCl ₂	1/2	0	CdI ₂	1/2	0
CrCl ₃	1/3	0	BiI ₃	1/3	0
Li ₂ O	0	1			
ZnS	0	1/2	ZnS	0	1/2
MgAl ₂ O ₄	1/2	1/8	SiMg ₂ O ₄	1/2	1/8
WO ₄	1/4	0	Al ₂ O ₃	2/3	0
CaTiO ₃	1/4	0			

Tab. 7.5 Typen von Ionengittern in Abhängigkeit von Lückenfüllung und Füllungsgrad

Liebe Leser, mit der Verknüpfung einfacher Ionen zu Ionengittern im vor-liegenden Band 4 haben Sie exemplarisch den Aufbau vieler Salzkristalle kennen gelernt Nach der Verknüpfung von Metall-Atomen (Band 2) und von Nichtmetall-Atomen (Band 3) kennen Sie damit die wichtigsten Strukturen, die von Atomen und Ionen als einfachen Gitterbausteinen der Materie ausgehen.

Im Band 5 sollen Ionenkristalle mit zusammengesetzten Gitterbausteinen vorgestellt werden: etwa Sulfate, Carbonate, Nitrate oder Silikate. Es wird dabei möglichst auf Grundstrukturen und Kugelpackungen zurückgegriffen, wie sie in den vorliegenden Bänden erarbeitet worden sind. In jedem Fall soll die Beschreibung der Strukturen wieder so erfolgen, dass Sie entsprechende Modelle nachbauen und damit die Strukturen verstehen können – insofern also auch in die Welt dieser Substanzen *quereinsteigen* können.