

**R.C. Evans**

# **Einführung in die Kristallchemie**

**übersetzt und bearbeitet von  
J. Pickardt und E. Riedel**



**1976**

**Walter de Gruyter · Berlin · New York**

# Inhalt

Vorwort zur deutschsprachigen Ausgabe . . . . .	V
Vorwort . . . . .	VII

## Teil I Allgemeine Grundlagen des Kristallbaus

1. Einführung . . . . .	3
1.1 Geschichte . . . . .	3
1.2 Das 20. Jahrhundert . . . . .	5
1.2.1 Neueste Ergebnisse . . . . .	6
2. Bindungskräfte zwischen Atomen und Atombau . . . . .	8
2.1 Einführung . . . . .	8
2.1.1 Bindungskräfte . . . . .	9
2.2 Das Atommodell von Rutherford und Bohr . . . . .	10
2.2.1 Aufbau der Elemente . . . . .	11
2.3 Anwendung der Wellenmechanik . . . . .	13
2.3.1 Quantenzahlen . . . . .	13
2.3.1.1 Haupt- und Nebenquantenzahlen . . . . .	13
2.3.1.2 Magnetische Quantenzahl . . . . .	14
2.3.1.3 Spin-Quantenzahl . . . . .	14
2.3.2 Die Form der Orbitale . . . . .	16
2.3.3 Die Energieniveaus der Orbitale . . . . .	17
2.4 Elektronenkonfiguration der Elemente . . . . .	18
2.5 Die Einteilung der Elemente . . . . .	24
3. Die Ionenbindung und einige ionische Strukturen . . . . .	29
3.1 Einführung . . . . .	29
3.1.1 Die Bildung von Ionen . . . . .	29
3.1.2 Die Ionenbindung . . . . .	30
3.2 Einige einfache ionische Strukturen . . . . .	30
3.2.1 Die Natriumchlorid-Struktur . . . . .	30
3.2.2 Die Cäsiumchlorid-Struktur . . . . .	32
3.2.3 Die Zinkblende-Struktur . . . . .	32
3.3 Ionenradien . . . . .	33
3.3.1 Ionenabstände in Alkalimetallhalogeniden . . . . .	33
3.3.2 Ionenradien in Kristallen . . . . .	34
3.4 Die geometrische Grundlage der Morphotropie . . . . .	38
3.4.1 Der Einfluß des Radienverhältnisses . . . . .	38
3.4.2 Änderung der Ionenradien . . . . .	41
3.4.2.1 Änderung mit der Koordinationszahl . . . . .	41
3.4.2.2 Änderung mit dem Radienverhältnis . . . . .	42
3.5 Gittertheorie von Ionenkristallen . . . . .	42
3.5.1 Gitterenergie . . . . .	42
3.5.1.1 Einfluß der Abstoßungskräfte . . . . .	43
3.5.1.2 Einfluß der van der Waals-Kräfte . . . . .	45
3.5.2 Der Born-Haber Kreisprozeß . . . . .	46
3.5.3 Anwendung der Gittertheorie auf andere Eigenschaften . . . . .	47
3.5.4 Die strukturelle Bedeutung der Gittertheorie . . . . .	48
3.5.4.1 Die Stabilität ionischer Strukturen . . . . .	48

3.5.4.2 Die Stabilität hypothetischer Verbindungen . . . . .	49
3.5.4.3 Löslichkeit . . . . .	50
<b>4. Die kovalente Bindung (Atombindung) und einige kovalente Strukturen</b> . . . . .	51
<b>4.1 Einführung</b> . . . . .	51
4.1.1 Ältere Theorie der kovalenten Bindung . . . . .	51
4.1.2 Neuere Theorie . . . . .	52
<b>4.2 Die Valenzbindungstheorie (VB-Theorie)</b> . . . . .	52
4.2.1 Die Bindung bei Elementen der ersten beiden Perioden . . . . .	53
4.2.1.1 Hybridisierung . . . . .	54
4.2.2 Die Bindung bei Elementen der höheren Perioden . . . . .	55
4.3 Einige einfache kovalente Strukturen . . . . .	57
4.3.1 Die Diamant-Struktur . . . . .	57
4.3.2 Die Zinkblende- und die Wurtzit-Struktur . . . . .	58
4.4 Resonanz . . . . .	59
4.4.1 Ionisch-kovalente Resonanz . . . . .	61
4.4.2 Ionencharakter, Elektronegativität . . . . .	62
<b>4.5 Kovalente Bindungslängen</b> . . . . .	65
4.5.1 Kovalente Radien . . . . .	65
<b>4.6 Die Molekülorbitaltheorie (MO-Theorie)</b> . . . . .	69
4.6.1 Vergleich mit der VB-Theorie . . . . .	71
<b>5. Die metallische Bindung und die Strukturen einiger metallischer Elemente</b> . . . . .	72
<b>5.1 Einführung</b> . . . . .	72
5.1.1 Die Theorie der metallischen Bindung von Drude-Lorentz . . . . .	72
<b>5.2 Einige einfache Metallstrukturen</b> . . . . .	73
5.2.1 Dichtgepackte Strukturen . . . . .	73
5.2.2 Die kubisch innenzentrierte Struktur . . . . .	76
5.2.3 Die Strukturen metallischer Elemente . . . . .	77
<b>5.3 Die Atomradien der Metalle</b> . . . . .	78
<b>5.4 Die Sommerfeldsche Theorie des freien Elektrons</b> . . . . .	81
5.4.1 Erlaubte Energiezustände . . . . .	82
5.4.2 Die Beziehung N(E)/E . . . . .	84
<b>5.5 Die Blochsche Theorie</b> . . . . .	85
5.5.1 Der Einfluß des Kristallfeldes . . . . .	85
5.5.2 Brillouin-Zonen . . . . .	86
5.5.3 Die Fermi-Oberfläche . . . . .	92
5.5.4 Beziehung zur Molekülorbitaltheorie . . . . .	92
5.5.4.1 Leiter, Halbleiter und Isolatoren . . . . .	94
<b>5.6 Die Valenzbindungstheorie von Metallen</b> . . . . .	95
5.6.1 Die Verteilung metallischer Elemente im Periodensystem . . . . .	96
5.6.1.1 Kurze Perioden . . . . .	96
5.6.1.2 Lange Perioden . . . . .	97
<b>6. Die van der Waals-Bindung</b> . . . . .	99
<b>6.1 Einführung</b> . . . . .	99
<b>6.2 Van der Waals-Radien</b> . . . . .	100
<b>6.3. Theorie der van der Waals-Bindung</b> . . . . .	100
6.3.1 Van der Waals-Gitterenergie . . . . .	100
6.3.1.1 Vergleich mit dem Experiment . . . . .	102
<b>6.4 Die Einteilung der Kristallstrukturen</b> . . . . .	102

**Teil II Systematische Kristallchemie**

7. Die Elemente . . . . .	107
7.1 Einführung . . . . .	107
7.2 Die Strukturen der Hauptgruppenelemente . . . . .	107
7.2.1 Die Edelgase . . . . .	107
7.2.2 Die Elemente der 7. Hauptgruppe (Halogene) . . . . .	108
7.2.3 Die Elemente der 6. Hauptgruppe (Chalkogene) . . . . .	108
7.2.3.1 Sauerstoff und Schwefel . . . . .	109
7.2.3.2 Selen und Tellur . . . . .	109
7.2.4 Die Elemente der 5. Hauptgruppe . . . . .	111
7.2.4.1 Stickstoff und Phosphor . . . . .	111
7.2.4.2 Arsen, Antimon und Wismut . . . . .	111
7.2.5 Die Elemente der 4. Hauptgruppe . . . . .	113
7.2.5.1 Kohlenstoff (Diamant und Graphit) . . . . .	113
7.2.5.2 Silicium und Germanium . . . . .	115
7.2.5.3 Zinn . . . . .	115
7.2.5.4 Blei . . . . .	115
7.2.6 Die Elemente der 3. Hauptgruppe . . . . .	116
7.2.7 Die Elemente der 2. und 1. Hauptgruppe . . . . .	116
7.3 Die Strukturen der Übergangsmetalle und der Elemente der Lanthan- und Actinium-Reihe . . . . .	117
7.3.1 Die Übergangselemente . . . . .	117
7.3.1.1 Zink, Cadmium und Quecksilber . . . . .	117
7.3.1.2 Mangan . . . . .	118
7.3.1.3 Kobalt . . . . .	119
7.3.2 Die Lanthanoide und Actinoide . . . . .	120
8. Die Strukturen einiger einfacher Verbindungen . . . . .	121
8.1 Einführung . . . . .	121
8.2 AX-Strukturen . . . . .	121
8.2.1 Halogenide . . . . .	121
8.2.1.1 Alkalimetallhalogenide . . . . .	121
8.2.1.2 Silber- und Kupferhalogenide . . . . .	122
8.2.1.3 Ammoniumhalogenide . . . . .	123
8.2.2 Hydride und Hydroxide . . . . .	123
8.2.3 Oxide und Sulfide . . . . .	123
8.2.3.1 Die Nickelarsenid-Struktur . . . . .	126
8.2.4 Nitride . . . . .	127
8.2.4.1 Bornitrid . . . . .	127
8.2.5 Carbide und Silicide . . . . .	128
8.2.5.1 Siliciumcarbid . . . . .	128
8.3 AX <sub>2</sub> -Strukturen . . . . .	129
8.3.1 Halogenide . . . . .	129
8.3.2 Ionogene Halogenide . . . . .	129
8.3.2.1 Die Fluorit-Struktur . . . . .	131
8.3.2.2 Die Rutil-Struktur . . . . .	131
8.3.2.3 Die β-Cristobalit-Struktur . . . . .	132
8.3.3 Halogenide mit Molekülstruktur . . . . .	134
8.3.3.1 Die Cadmiumchlorid- und die Cadmiumjodid-Struktur . . . . .	134
8.3.3.2 Die Quecksilberjodid-Struktur . . . . .	135

8.3.3.3 Die Palladiumchlorid-Struktur und verwandte Strukturen . . . . .	136
8.3.3.4 Die Quecksilber(II)-chlorid-Struktur . . . . .	137
8.3.4 Hydride und Hydroxide . . . . .	137
8.3.5 Oxide und Sulfide . . . . .	138
8.3.6 Oxidstrukturen . . . . .	138
8.3.6.1 Die Siliciumdioxid-Strukturen . . . . .	139
8.3.6.2 Strukturen von Peroxiden und Superoxiden . . . . .	140
8.3.6.3 Kohlendioxid . . . . .	141
8.3.7 Sulfidstrukturen . . . . .	142
8.3.7.1 Die Molybdänsulfid-Struktur . . . . .	142
8.3.7.2 Die Pyrit- und die Markasit-Struktur . . . . .	143
8.3.7.3 Siliciumdisulfid . . . . .	144
8.3.8 Carbide . . . . .	145
8.4 $A_2X$ -Strukturen . . . . .	145
8.4.1 Die Antifluorit-Struktur . . . . .	145
8.4.2 Die Cuprit-Struktur . . . . .	146
8.5 $A_mX_z$ -Strukturen . . . . .	147
8.5.1 Die Aluminiumfluorid-Struktur . . . . .	147
8.5.2 Die Struktur von Korund und Haematit . . . . .	147
8.6 $A_mB_nX_z$ -Strukturen . . . . .	148
8.6.1 $ABX_3$ -Strukturen . . . . .	148
8.6.1.1 Die Perowskit-Struktur . . . . .	148
8.6.1.2 Die Ilmenit-Struktur . . . . .	151
8.6.2 $AB_2X_4$ -Strukturen . . . . .	152
8.6.2.1 Die Spinell-Struktur . . . . .	152
9. Einige Strukturprinzipien . . . . .	156
9.1 Einführung . . . . .	156
9.2 Strukturen als Koordinationspolyeder . . . . .	156
9.2.1 Stärke elektrostatischer Bindungen . . . . .	157
9.2.2 Die Paulingschen Regeln für Ionenkristalle . . . . .	158
9.3 Kristallstruktur und Morphologie . . . . .	161
9.3.1 Polymorphie . . . . .	162
9.3.1.1 Polymorphe Umwandlungen ohne merkliche Änderung der unmittelbaren Koordination . . . . .	163
9.3.1.2 Polymorphe Umwandlungen unter Änderung der unmittelbaren Koordination . . . . .	165
9.3.1.3 Polymorphe Umwandlungen zwischen „Ideal-“ und Defektstrukturen . . . . .	167
9.3.1.4 Polymorphe Umwandlungen unter Änderung der Bindungsart . . . . .	169
9.3.2 Isotypie und Isomorphie . . . . .	170
9.3.2.1 Antiisotypie . . . . .	171
9.3.2.2 Polymere Isotypie . . . . .	172
9.3.2.3 Modellstrukturen . . . . .	173
9.4 Defektstrukturen . . . . .	173
9.4.1 Strukturen mit beweglichen Atomen . . . . .	174
9.4.1.1 Freie Translation . . . . .	175
9.4.1.2 Freie Rotation . . . . .	175

9.4.2 Strukturen mit statistischer Verteilung der Atome . . . . .	176
9.4.2.1 Vollständig besetzte äquivalente Punktlagen . . . . .	176
9.4.2.2 Teilweise besetzte äquivalente Punktlagen . . . . .	177
9.4.3 Mischkristalle . . . . .	177
9.4.4 Die chemische Bedeutung von Defektstrukturen . . . . .	180
9.5 Fehler im Gitterbau . . . . .	181
9.5.1 Mosaik-Struktur . . . . .	181
9.5.2 Versetzungen . . . . .	182
9.5.3 Frenkel- und Schottky-Fehlordnung . . . . .	185
9.5.4 Farbzentren . . . . .	185
9.5.5 Halbleiter . . . . .	186
9.5.5.1 Silicium und Germanium . . . . .	187
10. Strukturen mit Komplexionen I . . . . .	189
10.1 Einführung . . . . .	189
10.2 Die Struktur endlicher Komplexionen . . . . .	190
10.2.1 Zweiatomige Anionen . . . . .	191
10.2.2 Dreiatomige Anionen . . . . .	193
10.2.2.1 Lineare dreiatomige Anionen . . . . .	193
10.2.2.2 Gewinkelte dreiatomige Anionen . . . . .	193
10.2.3 BX <sub>3</sub> -Anionen . . . . .	194
10.2.3.1 Planare BX <sub>3</sub> -Anionen . . . . .	194
10.2.3.2 Die Calcit- und Aragonit-Struktur . . . . .	195
10.2.3.3 Pyramidale BX <sub>3</sub> -Anionen . . . . .	198
10.2.4 BX <sub>4</sub> -Anionen . . . . .	199
10.2.4.1 BX <sub>4</sub> -Anionen mit regulär-tetraedrischer Anordnung . . . . .	199
10.2.4.2 Verzerrt-tetraedrische BX <sub>4</sub> -Anionen . . . . .	200
10.2.4.3 Planare BX <sub>4</sub> -Anionen . . . . .	200
10.2.5 BX <sub>6</sub> -Anionen . . . . .	201
10.2.6 Mehrkernige endliche Anionen . . . . .	203
10.2.6.1 Die Anionen einiger Sauerstoffsäuren des Schwefels . . . . .	203
10.2.6.2 Die Ionen der Polysäuren . . . . .	204
10.2.7 Komplexe Kationen . . . . .	206
10.3 Freie Rotation von Komplexgruppen . . . . .	207
11. Strukturen mit Komplexionen II . . . . .	208
11.1 Einführung . . . . .	208
11.2 Borate . . . . .	208
11.3 Silicate . . . . .	210
11.3.1 Allgemeine Merkmale von Silicatstrukturen . . . . .	211
11.3.2 Einteilung der Silicate . . . . .	212
11.3.3 Inselartige SiO <sub>4</sub> -Gruppen (Nesosilicate) . . . . .	213
11.3.3.1 Olivin . . . . .	213
11.3.3.2 Chondroitit . . . . .	214
11.3.3.3 Phenakit und Willemit . . . . .	215
11.3.3.4 Granate . . . . .	215
11.3.3.5 Inselsilicate mit tetraederfremden Anionen . . . . .	216
11.3.4 Strukturen mit Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -Gruppen (Sorosilicate) . . . . .	216
11.3.4.1 Thortveitit und die Melilith-Reihe . . . . .	216
11.3.4.2 Hemimorphit und Vesuvian . . . . .	217

11.3.5 Ringstrukturen (Cyclosilicate) . . . . .	217
11.3.5.1 Beryll und Cordierit . . . . .	217
11.3.6 Kettenstrukturen (Inosilicate) . . . . .	220
11.3.6.1 Die Pyroxene . . . . .	220
11.3.6.2 Die Amphibole . . . . .	221
11.3.6.3 Die Kristallchemie der Pyroxene und Amphibole . . . . .	221
11.3.7 Schichtstrukturen (Phyllosilicate) . . . . .	221
11.3.7.1 Talk . . . . .	221
11.3.7.2 Die Glimmer . . . . .	223
11.3.7.3 Die Chlorit-Mineralien . . . . .	225
11.3.7.4 Die Tonminerale . . . . .	226
11.3.7.5 Die physikalischen Eigenschaften von Schichtstrukturen . . . . .	227
11.3.8 Raumnetzstrukturen (Tektosilicate) . . . . .	228
11.3.8.1 Die Feldspate . . . . .	228
11.3.8.2 Die Zeolithe . . . . .	229
11.3.8.3 Die Ultramarine . . . . .	231
11.3.9 Die Kristallchemie der Silicate . . . . .	233
11.3.9.1 Der Ersatz von Silicium durch andere Ionen . . . . .	233
11.3.9.2 Modellstrukturen der Silicate . . . . .	234
11.3.9.3 Die chemische Einteilung der Silicate . . . . .	234
11.4 Germanate und Phosphate . . . . .	235
 12. Strukturen einiger wasserstoffhaltiger Verbindungen . . . . .	237
12.1 Einführung . . . . .	237
12.2 Die Wasserstoffbrücke . . . . .	237
12.2.1 Die Wasserstoffbrücke in der Chemie . . . . .	237
12.2.2 Die Wasserstoffbrücke in Kristallstrukturen . . . . .	238
12.2.3 Ammoniumhalogenide . . . . .	239
12.2.4 Eis . . . . .	239
12.2.4.1 Flüssiges Wasser . . . . .	242
12.2.5 Hydroxide . . . . .	245
12.2.5.1 Aluminiumhydroxid . . . . .	245
12.2.5.2 Andere Hydroxide . . . . .	247
12.2.6 Oxidhydroxide . . . . .	248
12.2.7 Sauerstoffsäuren . . . . .	249
12.2.7.1 Borsäure . . . . .	249
12.2.8 Säurewasserstoff enthaltene Salze . . . . .	251
12.2.8.1 Kaliumdihydrogenphosphat . . . . .	251
12.2.8.2 Einige Hydrogencarbonate . . . . .	252
12.3 Hydrate . . . . .	254
12.3.1 Einführung . . . . .	254
12.3.2 Einteilung der Hydrate . . . . .	256
12.3.3 Hydrate mit Koordinationswasser . . . . .	257
12.3.4 Kationen, die von voneinander unabhängigen Polyedern umgeben sind . . . . .	258
12.3.4.1 Berylliumsulfat-tetrahydrat . . . . .	258
12.3.4.2 Einige Hexahydrate . . . . .	259
12.3.4.3 Alaune . . . . .	260
12.3.5 Kationen, die von zusammenhängenden Polyedern umgeben sind . . . . .	260

12.3.5.1 Borax . . . . .	260
12.3.5.2 Andere Hydrate . . . . .	263
12.3.6 Kationen, die nur zum Teil von Wasser umgeben sind . . . . .	264
12.3.6.1 Gips. . . . .	264
12.3.6.2 Kupfer(II)-chlorid-dihydrat . . . . .	265
12.3.6.3 Säurehydrate . . . . .	266
12.3.7 Hydrate, die nur Strukturwasser enthalten . . . . .	267
12.3.7.1 Zeolithe . . . . .	267
12.3.7.2 Clathrathydrate . . . . .	268
12.3.8 Hydrate, die Koordinations- und Strukturwasser enthalten . . . . .	269
12.3.8.1 Nickelsulfat-heptahydrat . . . . .	269
12.3.8.2 Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat . . . . .	272
12.4 Ammine . . . . .	272
 13. Legierungssysteme . . . . .	275
13.1 Einführung . . . . .	275
13.1.1 Die Einteilung von Legierungen. . . . .	276
13.2 Legierungen zweier echter Metalle . . . . .	277
13.2.1 Das System Kupfer-Gold . . . . .	277
13.2.2 Das System Eisen-Aluminium . . . . .	278
13.2.3 Andere Systeme . . . . .	280
13.2.3.1 Laves-Phasen . . . . .	281
13.2.3.2 Die $WAl_{12}$ -Struktur . . . . .	282
13.3 Der Ordnungs-Unordnungs-Übergang . . . . .	283
13.3.1 Theorie der Überstruktur . . . . .	284
13.3.1.1 Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung . . . . .	287
13.3.2 Nahordnung . . . . .	287
13.4 Legierungen eines echten Metalls mit einem Element der B-Untergruppe . . . . .	289
13.4.1 Systeme des Typs $T_2-B_1$ : Elektronenverbindungen . . . . .	290
13.4.1.1 Das System Silber-Cadmium . . . . .	291
13.4.1.2 Andere Systeme . . . . .	293
13.4.1.3 Die Zusammensetzung der Phasen . . . . .	294
13.4.1.4 Die Hume-Rothery-Regel . . . . .	295
13.4.1.5 Theoretische Begründung der Hume-Rothery-Regel . . . . .	296
13.4.2 Systeme des Typs $T_2-B_2$ . . . . .	298
13.4.2.1 Die Nickelarsenid-Struktur und verwandte Strukturen . . . . .	298
13.4.2.2 Die Pyrit-Struktur . . . . .	301
13.4.3 Systeme des Typs $T_1-B_1$ . . . . .	301
13.4.3.1 Die Cäsiumchlorid-Struktur . . . . .	301
13.4.3.2 Die Natriumthallid-Struktur . . . . .	302
13.4.3.3 Die $Mg_{17}Al_{12}$ -Struktur . . . . .	303
13.4.4 Systeme des Typs $T_1-B_2$ . . . . .	303
13.5 Legierungen aus zwei Elementen der B-Untergruppe . . . . .	304
13.6 Die Chemie der metallischen Systeme . . . . .	305
13.7 Einlagerungsstrukturen . . . . .	308
13.7.1 Einteilung . . . . .	309

13.7.2 Die Bindung in Einlagerungsstrukturen . . . . .	311
13.7.3 Die Struktur von Stahl . . . . .	312
Anhang 1 . . . . .	316
Anhang 2 . . . . .	320
Register . . . . .	324