

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 |
| 4. Die kovalente Bindung (Atombindung) und einige kovalente Strukturen | 51 |
| 4.1 Einführung | 51 |
| 4.1.1 Ältere Theorie der kovalenten Bindung | 51 |
| 4.1.2 Neuere Theorie | 52 |
| 4.2 Die Valenzbindungstheorie (VB-Theorie) | 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 |
| 4.5 Kovalente Bindungslängen | 65 |
| 4.5.1 Kovalente Radien | 65 |
| 4.6 Die Molekülorbitaltheorie (MO-Theorie) | 69 |
| 4.6.1 Vergleich mit der VB-Theorie | 71 |
| 5. Die metallische Bindung und die Strukturen einiger metallischer Elemente | 72 |
| 5.1 Einführung | 72 |
| 5.1.1 Die Theorie der metallischen Bindung von Drude-Lorentz | 72 |
| 5.2 Einige einfache Metallstrukturen | 73 |
| 5.2.1 Dichtgepackte Strukturen | 73 |
| 5.2.2 Die kubisch innenzentrierte Struktur | 76 |
| 5.2.3 Die Strukturen metallischer Elemente | 77 |
| 5.3 Die Atomradien der Metalle | 78 |
| 5.4 Die Sommerfeldsche Theorie des freien Elektrons | 81 |
| 5.4.1 Erlaubte Energiezustände | 82 |
| 5.4.2 Die Beziehung $N(E)/E$ | 84 |
| 5.5 Die Blochsche Theorie | 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 |
| 5.6 Die Valenzbindungstheorie von Metallen | 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 |
| 6. Die van der Waals-Bindung | 99 |
| 6.1 Einführung | 99 |
| 6.2 Van der Waals-Radien | 100 |
| 6.3. Theorie der van der Waals-Bindung | 100 |
| 6.3.1 Van der Waals-Gitterenergie | 100 |
| 6.3.1.1 Vergleich mit dem Experiment | 102 |
| 6.4 Die Einteilung der Kristallstrukturen | 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 ₂ -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_2 -Strukturen | 147 |
| 8.5.1 Die Aluminiumfluorid-Struktur | 147 |
| 8.5.2 Die Struktur von Korund und Haematit | 147 |
| 8.6 $A_mB_nX_2$ -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_3 -Anionen | 194 |
| 10.2.3.1 | Planare BX_3 -Anionen | 194 |
| 10.2.3.2 | Die Calcit- und Aragonit-Struktur | 195 |
| 10.2.3.3 | Pyramidale BX_3 -Anionen | 198 |
| 10.2.4 | BX_4 -Anionen | 199 |
| 10.2.4.1 | BX_4 -Anionen mit regulär-tetraedrischer Anordnung | 199 |
| 10.2.4.2 | Verzerrt-tetraedrische BX_4 -Anionen | 200 |
| 10.2.4.3 | Planare BX_4 -Anionen | 200 |
| 10.2.5 | BX_6 -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_4 -Gruppen (Nesosilicate) | 213 |
| 11.3.3.1 | Olivin | 213 |
| 11.3.3.2 | Chondroit | 214 |
| 11.3.3.3 | Phenakit und Willemit | 215 |
| 11.3.3.4 | Granate | 215 |
| 11.3.3.5 | Insel-silicate mit tetraederfremden Anionen | 216 |
| 11.3.4 | Strukturen mit Si_2O_7 -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 Tonmineralien | 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 Nickellarsenid-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 |