

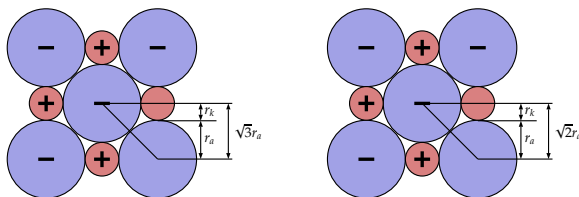
## Radienverhältnis der CsCl- und NaCl-Kristallstruktur

### Zusammenfassung

Das CsCl- und NaCl-Gitter sind typische Ionenkristallstrukturen. Die meisten Ionenkristalle kristallisieren im NaCl-Gittertyp mit Koordinationszahl 6, obwohl das CsCl-Gitter mit einer Koordinationszahl von 8 energetisch bevorzugt ist. Ursache hierfür ist der Radius des Kations, wobei dieses meist viel kleiner als der Radius des Anions ist. Bei einem bestimmten Radienverhältnis berühren sich die Anionen und eine weitere Verkleinerung des Kations ändert dann die Coulombenergie nicht mehr. Dies hat zur Folge, dass die NaCl-Struktur energetisch günstiger wird.

Bei der CsCl-Struktur sind die Kationen auf den Plätzen  $(0,0,0)$ ,  $(0,1,0)$ ,  $(0,0,1)$ , ... und das Anion auf  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  angeordnet. Dadurch ist der Abstand zweier Anionen, die so groß sind, das sie sich berühren, gegeben durch  $\sqrt{3}r_a$  (siehe Abb. a).

Bei der NaCl-Struktur sind die Kationen auf den Plätzen  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ ,  $(0, \frac{1}{2}, 0)$ ,  $(0, \frac{1}{2}, 0)$ , ... und die Anionen auf  $(0, 0, 0)$ ,  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ , ... Dadurch ist der Abstand zweier Anionen, die so groß sind, das sie sich berühren, gegeben durch  $\sqrt{2}r_a$  (siehe Abb. b)



(a) Packung bei CsCl-Struktur

(b) Packung bei NaCl-Struktur

Berühren sich Anion und Kation und wird dann das Kation kleiner, so ist es energetisch günstiger, von der CsCl-Struktur in die NaCl-Struktur zu wechseln. Aus Abb. (a) entnimmt man, dass die CsCl-Struktur günstiger ist, wenn die Bedingung

$$\sqrt{3}r_a \leq r_k + r_a \quad (1)$$

erfüllt ist. Damit gilt für das Verhältnis der Radien

von Anion ( $r_a$ ) und Kation ( $r_k$ ), bis zu der CsCl-Struktur auftritt:

$$\begin{aligned} \sqrt{3}r_a &\leq r_k + r_a \\ \Rightarrow (\sqrt{3} - 1)r_a &\leq r_k \\ \Rightarrow \frac{r_k}{r_a} &\geq (\sqrt{3} - 1) \approx \mathbf{0,732} \quad (2) \end{aligned}$$

Analog kann man aus Abb. (b) entnehmen, dass die NaCl-Struktur günstig ist, wenn die Bedingung

$$\sqrt{2}r_a \leq r_k + r_a \quad (3)$$

erfüllt ist. Damit erhält man für das Radienverhältnis

$$\begin{aligned} \sqrt{2}r_a &\leq r_k + r_a \\ \Rightarrow (\sqrt{2} - 1)r_a &\leq r_k \\ \Rightarrow \frac{r_k}{r_a} &\geq (\sqrt{2} - 1) \approx \mathbf{0,414} \quad (4) \end{aligned}$$

Für Radienverhältnisse  $< 0,414$  muss die Struktur weniger dicht gepackt sein, wodurch sich die Koordinationszahl reduzieren muss. Die Struktur wechselt in die Zinkblendestruktur mit Koordinationszahl 4. Hier gilt für die Radien  $r_a = \sqrt{2}a/4$  und  $r_k = \sqrt{3}a/4 - r_a$  und somit für das Verhältnis

$$\frac{r_k}{r_a} = \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \approx \mathbf{0,225}. \quad (5)$$