Radienverhältnisse und Poylederverknüpfung

29. Oktober 2006

X	Anion, Ligand
A	Kation, Zentralatom
r_X	Radius des Anions
r_A	Radius des Kations

1 planar-trigonale Koordination

- Die Liganden X bilden ein gleichseitiges Dreieck mit Seitenlänge $2r_X$.
- Im Schnittpunkt der Winkelhalbierenden liegt das Zentralatom A.
- Das sich nun bildende rechtwinklige Teildreieck wird aus der Hypotenuse X–A mit der Länge $r_X + r_A$ (Teil der Winkelhalbierende) und Ankathete r_X gebildet.
- Der Winkel zwischen Hypotenuse X–A und Ankathete ist $60°/2$ groß.

$$\begin{aligned}
\cos 30° &= \frac{r_X}{r_X + r_A} && (1)\\
\frac{\sqrt{3}}{2} &= \frac{1}{1 + \frac{r_A}{r_X}} && (2)\\
\frac{2}{\sqrt{3}} &= 1 + \frac{r_A}{r_X} && (3)\\
\frac{r_A}{r_X} &= \frac{2}{3}\sqrt{3} - 1 && (4)\\
&= \sqrt{\frac{4}{3}} - 1 && (5)\\
&= 0.155 && (6)
\end{aligned}$$

2 tetraedrische Koordination

- Das Zentralatom A liegt im Mittelpunkt des Tetraeders auf dem Lot, welches von der Tetraederspitze X_{Spitze} auf die gegenüberliegende Tetraederfläche gefällt wird. Der Abstand Ligand–Ecke beträgt $r_A + r_X$.

- Es bildet sich ein gleichschenkliges Dreieck mit der Hypotenuse X_{Ecke}–X_{Spitze} mit der Länge $2r_X$ und den Katheten X_{Ecke}–A bzw. A–X_{Spitze} mit der Länge $r_A + r_X$.

- Der Winkel ϕ zwischen Hypotenuse und Katheten ergibt sich mit

$$\cos\phi = \frac{r_X}{r_A + r_X}, \tag{7}$$

- Verlängert man die Ankathete bis zur Grundfläche, erhält man das Lot von der Spitze X_{Spitze} auf die Grundfläche. Die Länge des Lots ist die Höhe des Tetraeders h_T.

- Das sich bildende rechtwinklige Dreieck X_{Ecke}–X_{Spitze}–Lotpunkt weist den gleichen Winkel ϕ auf, mit

$$\cos\phi = \frac{h_T}{2r_X} \tag{8}$$

- Durch Gleichsetzen von $\cos\phi$ erhält man nun:

$$\frac{r_X}{r_A + r_X} = \frac{h_T}{2r_X} \tag{9}$$

$$\frac{2r_X^2}{r_A + r_X} = h_T \tag{10}$$

- Im gleichen Dreieck ist die Tetraederhöhe h_T durch

$$(2r_x)^2 = h_T^2 + \kappa^2 \tag{11}$$

$$h_T = \sqrt{4r_x^2 - \kappa^2} \tag{12}$$

  bestimmt.

- κ ist die Strecke Tetraederecke–Mittelpunkt der gleichseitigen Tetraedergrundfläche.

$$\cos 30^\circ = \frac{r_X}{\kappa} \tag{13}$$

$$\kappa = \frac{2}{\sqrt{3}} r_X \tag{14}$$

$$= \frac{2}{3}\sqrt{3} \cdot r_X \tag{15}$$

- Es ergibt sich nun

$$
\begin{aligned}
h_T &= \sqrt{4r_x^2 - \left(\frac{2}{3}\sqrt{3}\cdot r_X\right)^2} && (16)\\
&= \sqrt{4r_x^2 - \frac{4}{3}r_X^2} && (17)\\
&= \sqrt{\frac{8}{3}}\cdot r_X && (18)\\
&= \frac{2}{3}\sqrt{6}\cdot r_X && (19)
\end{aligned}
$$

und durch Gleichsetzen

$$
\begin{aligned}
\frac{2r_X^2}{r_A + r_X} &= \frac{2}{3}\sqrt{6}\cdot r_X && (20)\\
\frac{r_X}{r_A + r_X} &= \frac{\sqrt{6}}{3} && (21)\\
\frac{1}{\frac{r_A}{r_X} + 1} &= \sqrt{\frac{6}{9}} && (22)\\
\frac{r_A}{r_X} &= \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 && (23)\\
&= \frac{1}{2}\sqrt{6} - 1 && (24)\\
&= 0.225 && (25)
\end{aligned}
$$

3 oktaedrische Koordination

- Die Liganden X bilden ein Quadrat mit der Seitenlänge $2r_X$ in dessen Mitte auf der Diagonal das Zentralkation A liegt.

$$
\begin{aligned}
(r_X + 2r_A + r_X)^2 &= 2\,(2r_X)^2 && (26)\\
2(r_X + r_A) &= 2\sqrt{2}\cdot r_X && (27)\\
1 + \frac{r_A}{r_X} &= \sqrt{2} && (28)\\
\frac{r_A}{r_X} &= \sqrt{2} - 1 && (29)\\
&= 0.414 && (30)
\end{aligned}
$$

4 hexaedrische Koordination

- Die Liganden X bilden ein Rechteck mit den Seitenlänge $2r_X$ (Höhe des Hexaeders) und $2\sqrt{2}\cdot r_X$ (Diagonale des Hexaeders) in dessen Mitte das

Zentralkation A liegt.

$$\begin{aligned}
(r_X + 2r_A + r_X)^2 &= (2r_X)^2 + \left(2\sqrt{2} \cdot r_X\right)^2 && (31)\\
4(r_X + r_A)^2 &= 4r_X^2 + 8r_X^2 && (32)\\
r_X + r_A &= \sqrt{3} \cdot r_X && (33)\\
\frac{r_A}{r_X} &= \sqrt{3} - 1 && (34)\\
&= 0.732 && (35)
\end{aligned}$$

5 kuboktaedrische Koordination

- Die Liganden X bilden einen 6-zähligen Ring um das Zentralkation A und es ergibt sich ein gleichseitiges Dreieck X–A–X:

$$\begin{aligned}
r_X + r_X &= r_X + r_A && (36)\\
\frac{r_A}{r_X} &= 1 && (37)
\end{aligned}$$

6 Eckenverknüpfung von Tetraedern

- Der Abstand der Zentralatome ist durch die Länge der Strecke A–X–A beschrieben

$$\begin{aligned}
d_{A-A}^{T_E} &= r_A + 2r_X + r_A && (38)\\
&= 2r_X(1 + \sqrt{\frac{3}{2}} - 1)(\text{Einsetzen von Gl. 23}) && (39)\\
&= 2\sqrt{\frac{3}{2}} \cdot r_X && (40)\\
&= \sqrt{6} \cdot r_X && (41)\\
&= 2.449 \cdot r_X && (42)
\end{aligned}$$

7 Kantenverknüpfung von Tetraedern

- Die A–A–Verbindungslinie steht senkrecht auf einer X–X–Kante und ist die Höhe das gleichschenklige Dreieck r_X–r_A, welches über $2r_X$ aufgespannt ist.

$$\begin{aligned}
d_{A-A}^{T_K} &= 2\kappa && (43)\\
(r_X + r_A)^2 &= r_X^2 + \kappa^2 && (44)\\
\kappa &= \sqrt{(r_X + r_A)^2 - r_X^2} && (45)
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \sqrt{2r_X r_A + r_A^2} && (46)\\
&= \sqrt{2r_X^2(\sqrt{\frac{3}{2}}-1) + \left(\sqrt{\frac{3}{2}}-1\right)^2 r_X^2} && (47)\\
&= r_X\sqrt{2\sqrt{\frac{3}{2}} - 2 + \frac{3}{2} - 2\sqrt{\frac{3}{2}} + 1} && (48)\\
&= \sqrt{\frac{1}{2}} \cdot r_X && (49)\\
&= \frac{1}{2}\sqrt{2} \cdot r_X && (50)\\
d_{A-A}^{T_K} &= \sqrt{2} \cdot r_X && (51)\\
&= 1.414 \cdot r_X && (52)
\end{aligned}
$$

8 Flächenverknüpfung von Tetraedern

- Der A–A–Abstand ist die doppelte Höhe des Zentralatoms über der Grundfläche.

$$
\begin{aligned}
d_{A-A}^{T_F} &= 2\xi && (53)\\
\xi &= h_T - r_X - r_A && (54)\\
&= \frac{2}{3}\sqrt{6} \cdot r_X - r_X - r_A && (55)\\
&= r_X\left(\frac{2}{3}\sqrt{6} - 1 - (\frac{1}{2}\sqrt{6} - 1)\right) && (56)\\
&= r_X\left(\sqrt{6}(\frac{2}{3} - \frac{1}{2})\right) && (57)\\
&= \frac{1}{6}\sqrt{6} \cdot r_X && (58)\\
d_{A-A}^{T_F} &= \frac{1}{3}\sqrt{6} \cdot r_X && (59)\\
&= 0.816 \cdot r_X && (60)
\end{aligned}
$$

9 Eckenverknüpfung von Oktaedern

$$
\begin{aligned}
d_{A-A}^{O_E} &= r_A + 2r_X + r_A && (61)\\
&= 2(r_X + r_A) && (62)\\
&= 2\left(r_X + (\sqrt{2} - 1)r_X\right) && (63)\\
&= 2\sqrt{2} \cdot r_X && (64)
\end{aligned}
$$

$$= \quad 2.828 \cdot r_X \tag{65}$$

10 Kantenverknüpfung von Oktaedern

$$\begin{aligned}
d_{A-A}^{O_K} &= 2\kappa && (66)\\
(r_X + r_A)^2 &= r_X^2 + \kappa^2 && (67)\\
\kappa &= \sqrt{(r_X + r_A)^2 - r_X^2} && (68)\\
&= \sqrt{2 r_X r_A + r_A^2} && (69)\\
&= \sqrt{2 r_X^2(\sqrt{2}-1) + (\sqrt{2}-1)^2 r_X^2} && (70)\\
&= r_X\sqrt{2\sqrt{2} - 2 + 2 - 2\sqrt{2} + 1} && (71)\\
d_{A-A}^{O_K} &= 2 r_X && (72)
\end{aligned}$$

11 Flächenverknüpfung von Oktaedern

- Der A–A–Abstand ist die doppelte Höhe des Zentralatoms über der Kontaktfläche (Seitenfläche).

$$\begin{aligned}
d_{A-A}^{O_F} &= 2\xi && (73)\\
\xi^2 + \kappa^2 &= (r_X + r_A)^2 && (74)\\
\xi &= \sqrt{(r_X + r_A)^2 - \kappa^2} && (75)
\end{aligned}$$

- κ ist die Strecke Ecke–Mittelpunkt der gleichseitigen Oktaederseitenfläche.

$$\begin{aligned}
\cos 30^\circ &= \frac{r_X}{\kappa} && (76)\\
\kappa &= \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot r_X && (77)\\
&= \frac{2}{3}\sqrt{3} \cdot r_X && (78)
\end{aligned}$$

- Somit ergibt sich

$$\begin{aligned}
d_{A-A}^{O_F} &= 2\sqrt{(r_X + r_A)^2 - \frac{4}{3} r_X^2} && (79)\\
&= 2\sqrt{-\frac{1}{3} r_X^2 + 2 r_X r_A + r_A^2} && (80)
\end{aligned}$$

Mit

$$\frac{r_A}{r_X} = \sqrt{2} - 1 \tag{81}$$

ergibt sich

$$
\begin{aligned}
d_{A-A}^{O_F} &= 2\sqrt{-\frac{1}{3}r_X^2 + 2r_X^2(\sqrt{2}-1) + r_X^2(\sqrt{2}-1)^2} && (82)\\
&= 2r_X\sqrt{-\frac{1}{3} + 2\sqrt{2} - 2 + 2 - 2\sqrt{2} + 1} && (83)\\
&= 2r_X\sqrt{1 - \frac{1}{3}} && (84)\\
&= 2\sqrt{\frac{2}{3}} \cdot r_X && (85)\\
&= \frac{2}{3}\sqrt{6} \cdot r_X && (86)\\
&= 1.633 \cdot r_X && (87)
\end{aligned}
$$