



UNIVERSITÄT ROSTOCK

**Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät**

**Institut für Chemie**

**Abteilung Anorganische Chemie/Festkörperchemie**

**Prof. Dr. Martin Köckerling**

**Vorlesung**

**Anorganische Chemie III - Festkörperchemie**



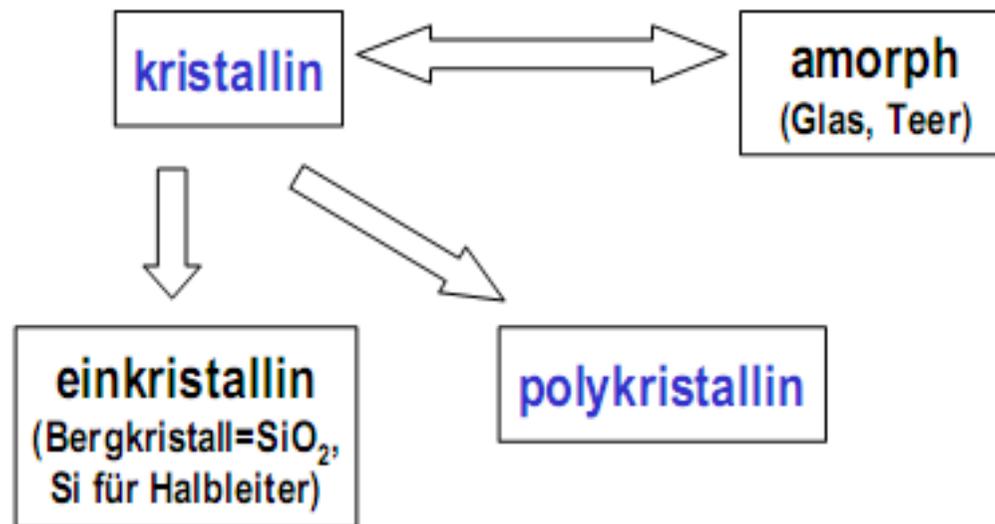
## Wiederholung der letzten Vorlesungsstunde

**Festkörper,  
ausgewählte Beispiele spezieller Eigenschaften von Feststoffen,  
Kohlenstoffmodifikationen,  
Nichtstöchiometrie,  
Unterscheidung kristalliner und amorpher Zustand,  
Kristallographie**

# Heute: Kristallographie



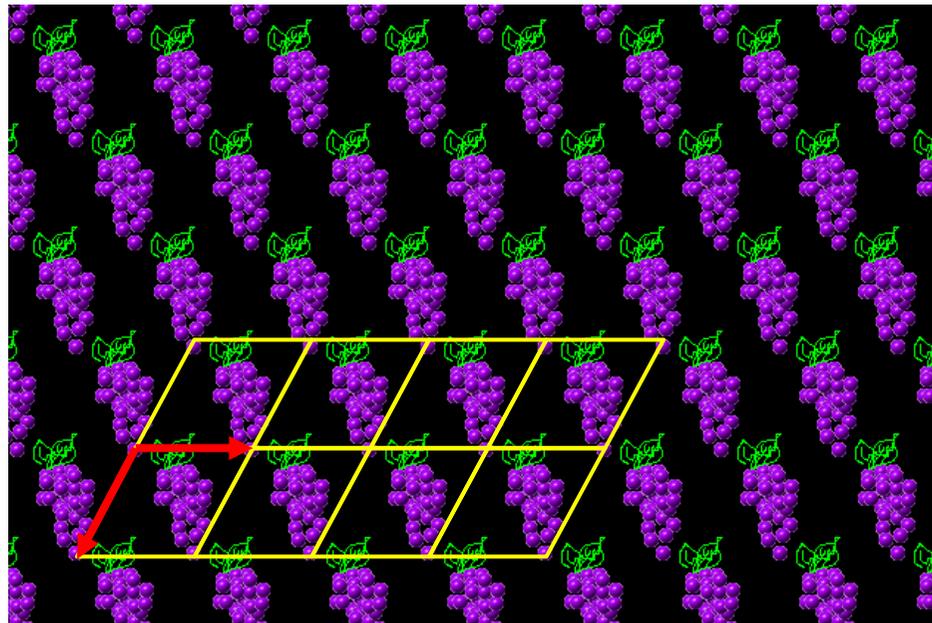
# Festkörper (kristalline Festkörper)





## Der Aufbau kristalliner Stoffe – Die Elementarzelle

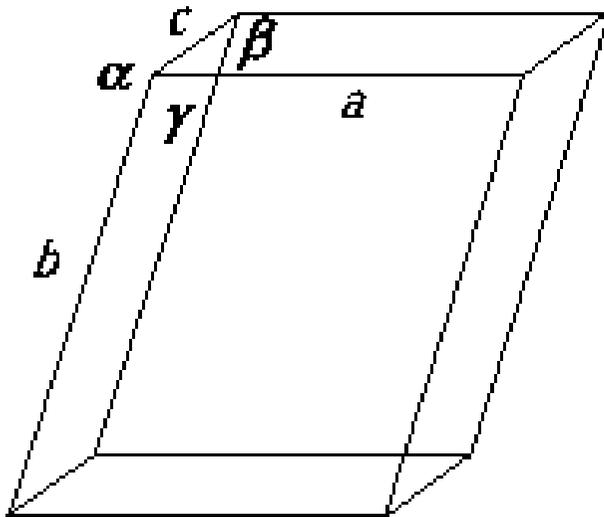
Die Elementarzelle ist eine imaginäre Region mit parallelen Seitenflächen einer Struktur von der ausgehend der gesamte Kristall durch 3D-translatorische Aneinanderreihung aufgebaut werden kann. (Damit gibt der Inhalt an Atomen der Elementarzelle die chemische Zusammensetzung wieder!)





## Die Elementarzelle

- u *Die Elementarzelle eines kristallinen Stoffes ist die kleinste Einheit, die die Symmetrie und alle Eigenschaften repräsentiert.*
- u *Sie besteht aus einer "kleinen" Anzahl von Atomen, die in einer "Box" mit parallelen Seitenflächen angeordnet sind, die 3 Raumrichtungen aneinandergereiht sind und dabei den Raum vollständig ausfüllen.*
- u **→ Parallelepipiped**
- u *Die Elementarzelle hat 3 Achsen (a, b und c) und drei Winkel*
- u  *$\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ ).*



- u *Drei Elementarzell-Vektoren:  
 $a, b, c$*
- u *Drei Winkel:  $\alpha, \beta, \gamma$*
- u  *$\alpha$  Winkel zwischen  $b$  und  $c$*
- u  *$\beta$  Winkel zwischen  $a$  und  $c$*
- u  *$\gamma$  Winkel zwischen  $a$  und  $b$*



# *Sieben Kristallsysteme*

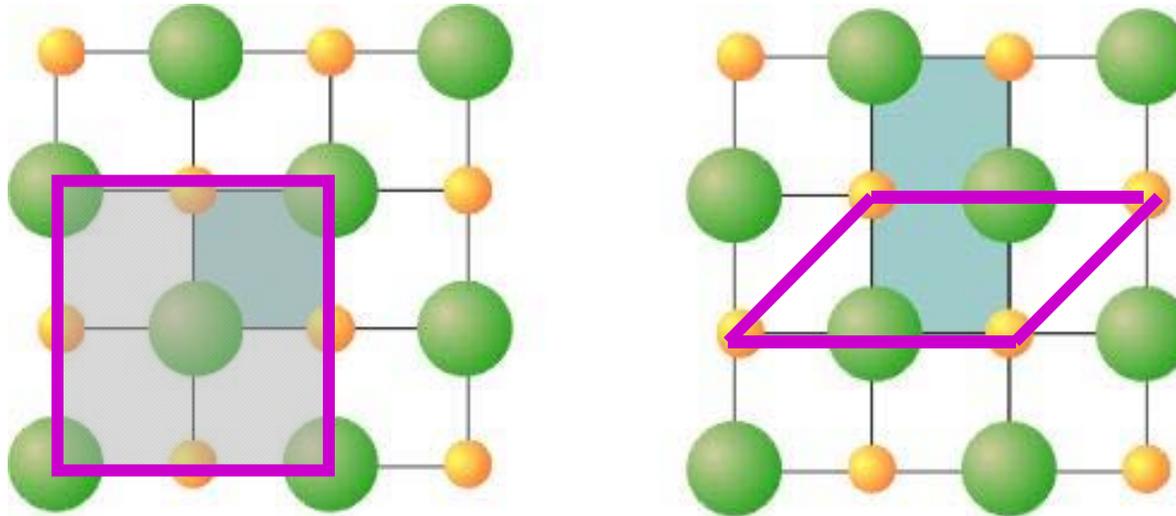
*(7 Typen von Elementarzellen)*

- u *Vorhandene Symmetrieelemente lassen nur 7 unterschiedliche Geometrien für Elementarzellen zu: 7 Kristallsysteme*
  - *Triklin*
  - *Orthorhombisch*
  - *Trigonal*
  - *Kubisch*
  - *Monoklin*
  - *Tetragonal*
  - *Hexagonal*

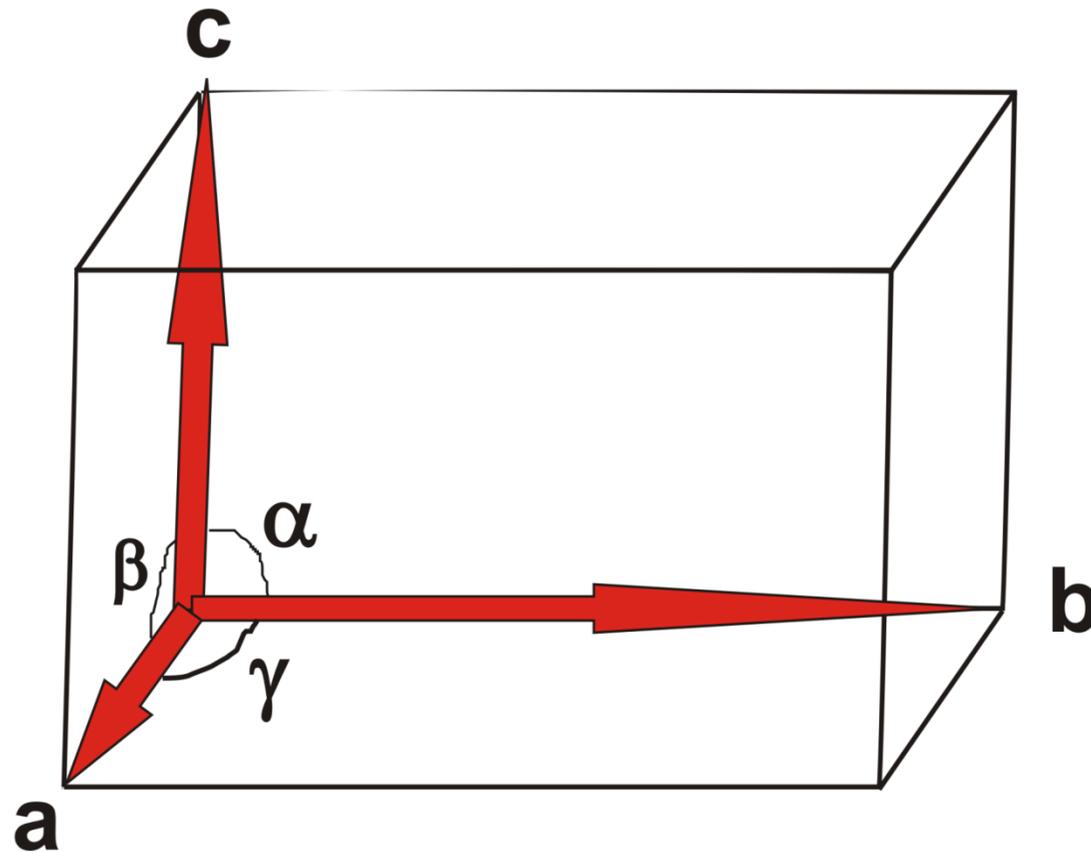


## Die 7 Kristallsysteme

- u *Triklin*  $a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ \neq 120^\circ$  (z.B.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )
- u *Monoklin*  $a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ \neq 120^\circ$  (z.B.  $\text{KClO}_3$ )
- u *Orthorhombisch*  $a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  (z.B.  $\alpha$ -Schwefel)
- u *Tetragonal*  $a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  (z.B. Zinn (weiß))
- u *Trigonal*  $a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$  (z.B. Calcit)
- u *Hexagonal*  $a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$  (z.B. Quarz)
- u *Kubisch*  $a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  (z.B. Kochsalz)



**Die Eckpunkte der Elementarzellen definieren ein mathematisches Gitter  
(Punktgitter, Raumgitter)**

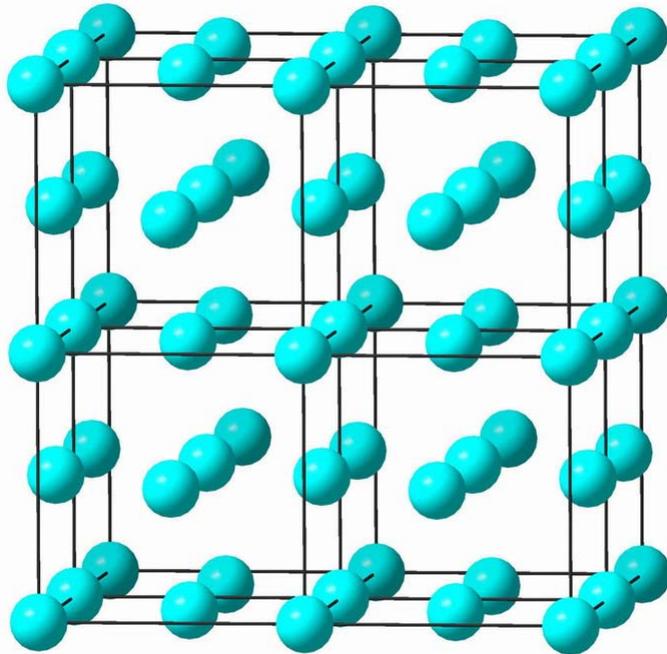


Gitterkonstanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (Vektoren), Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ .

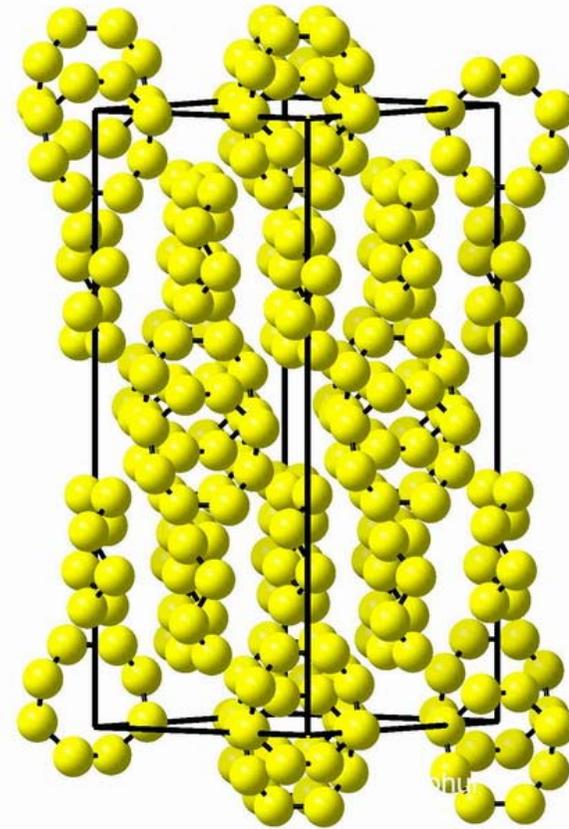
Atompositionen werden durch Zahentripel relativ zu den Gitterkonstanten angegeben ( $x, y, z$  Werte zwischen 0 und 1)



## Einige Beispiele für Elementarzellen



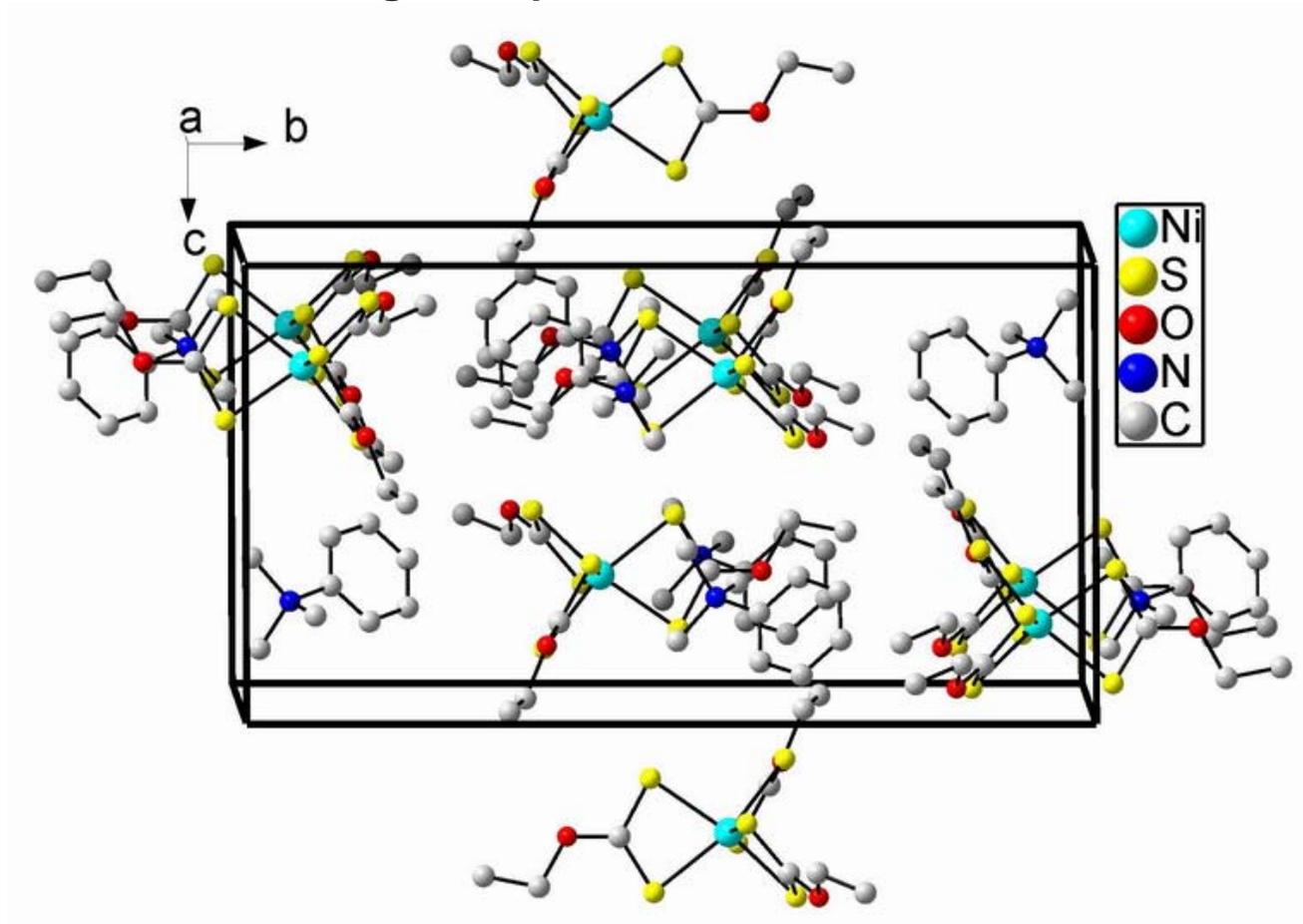
**Kupfer**  
**(8 Elementarzellen)**

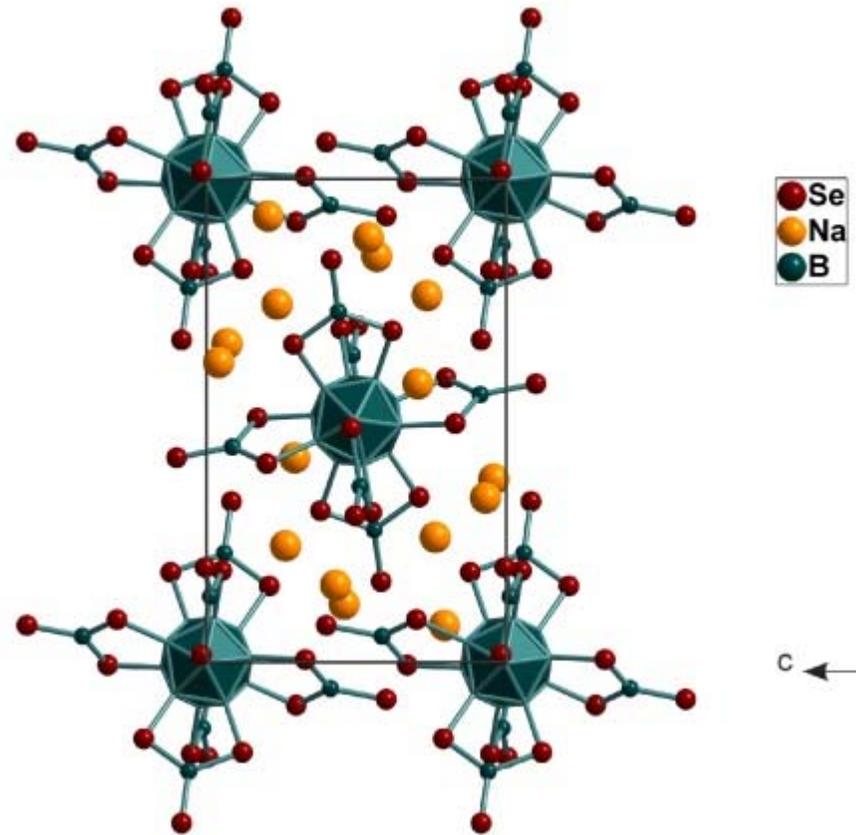
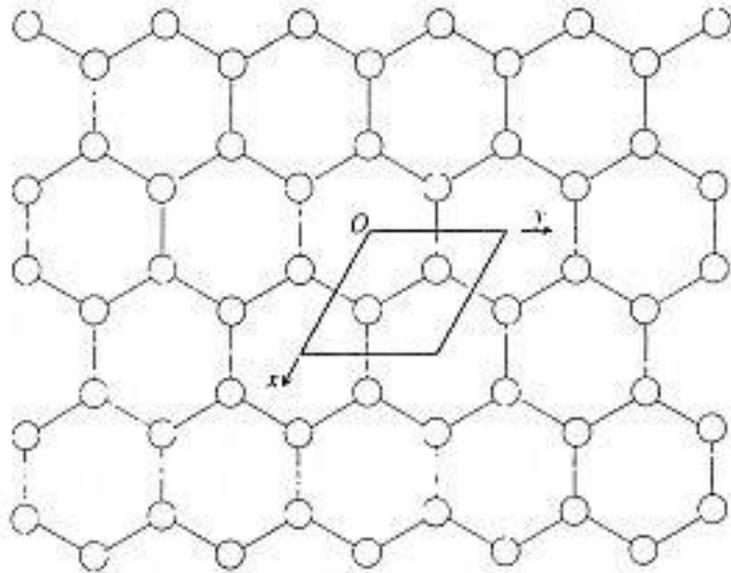


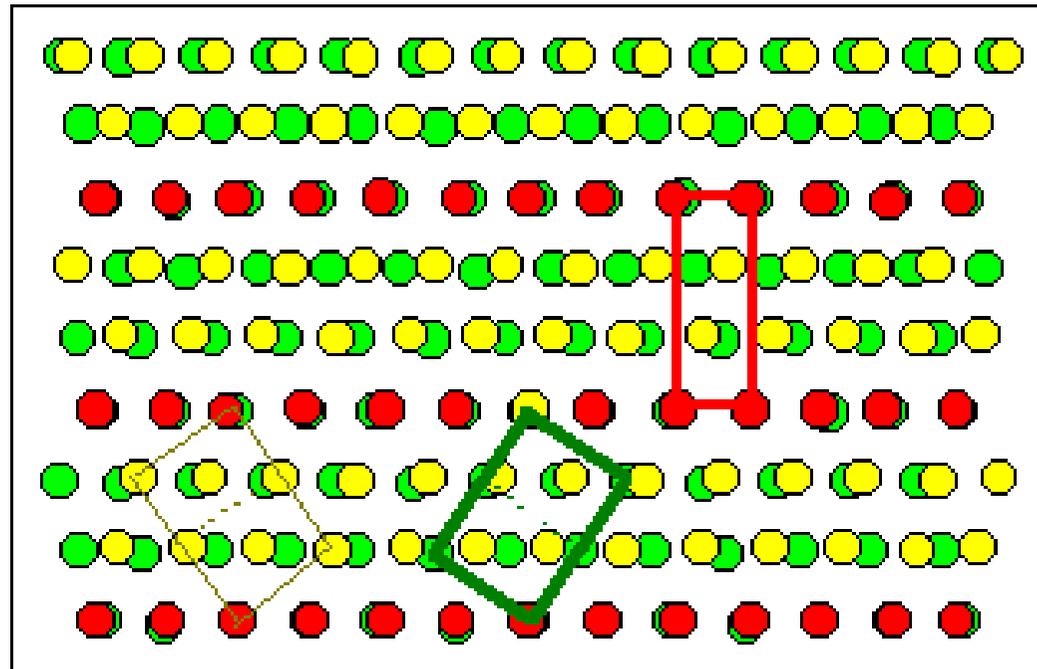
**Schwefel**  
**(S<sub>8</sub>-Ringe)**



## Einige Beispiele für Elementarzellen



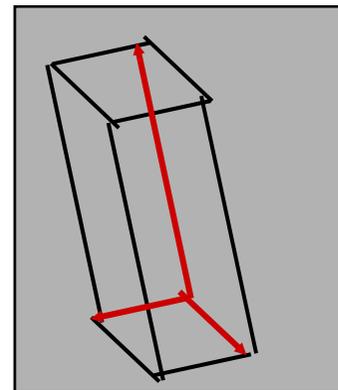
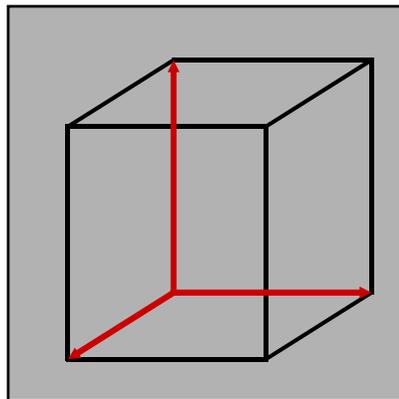


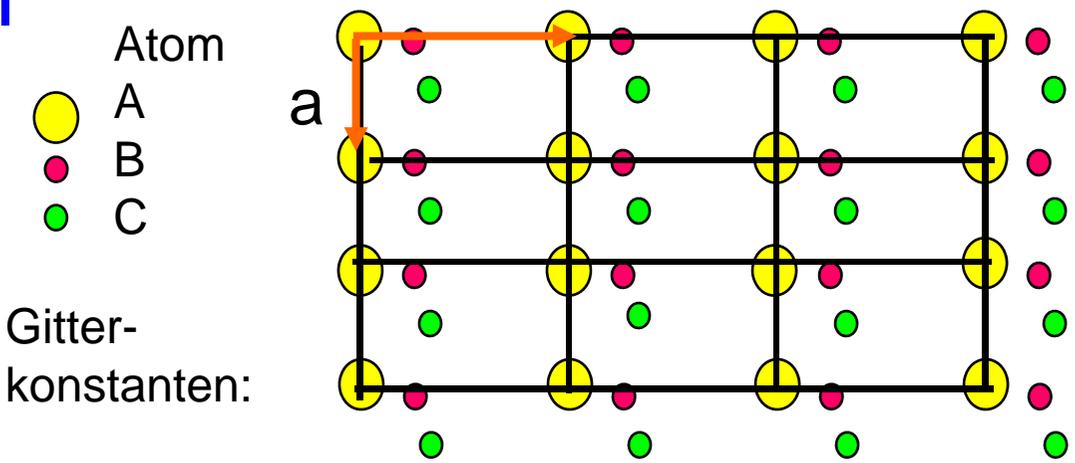




### Prinzipien zur Wahl der Elementarzelle:

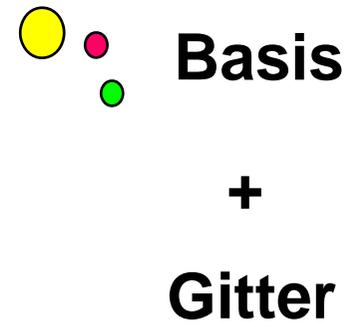
- Maximale Symmetrie
- Orthogonalität
- Kleinstes Volumen
- Kürzeste Basisvektoren





**Kristallstruktur**

=



Die Kristallstruktur ist durch die Raumkoordinaten der atomaren Bausteine bestimmt. Die Kenntnis der Symmetrie vereinfacht die Beschreibung.



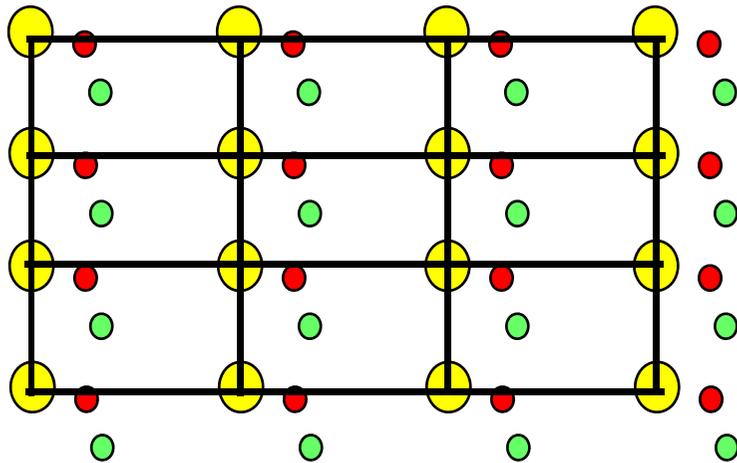
## Symmetrie

Kristalle (allgemein: jedes erdenkliche feste Objekt) zeigen verschiedene Arten von **Symmetrie**

... ein Gegenstand zeigt **Symmetrie**, wenn man an ihm eine **geometrische Operation** (Symmetrieoperation, Drehung, Spiegelung, Inversion...) durchführen kann und ihn danach in einem Zustand erhält, der vom **Ausgangszustand nicht unterscheidbar** ist.



## Symmetrie



Allen Gittern gemeinsam ist die Translationssymmetrie.

(Einwirkung von 3 nicht koplanaren Gitter-Translationen auf einen Punkt  $\Rightarrow$  Raumgitter)



Andere Symmetrieeigenschaften können, müssen aber nicht notwendigerweise in jedem Gitter auftreten.



Die Translationssymmetrie schränkt die Zahl denkbarer Symmetrieelemente drastisch ein. Symmetrie bedeutet gesetzmäßige Wiederholung (Deckoperation) eines Motivs (Alle Deckoperationen heißen Symmetrieelemente. Sind ein Punkt, eine Gerade oder eine Ebene dadurch ausgezeichnet, dass sie nach Einwirkung einer Symmetrieelemente am Ort verbleiben, so heißen sie Symmetrieelemente.



# Bravais-Gitter

Wichtigste Eigenschaft eines Punktgitters:  
**Jeder Punkt besitzt identische Umgebung!**

1848: *Auguste Bravais*

Durch Ineinandersetzen von Gittern gleicher Symmetrie entstehen aus den 7 Kristallsystemen **14 Bravaisgitter** (und nicht mehr), in denen jeder Punkt **identische Umgebung** besitzt.



Elementarzellen, die nur einen Gitterpunkt (Atom, Molekül...) enthalten, werden als einfach oder primitiv bezeichnet.

Weitere Gitterpunkte können auf den Achsmitten, Flächenmitten oder im Zentrum liegen → Zentrierte Zellen

→ 14 Bravais-Gitter

- primitiv (P)
- innenzentriert (I)
- allseitig-flächenzentriert (F)
- einseitig flächenzentriert (A, B, oder C)
- rhomboederzentriert ( R)



Die **Bravais-Gitter** stellen die 14 Möglichkeiten dar, einen Raum durch eine 3-dimensional periodische Anordnung von Punkten aufzubauen.

Diese Translationsgitter können primitiv, d.h. sie enthalten 1 Gitterpunkt pro EZ, oder zentriert, mit mehr als einem Gitterpunkt pro EZ, sein.

Es gibt 7 primitive und 7 zentrierte Bravais-Gitter.



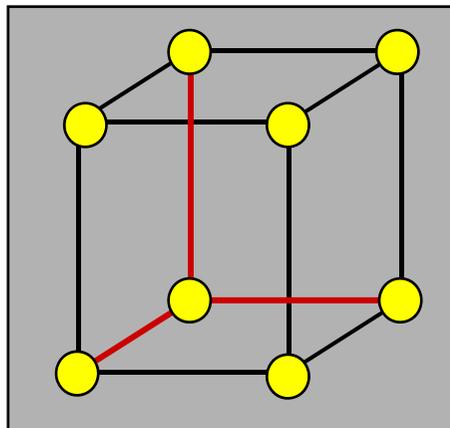
## Die 7 Kristallsysteme und 14 Bravais-Gitter

### Kubisch

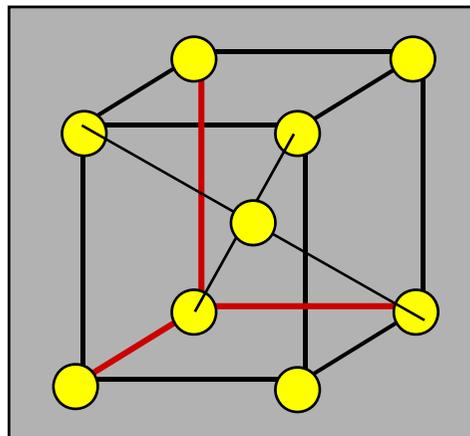
Achsensystem:  $a = b = c$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

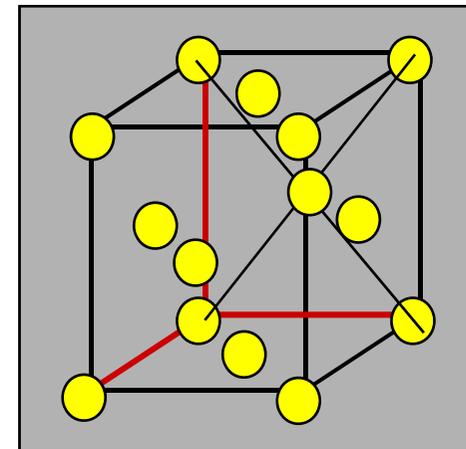
Elementarzelle: Würfel



primitiv - P



innenzentriert - I



flächenzentriert - I



Atomium in Brüssel: Eine auf eine Ecke gestellte  
**kubisch raumzentrierte Elementarzelle**  
(als Symbol für Eisen)

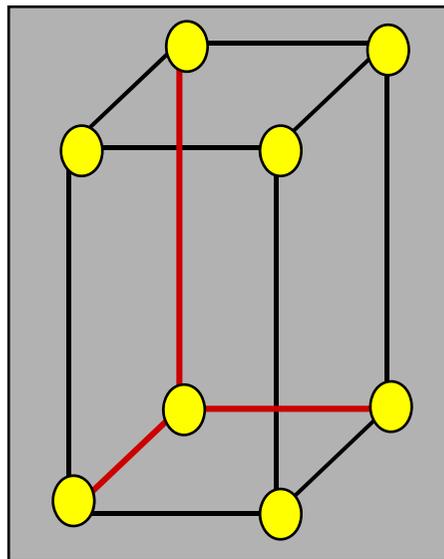


## Die 7 Kristallsysteme und 14 Bravais-Gitter

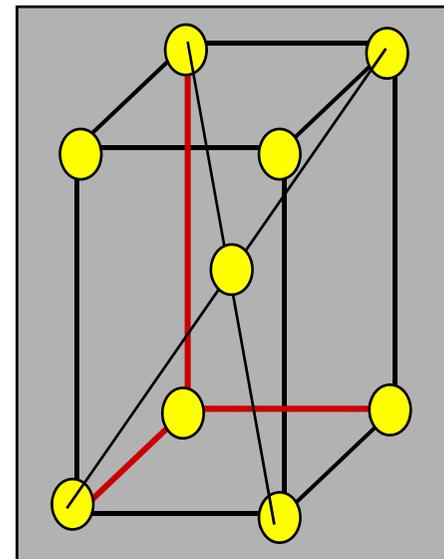
### Tetragonal

Achsensystem  $a = b \neq c$   
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Elementarzelle Tetragonales Prisma



primitiv - P



innenzentriert - I

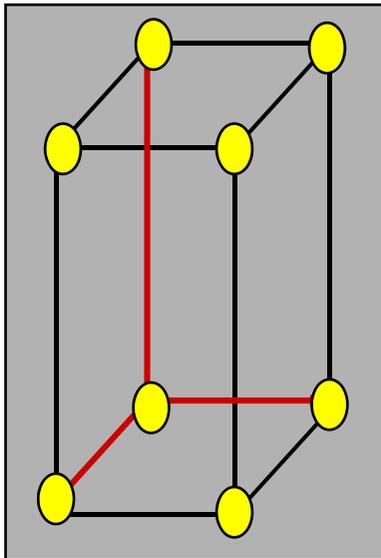


## Die 7 Kristallsysteme und 14 Bravais-Gitter

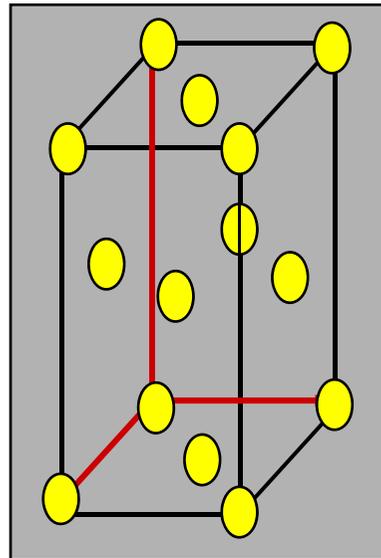
### Orthorhombisch

Achsensystem  $a \neq b \neq c$   
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

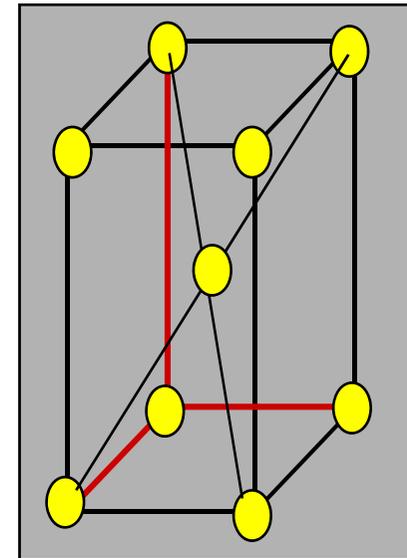
Elementarzelle Quader



primitiv - P



allseitig flächen-  
zentriert - F

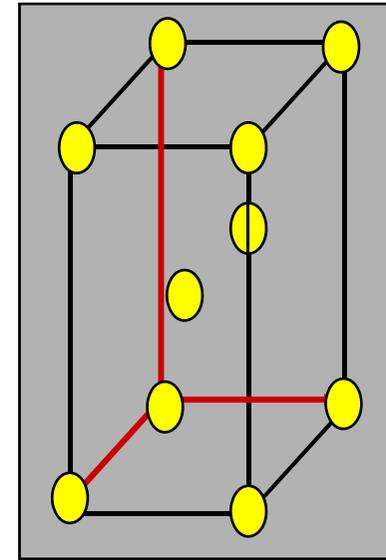
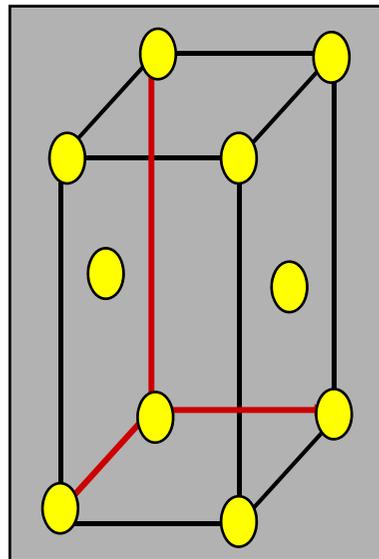
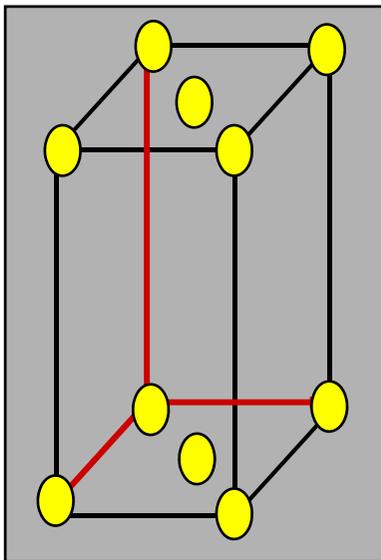


innenzentriert - I



## Die 7 Kristallsysteme und 14 Bravais-Gitter

### Orthorhombisch



einseitig flächenzentriert A, B oder C

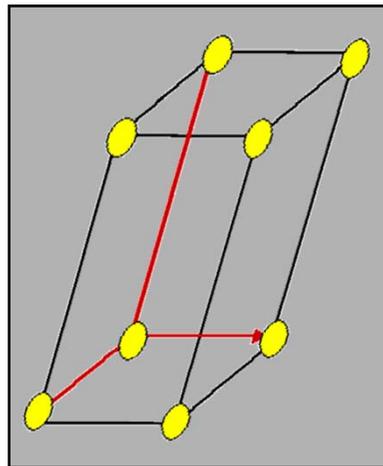


## Die 7 Kristallsysteme und 14 Bravais-Gitter

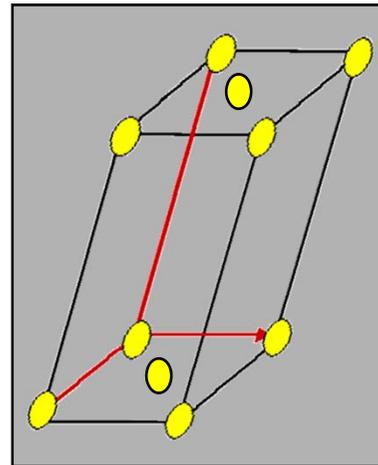
### Monoklin

Achsensystem  $a \neq b \neq c$   
 $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$

Elementarzelle Parallelepiped



primitiv - P



einseitig flächenzentriert  
C (oder A oder B)

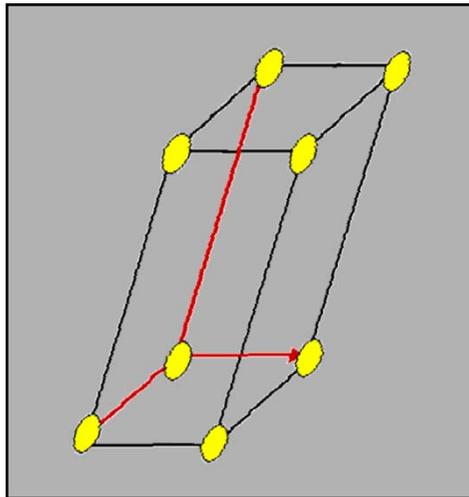


## Die 7 Kristallsysteme und 14 Bravais-Gitter

### Triklin

Achsensystem  $a \neq b \neq c$   
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Elementarzelle Parallelepiped



primitiv - P

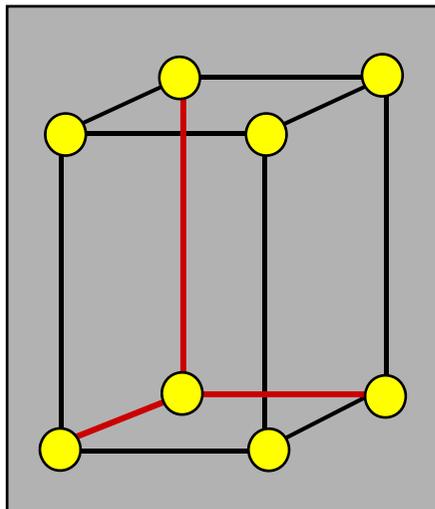


## Die 7 Kristallsysteme und 14 Bravais-Gitter

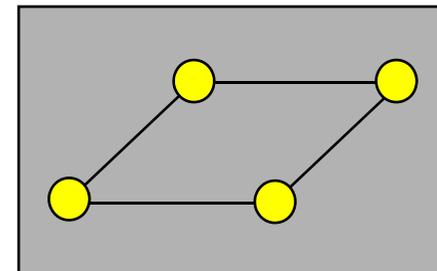
### Hexagonal

Achsensystem  $a = b \neq c$   
 $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

Elementarzelle  $1/3$  eines hexagonalen Prisma



primitiv - P



Ansicht "von oben",  
Auf die AB-Ebene



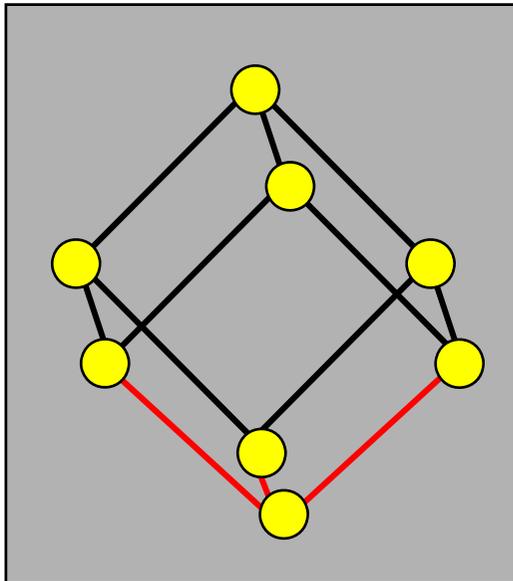
## Die 7 Kristallsysteme und 14 Bravais-Gitter

### Rhomboedrisch/Trigonal

Achsensystem  $a = b = c$   
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

Oder: wie hexagonal !

$a = b \neq c$   
 $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$



Elementarzelle Rhomboeder

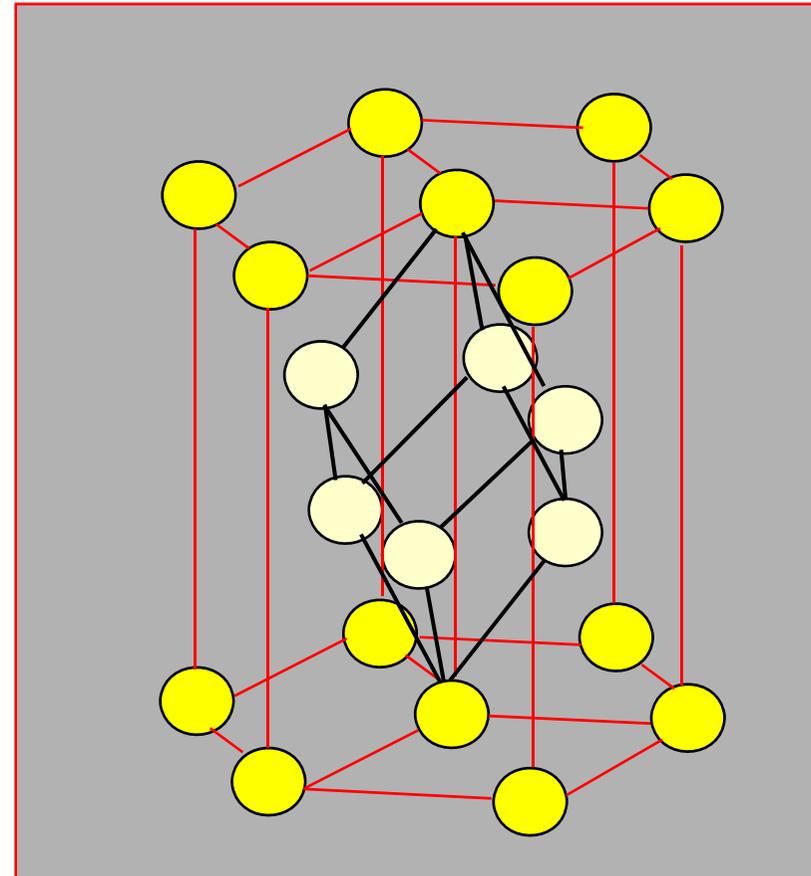
R-zentriert



## Die 7 Kristallsysteme und 14 Bravais-Gitter

### Rhomboedrisch/Trigonal

Vergleich der hexagonalen  
und primitiven Aufstellung  
einer rhomboedrischen  
Elementarzelle





**Beispiel: Steinsalz/Kochsalz NaCl:**

Steinsalz NaCl kristallisiert in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter, Gitterkonstanten  $a = 0,562767 \text{ nm}$ , d.h.:  $a = b = c = 0,562767 \text{ nm}$  ( $5,62767 \text{ \AA}$ ) und  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

4 Ionen  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  in der Elementarzelle, d.h.

**Formeleinheit  $Z = 4$ .**

Die Basis ist:  $\text{Cl}^- : 0,0,0 \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

$\text{Na}^+ : \frac{1}{2}, 0,0 0, \frac{1}{2}, 0 0,0, \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

Berechnung der Dichte :  $\rho = m/V \text{ g/cm}^3$

mit:  $m =$  Masse der sich in der EZ befindenden Bausteine (Formeleinheiten),  $V =$  Volumen der EZ  
 $m = M Z / N_A$ ,  $M =$  molare Masse,  $N_A =$  Avogadro-Konstante  $= 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

also:  $\rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V} \text{ g/cm}^3$

Für NaCl ergibt sich mit  $M_{\text{Na}} = 22,99 \text{ g/mol}$  und  $M_{\text{Cl}} = 35,453 \text{ g/mol}$ :

$\rho = 2,187 \text{ g/cm}^3$  (**Röntgendichte**)

