



UNIVERSITÄT ROSTOCK

**Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät  
Institut für Chemie**

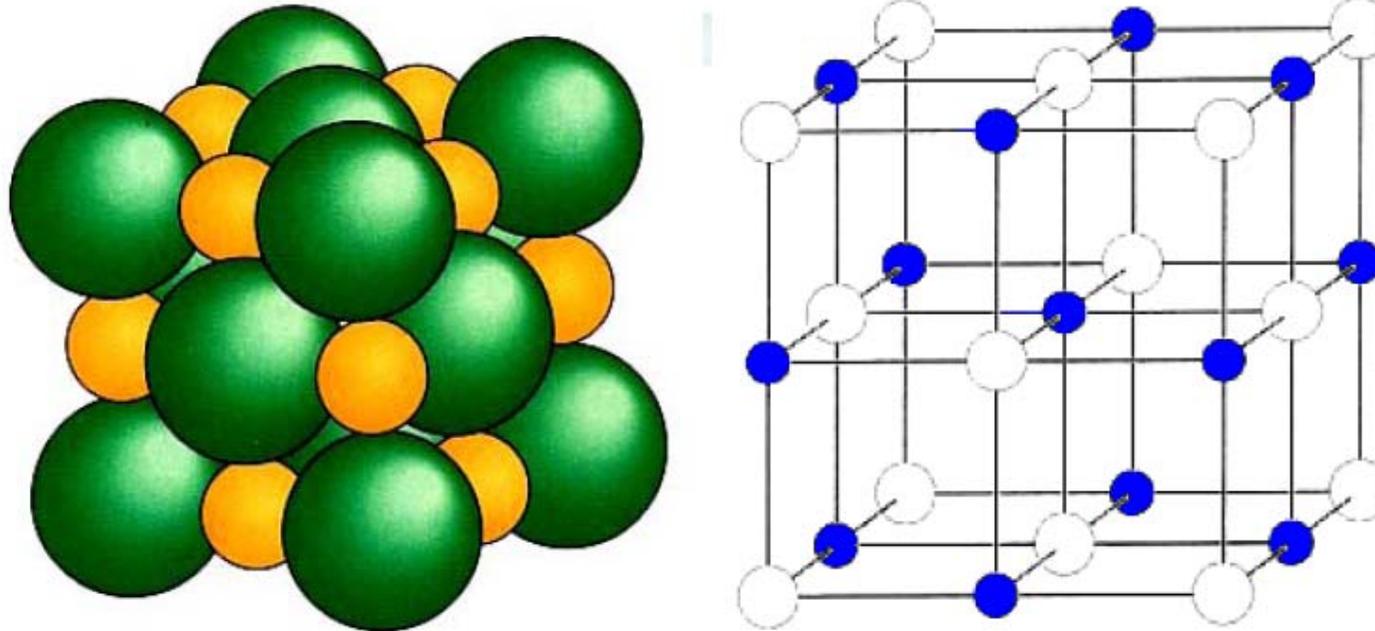
**Prof. Dr. Martin Köckerling**

**Arbeitsgruppe Anorganische Festkörperchemie**

***Vorlesung Anorganische Chemie VII –  
Vom Molekül zum Protein***



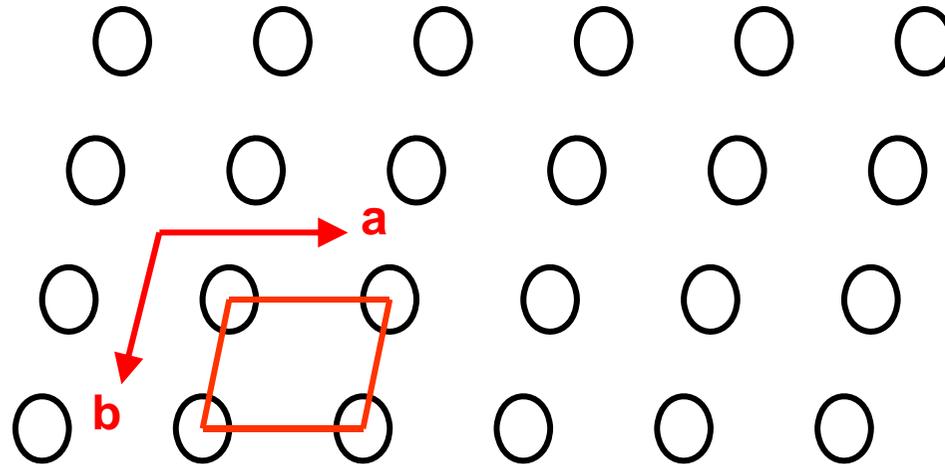
## Der Aufbau kristalliner Stoffe: Kristallographie



Liegen alle Atome, Ionen, Moleküle (atomare Aggregate) dreidimensional geordnet vor, so läßt sich die Objektanordnung durch ein mathematisches Gitter beschreiben. Die kleinste Einheit eines solchen Gitters ist die **Elementarzelle.**

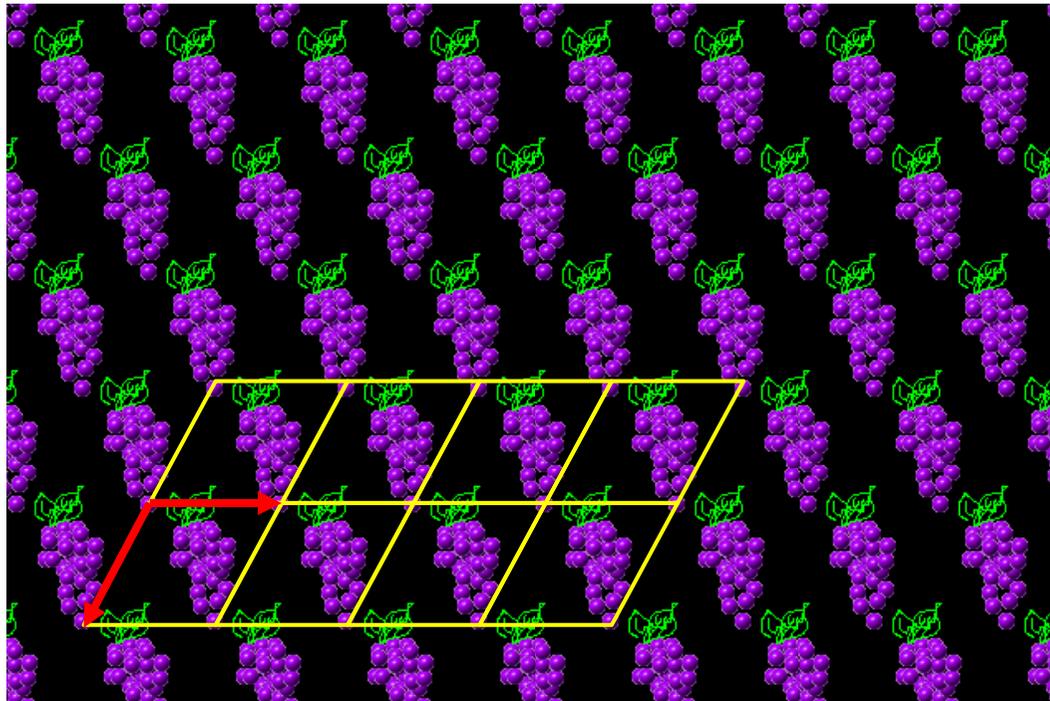


## Der Aufbau kristalliner Stoffe

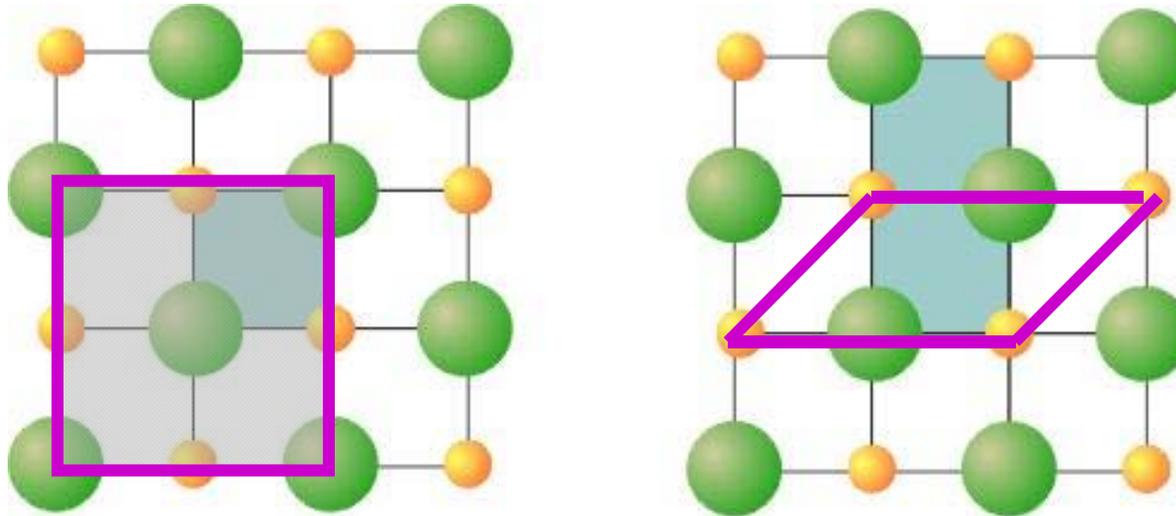


Die Elementarzelle ist eine imaginäre Box mit den Kantenlängen (Vektor !)  $a$ ,  $b$ , und  $c$  sowie den Winkeln  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ .

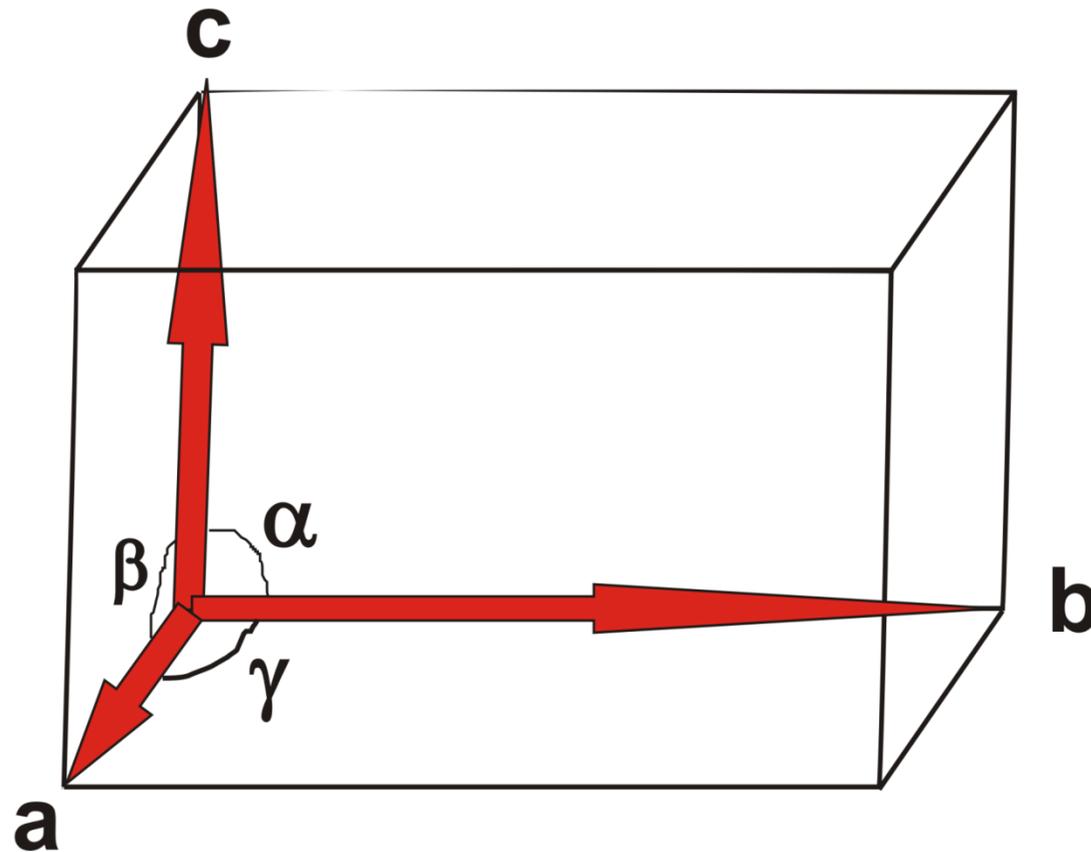
Die Elementarzelle ist die kleinste Einheit eines Kristalls, durch deren translatorische Aneinanderreihung in den 3 Raumrichtungen der gesamte Kristall aufgebaut wird.



Beispiel für eine zweidimensionale Elementarzelle

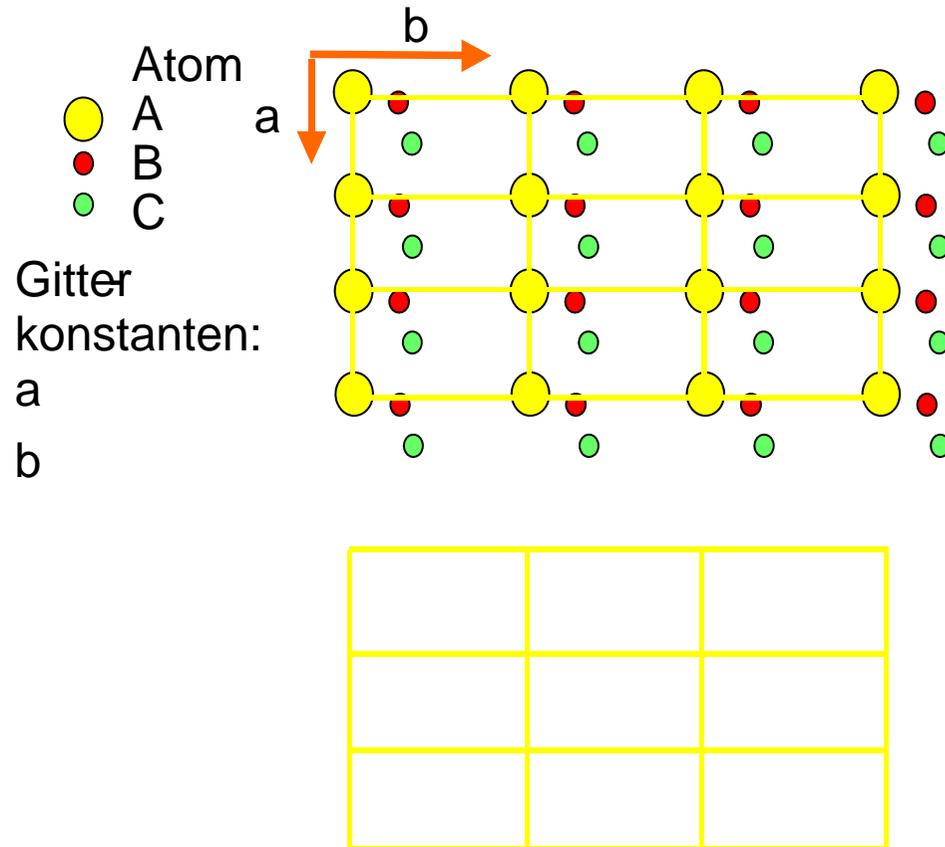


**Die Eckpunkte der Elementarzellen definieren ein mathematisches Gitter (Punktgitter, Raumgitter)**



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

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



Kristallstruktur

=



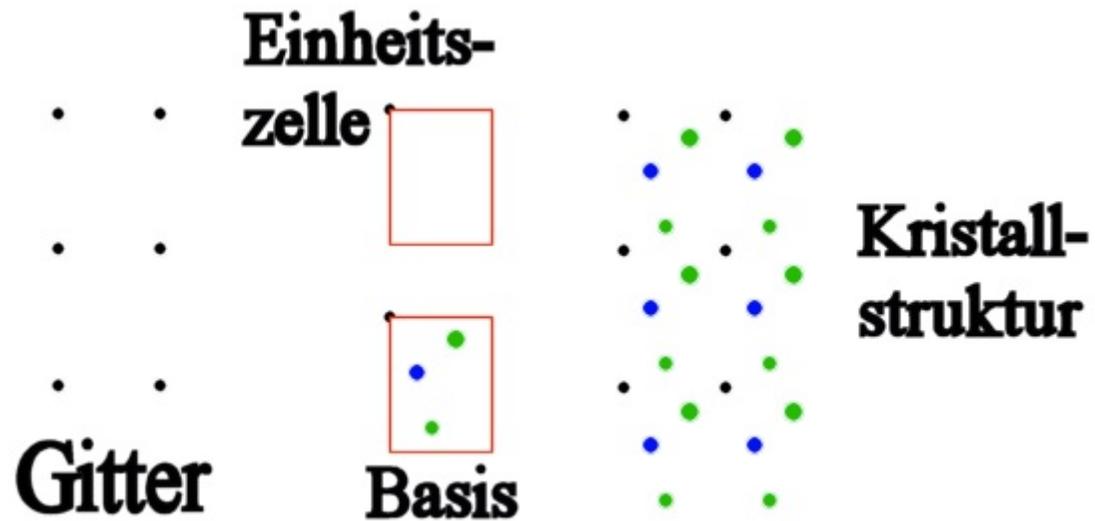
+

Gitter

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



# Gitter + Basis = Kristallstruktur





## Symmetrieeigenschaften

**Symmetrie bedeutet gesetzmäßige Wiederholung eines Motivs.  
(Alle Deckoperationen heißen Symmetrieoperationen.)**



**Sind ein Punkt, eine Gerade oder eine Ebene dadurch  
ausgezeichnet, daß sie nach Einwirkung einer Symmetrieoperation  
am Ort verbleiben, so nennt man sie das zugehörige  
Symmetrieelement.**



**Die Kenntnis der Symmetrieelemente bringt erhebliche Vorteile.**



Einen kristallinen Feststoff kann man sich aufgebaut denken aus vielen, dreidimensional entlang der drei Zellachsen aneinandergereihten Elementarzellen (Translationssymmetrie, Translationsperiodizität).

Als mögliche Formen der Elementarzelle kommen nur Parallelepipet in Frage.

7 verschiedene Formen existieren, die als die **7 Kristallsysteme** bezeichnet werden.

Weiterhin existieren sog. **Zentrierte Zellen**, wenn zusätzliche Gitterpunkte z.B. im Zellzentrum oder den Flächenmitten existieren: Innen- (Raum-)zentrierte- oder flächenzentrierte Zellen.



## Die 7 Kristallsysteme

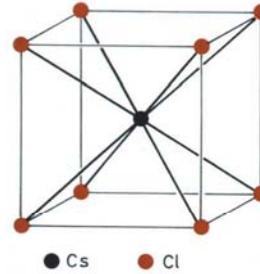
<b>Kubisch</b>	$\mathbf{a = b = c}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<b>Tetragonal</b>	$\mathbf{a = b \neq c}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<b>Orthorhombisch</b>	$\mathbf{a \neq b \neq c}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<b>Hexagonal</b>	$\mathbf{a = b \neq c}$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
<b>Trigonal/ Rhomboedrisch</b>	$\mathbf{a = b \neq c}$ $\mathbf{a = b = c}$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
<b>Monoklin</b>	$\mathbf{a \neq b \neq c}$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta > 90^\circ$
<b>Triklin</b>	$\mathbf{a \neq b \neq c}$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$



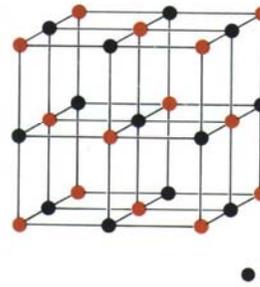
Ionische Strukturen

AB-Strukturen

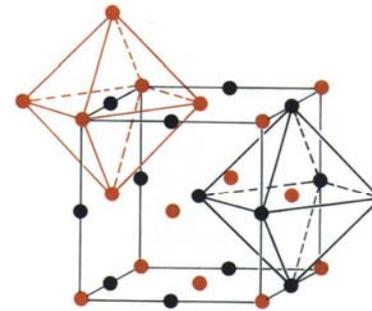
Caesiumchloridtyp KZ 8



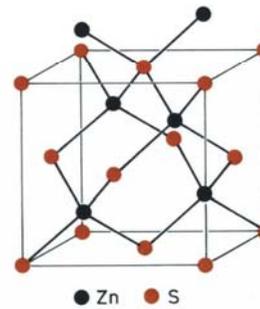
NaCl-Typ KZ 6



● Na<sup>+</sup> ● Cl<sup>-</sup>



Zinkblende-Typ KZ 4





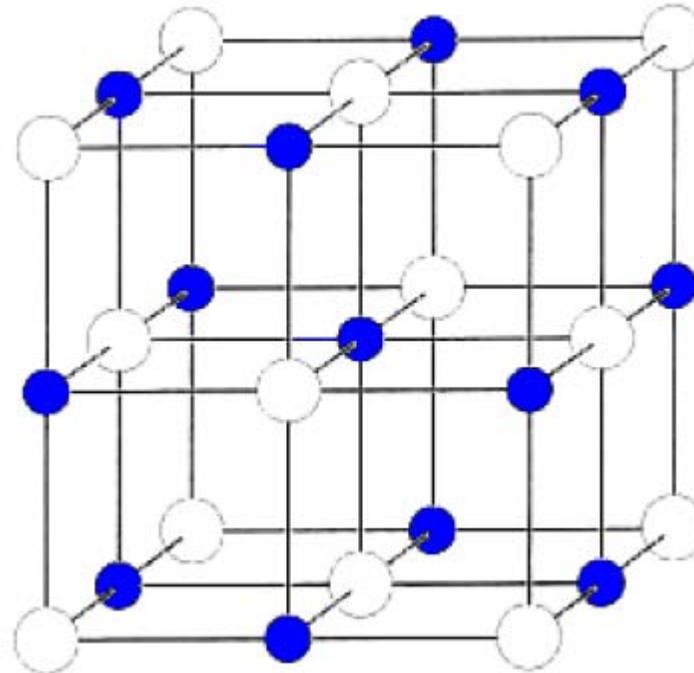
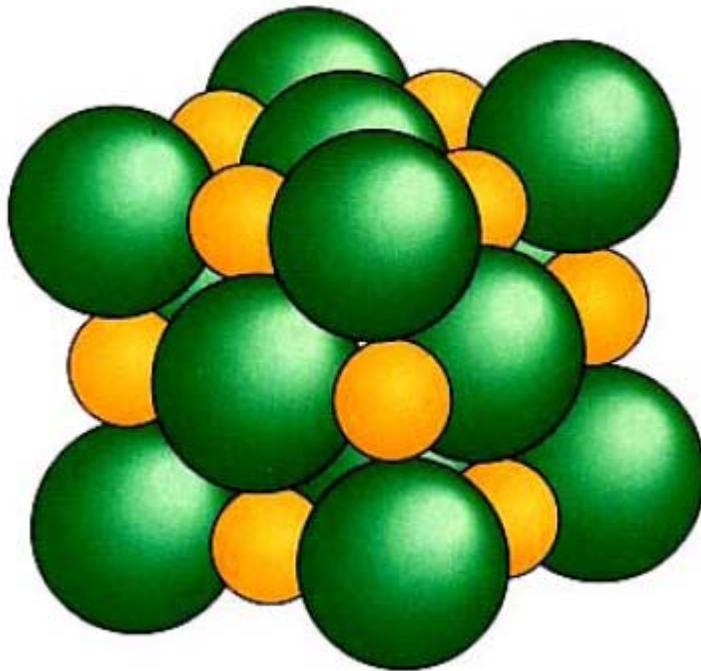
UNIVERSITÄT ROSTOCK

## Natriumchlorid, NaCl (Kochsalz, Steinsalz)





## Natriumchlorid, NaCl (Kochsalz, Steinsalz)





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

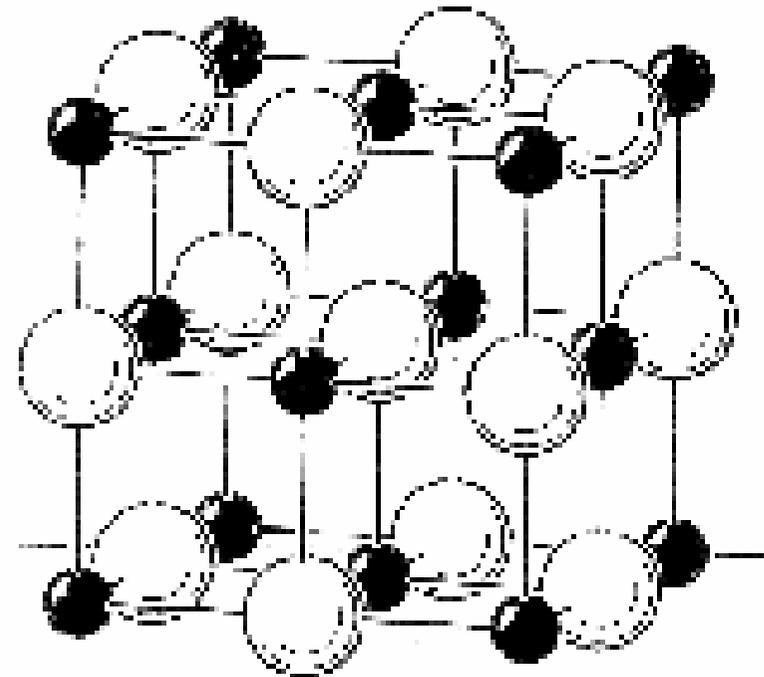
4 Ionen  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  in der  
Elementarzelle, d.h.

**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-

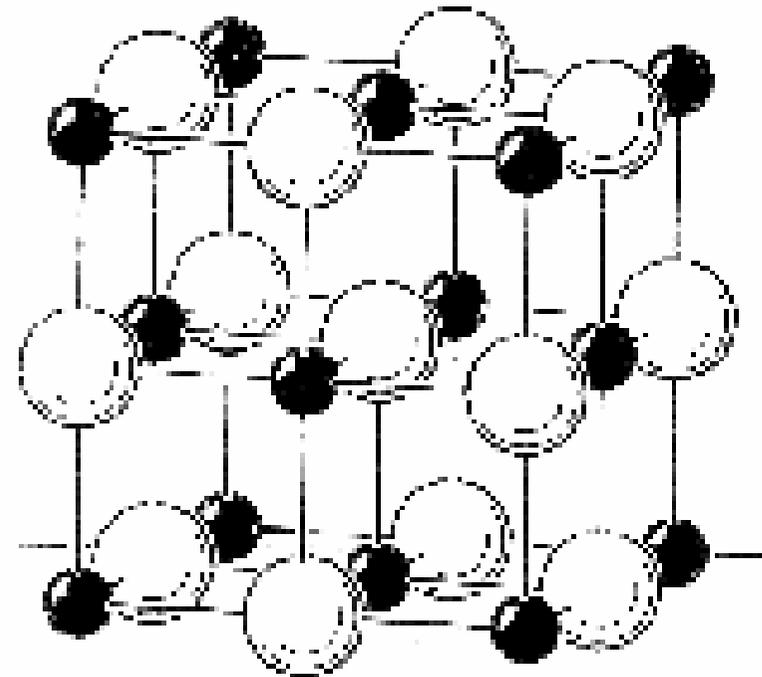
Konstante =  $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

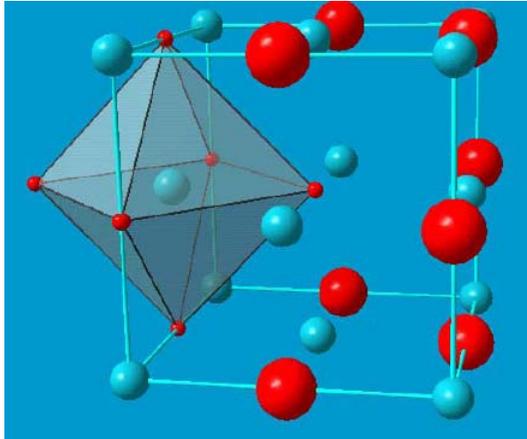
$$\text{also: } \rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V} \quad [\text{g/cm}^3]$$

Für NaCl ergibt sich mit  $M_{\text{Na}} = 22,99 \text{ g/mol}$

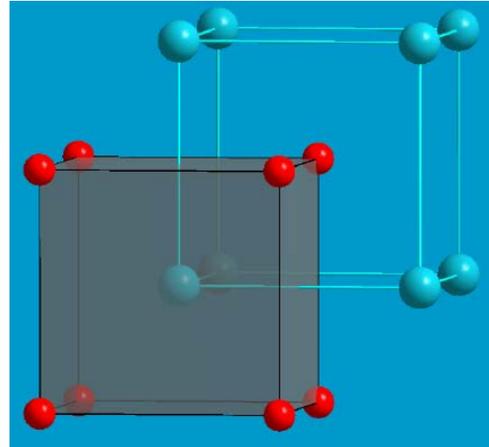
und  $M_{\text{Cl}} = 35,453 \text{ g/mol}$ :

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



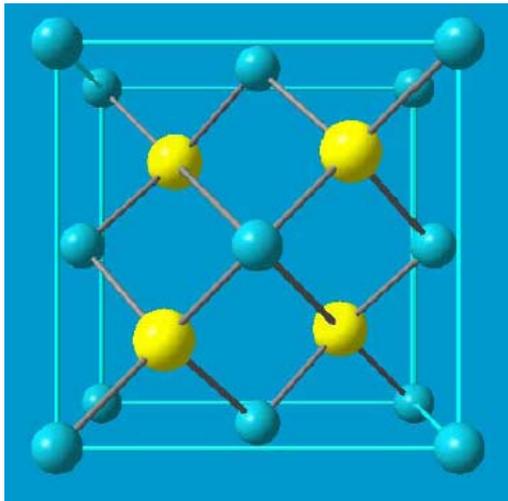


NaCl

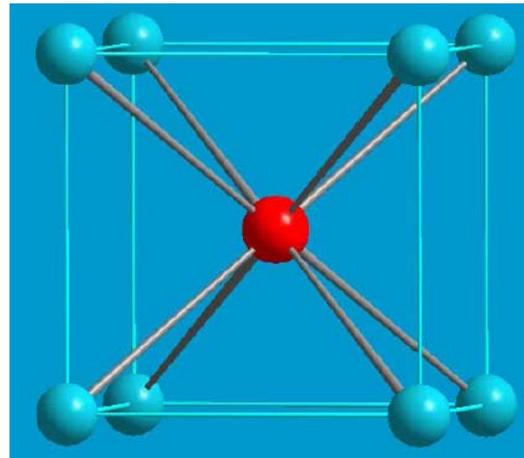


CsCl

Gitter,  
Elementarzelle



ZnS



CsCl



## **Gitterebenen und Millersche Indizes (hkl)**

Mathematisch ist eine Ebene eindeutig durch 3 Punkte im Raum bestimmt.

Geschnitten werden die Achsen in den Koordinaten

a-Achse:  $m00$

b-Achse:  $0n0$

c-Achse:  $00p$

m,n,p müssen im Gegensatz zu uvw nicht ganzzahlig sein!

Die direkten Koordinaten mnp heißen Weiß'sche Koeffizienten

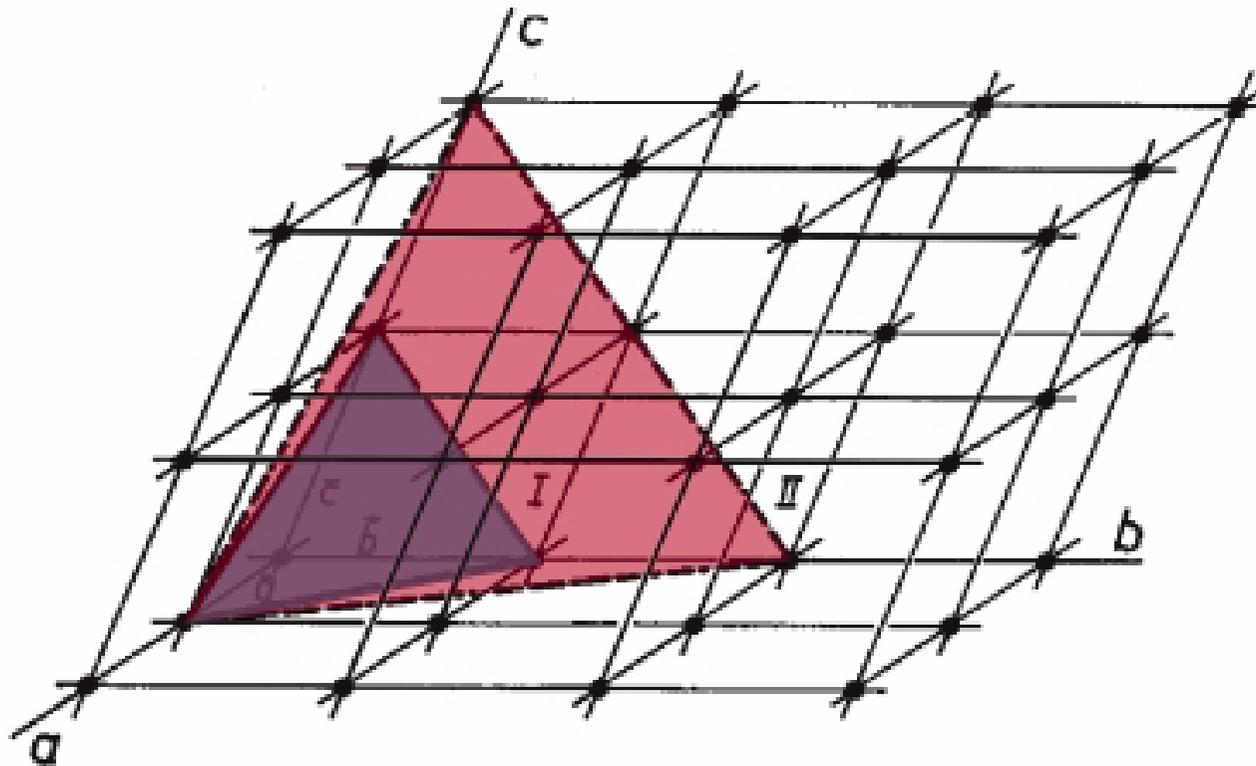
Häufiger werden die reziproken Werte verwendet:

a-Achse:  $h \sim 1/m$

b-Achse:  $k \sim 1/n$

c-Achse:  $l \sim 1/p$

Die Millerschen Indizes (hkl) sind die kleinsten ganzzahligen gemeinsamen Vielfache der reziproken Achsenabschnitte



Ebene I schneidet die Achsen in  $m=1$ ,  $n=1$ ,  $p=1$   $\Rightarrow$  Weißsche Koeffizienten 111  $\Rightarrow$  Kehrwerte und kleinste gemeinsame Vielfache sind 111  $\Rightarrow$  Millersche Indizes sind (111). Ebene II schneidet in  $m=1$ ,  $n=2$ ,  $p=2$   $\Rightarrow$  Weißsche Koeffizienten 122  $\Rightarrow$  Kehrwerte und kleinste gemeinsame Vielfache sind 1 1/2 1/2  $\Rightarrow$  Millersche Indizes sind (211)

