

4 Die Kristallstruktur

Um wieder vom Raumgitter zum Kristall zu kommen, muss man sich die Punkte des Raumgitters von Bausteinen (Atomen oder Ionen oder Molekülen) besetzt denken. Da es sich um identische Punkte handelt, müssen auch die Bausteine gleichartig sein. Die Kristalle sind aber in der Regel nicht so einfach aufgebaut wie beim α -Polonium in Abb. 3.1.

Wir wollen den Kristallaufbau an einem hypothetischen Beispiel studieren. In Abb. 4.1a ist ein **Gitter** mit einer Elementarzelle in Form eines Quaders als Projektion auf die a,b-Ebene dargestellt. Wir bringen nun als Kristallbaustein das Molekül ABC in die Elementarzelle des Gitters ein, und zwar in der Weise, dass A auf den Gitterpunkt in 000 fällt (Abb. 4.1b). Die Bausteine B und C liegen dann in der Elementarzelle. Wichtig ist nun die Lage von B und C zu 000 und zu den Gittervektoren \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} . Die Bausteine in der Elementarzelle (Abb. 4.3) können festgelegt werden durch einen Vektor (Gl. (4.1)).

$$\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} \quad (4.1)$$

Die Koordinaten werden wieder zu einem Tripel zusammengefasst: x, y, z ¹.

In unserem Beispiel hätten die Bausteine die folgenden Koordinaten:

$$A: 0, 0, 0 \quad B: x_1, y_1, z_1 \quad C: x_2, y_2, z_2 .$$

*Die Anordnung der Bausteine in einer Elementarzelle heißt **Basis**.*

Durch die Gitter-Translationen wird das Molekül nun durch das ganze Gitter bewegt (Abb. 4.1c), und man kann formulieren:

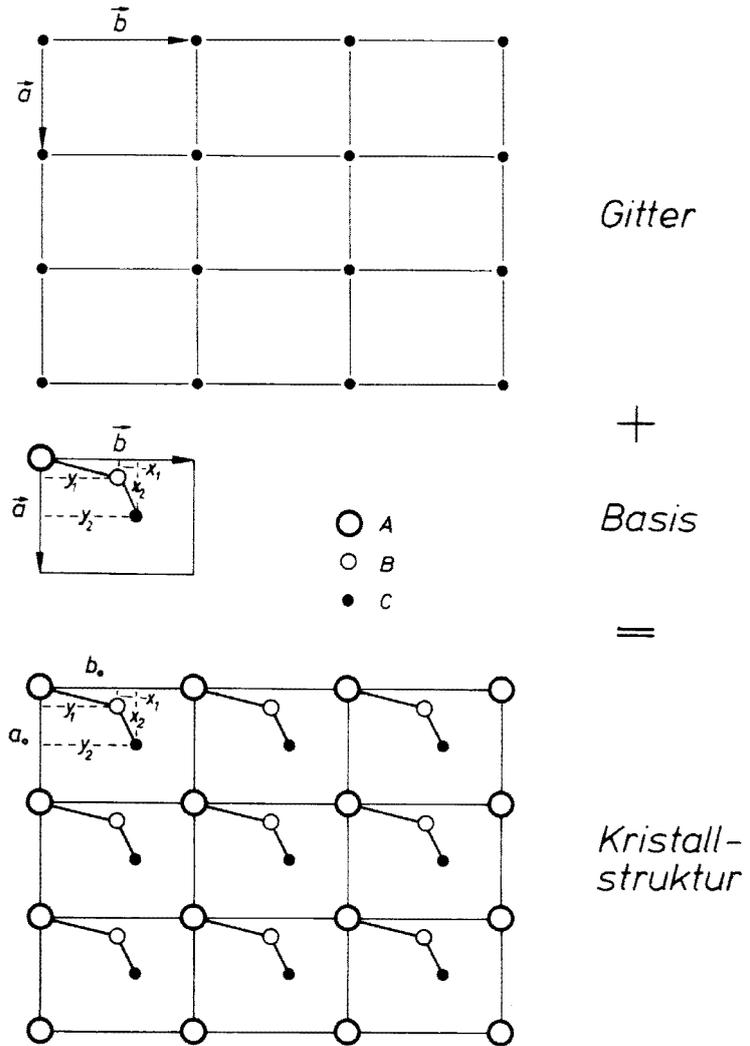
Gitter + Basis = Kristallstruktur

Daraus folgt, dass nicht nur die A-Bausteine, sondern auch B und C auf den Punkten von kongruenten Gittern (Abb. 4.2) liegen, die jeweils nur um die Beträge, wie sie sich aus der Basis ergeben, gegeneinander verschoben sind. *Alle Bausteine einer Kristallstruktur unterliegen dem gleichen Translationsprinzip.*

¹ $0 \leq x, y, z < +1$, für alle Bausteine innerhalb der Elementarzelle.

Abb. 4.1

Beziehung von Gitter (a), Basis als Anordnung der Bausteine in der Elementarzelle (b) und Kristallstruktur (c) zueinander, jeweils als Projektion auf die a, b-Ebene

**Abb. 4.2**

Alle Bausteine der in Abb. 4.1 gezeigten Kristallstruktur liegen auf den Punkten von kongruenten Gittern

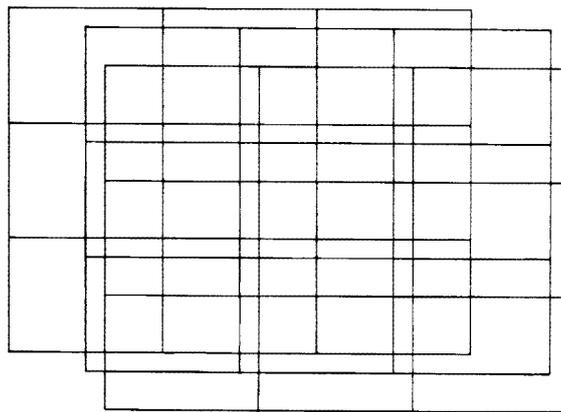
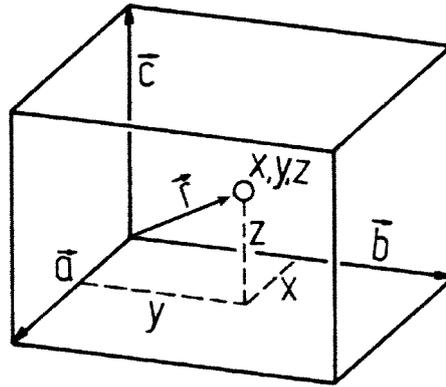


Abb. 4.3

Beschreibung eines Punktes in der Elementarzelle durch das Koordinatentripel x, y, z des Vektors $\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}$



Jetzt lässt sich der Kristall noch einfacher definieren:

D *Kristalle sind diejenigen festen chemischen Substanzen, die eine dreidimensional periodische Anordnung der Bausteine – eine Kristallstruktur – besitzen.*

Eine einfache Kristallstruktur liegt beim CsI vor. Die Elementarzelle hat die Form eines Würfels ($a_0 = b_0 = c_0 = 4,57 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)². Die Basis ist: $\text{I}^-: 0, 0, 0$; $\text{Cs}^+: \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$. In Abb. 4.4a ist eine Elementarzelle der Kristallstruktur als perspektivisches Bild dargestellt. Die Größenverhältnisse der Bausteine sind berücksichtigt. Diese Darstellungsart ist besonders bei komplizierteren Strukturen wenig informativ, da man die Lage aller Bausteine nicht erkennen kann. Deshalb gibt man meist nur die Schwerpunkte der Bausteine an (Abb. 4.4b). Neben den perspektivischen Bildern werden auch Parallelprojektionen auf eine Ebene verwendet (Abb. 4.4c).

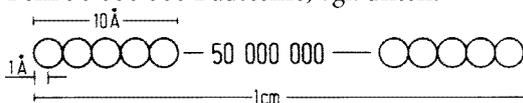
Eine wichtige Strukturgröße ist Z , die *Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle*. Beim CsI ist $Z = 1$, da nur ein Cs^+ - und ein I^- -Baustein in der Elementarzelle enthalten sind.

Aufgrund der Strukturdaten ist es möglich, die Dichte des CsI⁻ zu berechnen (Gl. (4.2)).

$$\rho = \frac{m}{V} \text{ g cm}^{-3} \quad (4.2)$$

Darin bedeutet m die Masse der sich in der Elementarzelle befindenden Bausteine (Formeleinheiten) und V das Volumen der Elementarzelle (in cm^3 !). Die Masse ei-

² $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm} = 0,1 \text{ nm}$. Ordnet man Bausteine mit dem Radius 1 \AA linear aneinander, so enthält 1 cm 50 000 000 Bausteine, vgl. unten:



$\text{\AA} = \text{Ångström}$
(nach einem schwedischen Physiker)

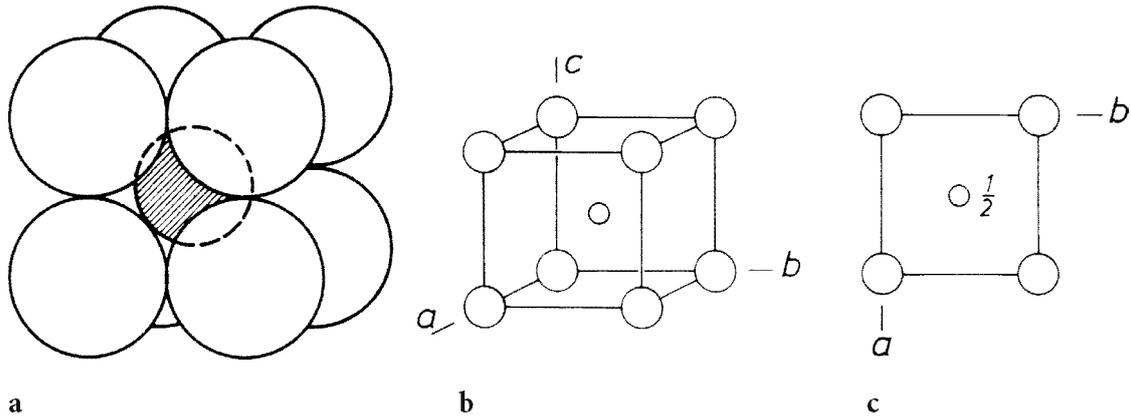


Abb. 4.4a-c Die CsI-Kristallstruktur als perspektivisches Bild unter Berücksichtigung der Größenverhältnisse der Bausteine (a), nur der Schwerpunkte der Bausteine (b), als Parallelprojektion auf (001) (c)

ner Formeleinheit erhält man aus der Beziehung M/N_A (M = molare Masse, N_A = Avogadro-Konstante)³, dann ist

$$m = \frac{Z \cdot M}{N_A} \quad \text{und} \quad (4.3)$$

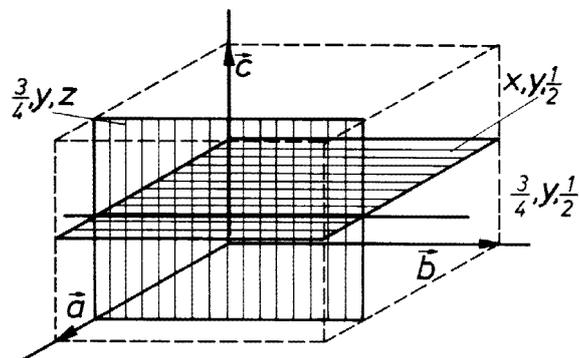
$$\rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V} \text{ gcm}^{-3} \quad (4.4)$$

Daraus ergibt sich mit $M = 259,81 \text{ g/mol}$ und $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

$$\rho_{\text{CsI}} = \frac{1 \cdot 259,81}{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 4,57^3 \cdot 10^{-24}} = 4,52 \text{ gcm}^{-3} \quad (4.5)$$

Bei einer Strukturbestimmung geht man den umgekehrten Weg. Man bestimmt über die gemessene Dichte die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Abb. 4.5
Beschreibung von Geraden und Ebenen in der Elementarzelle durch die Koordinaten x, y, z



³ Die molare Masse einer chemischen Verbindung enthält $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ Moleküle (Formeleinheiten).

Die (hkl) und $[uvw]$ geben nur die Lage von Scharen von Netzebenen und Gittergeraden an, aber es ist häufig zweckmäßig, bestimmte Ebenen und Geraden in der Elementarzelle zu beschreiben. Dies ist mit den Koordinaten x,y,z möglich. So legen z. B. die Koordinaten $x,y,\frac{1}{2}$ alle jene Punkte fest, die auf der Ebene liegen, die parallel zur a,b -Ebene angeordnet ist und \vec{c} in $\frac{1}{2}$ schneidet. In Abb. 4.5 sind die Ebenen $x,y,\frac{1}{2}$ und $\frac{3}{4},y,z$ eingetragen. Die Schnittgerade der beiden Ebenen hat – wie man leicht erkennen kann – die Koordinaten $\frac{3}{4},y,\frac{1}{2}$.

4.1 Übungsaufgaben

Aufgabe 4.1. Am Cuprit – einem Kupferoxid – wurde bestimmt:

Gitter: $a_0 = b_0 = c_0 = 4,27 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Basis: Cu: $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$; $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$

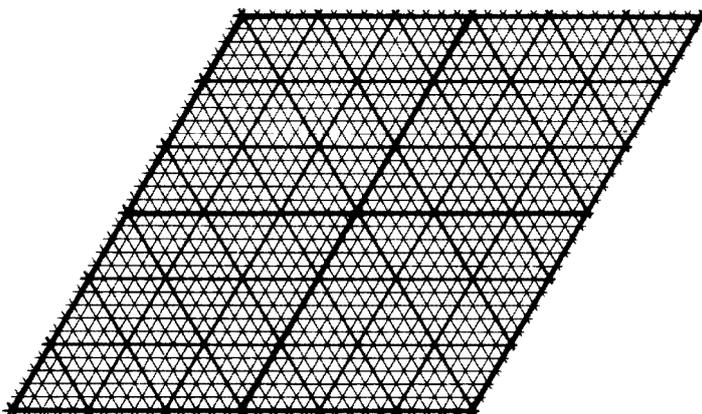
O: $0,0,0$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

- Zeichnen Sie eine Projektion der Struktur auf $x,y,0$ (a,b -Ebene) und ein perspektivisches Bild der Struktur.
- Geben Sie der Verbindung eine chemische Formel. Wie groß ist Z (Zahl der Formeleinheiten/Elementarzelle)?
- Berechnen Sie den kleinsten Cu-O-Abstand.
- Wie groß ist die Dichte des Cuprits?

Aufgabe 4.2. An einem AlB_2 -Kristall wurden die Gitterkonstanten

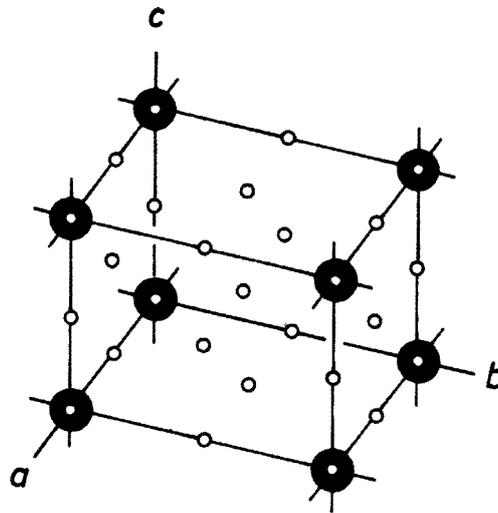
$a_0 = b_0 = 3,00 \text{ \AA}$, $c_0 = 3,24 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ bestimmt. Al liegt auf $0,0,0$; B hat die Koordinaten $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$ und $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}$.

- Zeichnen Sie von der Kristallstruktur eine Projektion von 4 EZ auf (001) .



- Berechnen Sie den kleinsten Al-B-Abstand.
- Wie groß ist die Dichte des AlB_2 ?

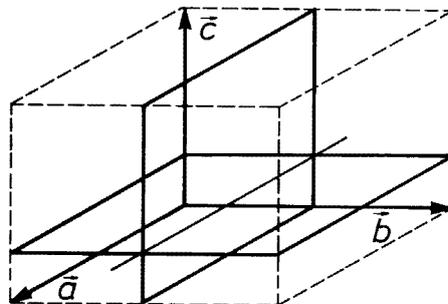
Aufgabe 4.3. In die nachstehende Elementarzelle eines Gitters sind kleine Kreise eingetragen (wir werden sie später als Inversionszentren kennen lernen). Beschreiben Sie die Lage dieser Kreise durch Koordinaten.



Aufgabe 4.4. Zeichnen Sie die Elementarzelle eines Gitters und beschreiben Sie die Lage der „Kanten“ durch Koordinaten.

Aufgabe 4.5. Zeichnen Sie die Elementarzelle eines Gitters und beschreiben Sie die Lage der „Flächen“ der Elementarzelle durch Koordinaten.

Aufgabe 4.6. Bezeichnen Sie die in die Elementarzelle eingezeichneten Ebenen und Geraden durch Koordinaten.



Aufgabe 4.7. Zeichnen Sie eine Elementarzelle in Form eines Würfels. Skizzieren Sie eine Ebene mit den Koordinaten x, x, z und Geraden mit den Koordinaten $x, x, 0$ und x, x, x .