

2.1 Das Translationsgitter

Von Kristallen spricht man, wenn die atomaren Bausteine eines festen Stoffes eine Fernordnung in allen drei Raumrichtungen aufweisen. Es genügt dann zur Beschreibung des Aufbaus eines Kristalls die Kenntnis des kleinsten sich wiederholenden „Motivs“, das zur Charakterisierung der Struktur genügt, sowie die Länge und Richtung der drei Vektoren, die dessen Aneinanderreihung im Raum beschreiben (Abb. 2.1). Das „Motiv“ kann ein Molekül sein wie in Abb. 2.1 oder eine Baugruppe einer vernetzten Struktur, meistens sind es mehrere solcher Einheiten, die durch Symmetrioperationen ineinander zu überführen sind (z. B. Abb. 2.2). Die drei Vektoren $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$, die die *Translation* des Motivs in drei Raumrichtungen beschreiben, nennt man *Basisvektoren*. Durch deren Aneinanderreihen im Raum wird das sogenannte *Translationsgitter* („lattice“) aufgespannt. Jeder Punkt im Translationsgitter lässt sich durch einen Vektor $\mathbf{r}$ beschreiben,

$$\mathbf{r} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c} \quad (2.1)$$

wobei n_1 , n_2 und n_3 ganze Zahlen sind. Es ist wichtig, sich zu vergegenwärtigen, dass das Translationsgitter ein abstraktes mathematisches Gebilde ist, dessen Nullpunkt prinzipiell beliebig in einer konkreten Kristallstruktur gewählt werden kann. Legt man ihn z. B. in ein bestimmtes Atom, so weiß man, dass an jedem Punkt des Translationsgitters genau dasselbe Atom in genau derselben Umgebung wiederkehren muss. Man kann den Ursprung natürlich auch in eine Lücke der Struktur legen. Man kann die Translation als Symmetrioperation sehen, da der Zustand nach deren Anwendung vom Ausgangszustand nicht unterscheidbar ist.

Unglücklicherweise hat sich auch eine andere, sprachliche Verwendung des Begriffs Gitter eingebürgert: der nicht korrekte Begriff „Kochsalzgitter“ meint an sich eine Struktur vom Kochsalz-Typ.

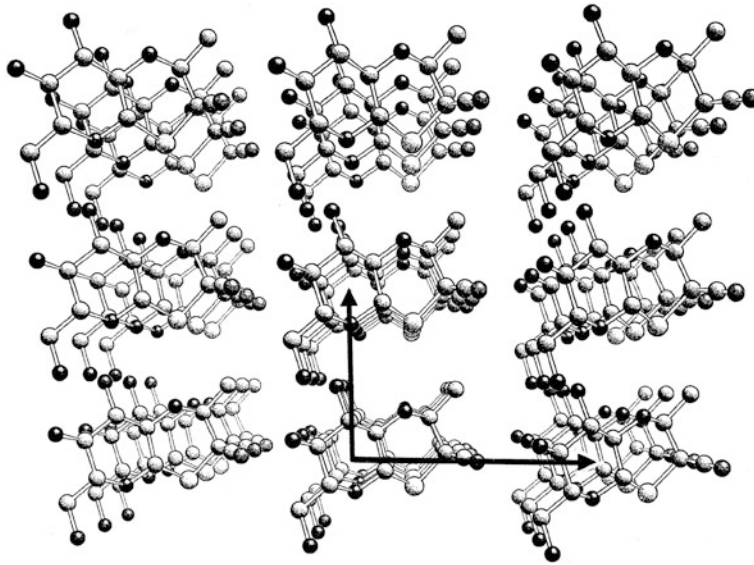


Abb. 2.1 Ausschnitt aus einer einfachen Molekülstruktur mit eingezeichneten Basisvektoren (dritter Vektor senkrecht zur Zeichenebene)

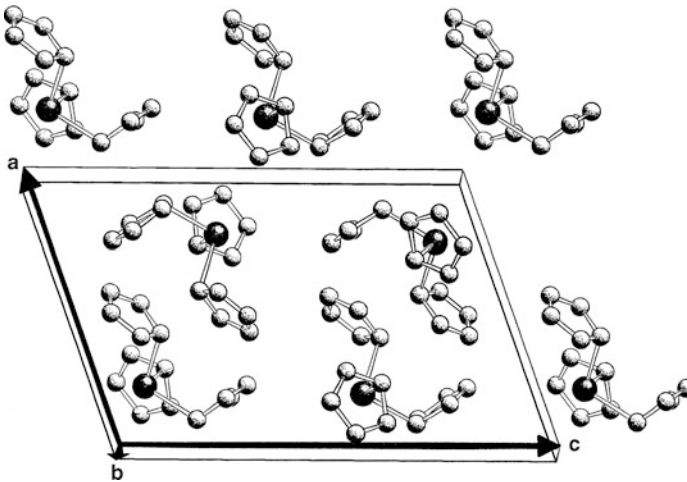


Abb. 2.2 Komplexere Struktur mit Motiv aus 4 unterschiedlich orientierten Molekülen von $(C_5H_5)_3Sb$. Translation in der b -Richtung nicht gezeichnet

2.1.1 Die Elementarzelle

Die kleinste Masche des Translationsgitters nennt man auch die *Elementarzelle* („unit cell“), die durch die *Gitterkonstanten* („lattice constants“) a, b, c (die Beträge der Basis-

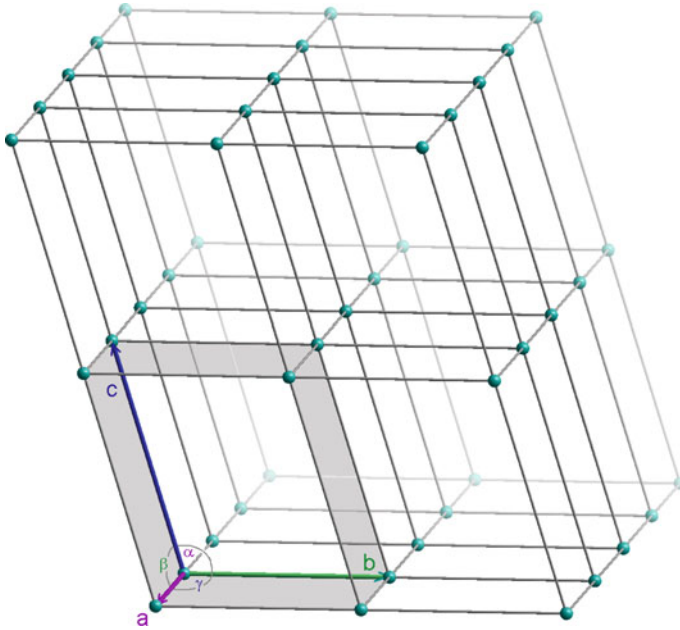


Abb. 2.3 Ausschnitt aus einem Translationsgitter

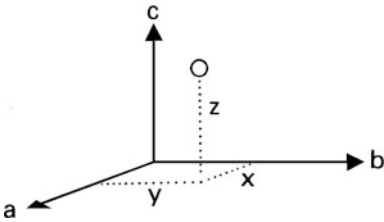
vektoren) und die drei zwischen den Basisvektoren aufgespannten *Winkel* α , β , γ charakterisiert wird. Dabei ist α der Winkel zwischen den Basisvektoren $\mathbf{b}$ und $\mathbf{c}$, β zwischen $\mathbf{a}$ und $\mathbf{c}$ und γ zwischen $\mathbf{a}$ und $\mathbf{b}$ (Abb. 2.3).

Die Größe der Gitterkonstanten liegt bei „normalen“ anorganischen oder organischen Strukturen, auf deren Bestimmung sich dieses Buch beschränkt, zwischen etwa 300 und 5000 pm, bei Proteinstrukturen u. ä. können sie bis zu mehreren 10 000 pm betragen. Um eine Kristallstruktur zu bestimmen, genügt es, den Inhalt dieser Elementarzelle zu ermitteln, also Art und räumliche Lage aller darin befindlichen Atome. Dies sind meist zwischen einem und einigen tausend Atomen.

2.1.2 Atomparameter

Zur Beschreibung der räumlichen Lage eines Atoms benutzt man vorteilhafterweise das durch die Basisvektoren aufgespannte *kristallographische Achsensystem*, das also auch schiefwinklig sein kann, und spricht dann von der $\mathbf{a}$ -, $\mathbf{b}$ - oder $\mathbf{c}$ -Achse. Man benützt darin die Gitterkonstanten als Einheiten und gibt die Atomlagen durch die *Atomparameter* (*fractional (atomic) coordinates*) x , y , z an, die Bruchteile der Gitterkonstanten darstellen (Abb. 2.4). Für die Koordinaten eines Atoms im Zentrum der Elementarzelle wird z. B. kurz $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ geschrieben. Will man eine Struktur auf Grund von publizierten Atompara-

Abb. 2.4 Angabe der Atomparameter x, y, z in Einheiten der Basisvektoren



metern zeichnen, so muss man also die Gitterkonstanten und Winkel kennen. Dann kann man für jedes Atom die „absoluten“ Koordinaten xa, yb, zc in einem passenden Maßstab entlang der kristallographischen Achsen abtragen.

2.1.3 Die sieben Kristallsysteme

Eine weitere wichtige Eigenschaft fast aller Kristalle ist – neben der dreidimensionalen Periodizität – das Auftreten von zusätzlicher *Symmetrie*. Sie wird eingehender in Kap. 6 behandelt, hier soll sie jedoch im Vorgriff soweit Erwähnung finden, als ihr Vorhandensein natürlich auch die Gestalt des Translationsgitters beeinflusst. Liegt z. B. im Kristall senkrecht zur **b**-Achse eine Spiegelebene, so müssen **a**- und **c**-Achse zwangsläufig innerhalb dieser Ebene liegen, also rechtwinklig zur **b**-Achse stehen. Liegt entlang der **c**-Achse eine dreizählige Drehachse, so muss der Winkel γ zwischen **a**- und **b**-Achse 120° sein. Untersucht man alle unterscheidbaren Symmetriemöglichkeiten für Translationsgitter, so kann man sie in sieben Klassen einteilen, die 7 *Kristallsysteme* (Tab. 2.1). Sie unterscheiden sich durch die Restriktionen in ihrer „Metrik“, den Abmessungen des Translationsgitters, die durch die Symmetrieelemente gefordert werden.

Konventionen Um eine einheitliche und eindeutige Beschreibung von Kristallstrukturen zu gewährleisten, hat man sich auf gewisse Regeln geeinigt, nach denen man die Achsen der Elementarzellen benennt: Generell werden die Achsen „rechtshändig“ aufgestellt. Zeigt **a** nach vorne, **b** nach rechts, so muss **c** nach oben zeigen. Wenn man Daumen, Zeige- und Mittelfinger der rechten Hand spreizt, wie ein Kellner, der auf diesen drei Fingern ein Tablett

Tab. 2.1 Die sieben Kristallsysteme und die Restriktionen in ihrer Metrik. Zur Winkeldefinition vgl. Abb. 2.4

Restriktionen in	Gitterkonstanten	Winkeln
Triklin	Keine	Keine
Monoklin	Keine	$\alpha = \gamma = 90^\circ$
Orthorhombisch	Keine	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal, hexagonal	$a = b$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Kubisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

hält, und vom Daumen angefangen die Achsen $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ zuordnet, so zeigen die Finger die Richtungen eines rechtshändigen Achsensystems an. Während im *triklinen* Kristallsystem keine Restriktionen bezüglich der Achsen und Winkel gelten, tritt im *monoklinen* eine ausgezeichnete Richtung auf, nämlich die Achse, die senkrecht auf den beiden anderen steht. Heute wird üblicherweise die $\mathbf{b}$ -Achse dieser Richtung zugeordnet, so dass der freie monokline Winkel β heißt (2. Aufstellung, „2nd setting“); $\mathbf{a}$ - und $\mathbf{c}$ -Achse werden so gewählt, dass β stets $> 90^\circ$ ist. Früher wurde oft auch die $\mathbf{c}$ -Achse entsprechend zugeordnet (1. Aufstellung, monokliner Winkel γ , „1st setting“). Die $\mathbf{c}$ -Achse wird stets als ausgezeichnete Richtung im *trigonalen*, *hexagonalen* und *tetragonalen* Kristallsystem benutzt.

Hat man die Elementarzelle eines unbekannten Kristalls experimentell bestimmt, so gibt also die Metrik einen Hinweis auf das Kristallsystem. Entscheidend ist jedoch stets das Vorliegen der entsprechenden Symmetrieelemente, worüber oft erst in einem späteren Stadium der Strukturbestimmung entschieden werden kann. Dass die Restriktionen in der Metrik im Rahmen der experimentellen Fehler erfüllt sind, ist *notwendige Voraussetzung*, jedoch *nicht hinreichende Bedingung* für die Zuteilung zu einem bestimmten Kristallsystem. So findet man häufig, z. B. bei den Kryolithen $\text{Na}_3\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$, Elementarzellen, bei denen alle Winkel innerhalb weniger zehntel Grad zu 90° gemessen werden, die jedoch trotzdem nicht orthorhombisch sind, sondern nur monoklin. Hier sind die β -Winkel zufällig dicht bei 90° .

2.2 Die 14 Bravais-Gitter

Bei der Besprechung des Translationsgitters wurde davon ausgegangen, dass die kleinstmöglichen Basisvektoren im Kristall angegeben werden. Die kleinste dreidimensionale Masche in diesem Gitter, die Elementarzelle, ist dann die kleinste Volumeneinheit, die repräsentativ für den ganzen Kristall ist. Man nennt dies eine „*primitive Zelle*“. Wie Abb. 2.5 zeigt, gibt es jedoch stets mehrere Möglichkeiten, in einem vorgegebenen Translationsgitter Basisvektoren zu definieren: Alle hier in einer zweidimensionalen Projektion gezeichneten Zellen sind primitiv und haben dasselbe Volumen. Man wird nun zur Beschreibung der Kristallstruktur diejenige Aufstellung wählen, mit der man die Symmetrieeigenschaften am besten beschreiben kann. Das heißt, dass man die Elementarzelle stets so legt, dass sie mit dem Kristallsystem der *höchstmöglichen Symmetrie* vereinbar ist. Meist bedeutet dies, dass man, wenn möglich, orthogonale oder hexagonale Achsen-

Abb. 2.5 Verschiedene primitive Elementarzellen in einem Translationsgitter

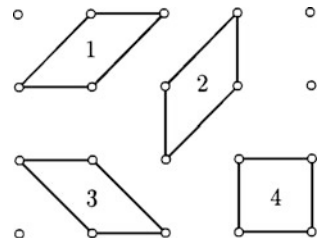
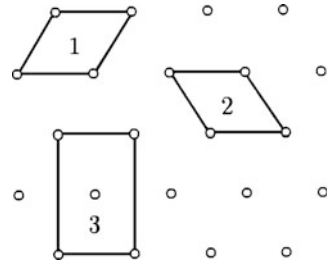


Abb. 2.6 Zentriertes Translationsgitter bei Wahl von Zelle 3



Aufstellungen sucht. Den Nullpunkt wird man dann so wählen, dass er in einem Symmetriezentrum liegt, falls vorhanden. Es gibt nun häufig Symmetrien in Kristallen, bei denen die primitive Elementarzelle in allen Varianten schiefwinklig ist (Abb. 2.6), wo jedoch eine Zelle mit größerem (2, 3, oder 4-fachem) Volumen die Beschreibung in einem höhersymmetrischen Kristallsystem erlaubt. Um die Symmetrieeigenschaften vernünftig beschreiben zu können, ist es in solchen Fällen stets besser, die größeren Zellen zu benutzen, die dann jedoch in ihrem Inneren oder auf ihren Flächenmitten zusätzliche Punkte des Translationsgitters enthalten. Man nennt sie deshalb *zentrierte Zellen* und sagt, sie sind 2-, 3- oder 4-fach primitiv.

Beschreibt man das Translationsgitter mit diesen der Symmetrie angepassten größeren Achsen, so erhält man zusätzlich zu den sieben primitiven Gittern der Kristallsysteme sieben weitere zentrierte Gitter, insgesamt kann man also 14 sogenannte *Bravais-Gitter* unterscheiden. Sie werden durch folgende Symbole gekennzeichnet: *P* für ein primitives Gitter, *A*, *B*, *C* für *einseitig flächenzentrierte Gitter*, in denen ein zusätzlicher Translationspunkt auf der Mitte der *A*-Fläche (zwischen *b*- und *c*-Achse aufgespannt) bzw. der *B*- oder *C*-Fläche sitzt. Dadurch wird das Volumen der primitiven Zelle verdoppelt. Mit *F* wird die gleichzeitige Zentrierung aller Flächen unter Vervierfachung des Volumens gekennzeichnet (*allseitige Flächenzentrierung*). Verdopplung des Volumens erfolgt bei der *Raumzentrierung* (*Innenzentrierung*) *I*, bei der ein zusätzlicher Translationspunkt in der Zellmitte sitzt (fast alle Metalle kristallisieren in einem kubisch-flächenzentrierten oder einem kubisch-raumzentrierten Gitter).

Achtung: Im kubischen CsCl-Typ befindet sich Cs an den Ecken der würfelförmigen Elementarzelle, Cl in der Zellmitte. Die Zelle ist trotzdem kubisch primitiv. Nur wenn dasselbe Atom bzw. Molekül mit identischer Orientierung und Umgebung auftritt, ist Zentrierung gegeben. Anders ausgedrückt muss die Verschiebung des Nullpunkts unseres Achsensystems in den Zentrierungspunkt zu einem von der Ausgangslage ununterscheidbaren Ergebnis führen.

2.2.1 Hexagonale, trigonale und rhomboedrische Systeme

Sowohl *hexagonale* (mit 6-zähligen Symmetrien) als auch *trigonale* Systeme (mit 3-zähligen Symmetrien) lassen sich durch ein *hexagonales Achsensystem* beschreiben ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$). Es zeichnet sich durch sechszählige Drehach-

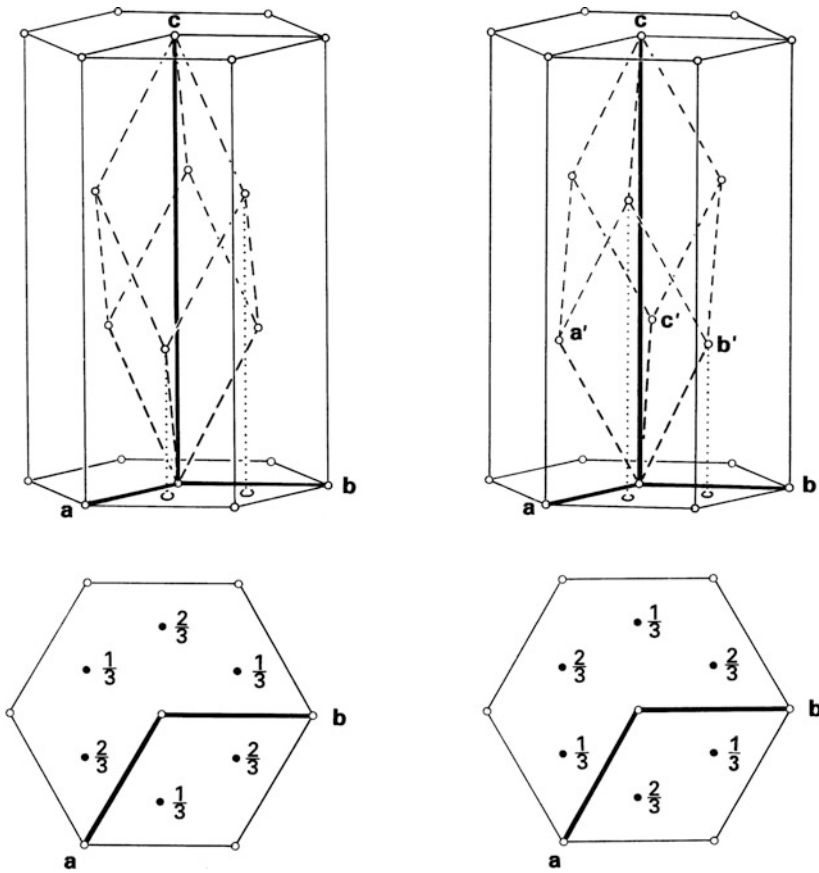


Abb. 2.7 Rhomboedrische Elementarzelle in *obverse* (links) und *reverse* (rechts) hexagonaler Aufstellung

sen im Translationsgitter entlang der c -Achse aus. Deshalb findet man in der Literatur oft das trigonale Kristallsystem nicht als eigene Klasse aufgeführt, so dass man nur 6 Kristallsysteme unterscheidet. Einen Sonderfall im trigonalen System stellen die *rhomboedrischen* Elementarzellen dar: Sucht man die kleinste primitive Zelle auf, so gelten hier die Restriktionen $a = b = c$ und $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$. Man kann sich diese Zellen gut als durch Streckung oder Stauchung eines Würfels entlang einer Raumdiagonalen entstanden vorstellen, wobei der Würfel selbst als Spezialfall eines Rhomboeders mit $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ betrachtet werden kann. Die ausgezeichnete Symmetrierichtung, in der die 3-zählige Symmetrieachse liegt, ist die Raumdiagonale. Um diese Symmetrieeigenschaft mathematisch einfach beschreiben zu können, ist es wieder vorteilhaft, zu einer – nun zweifach in den Punkten $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}$ und $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}$ zentrierten – trigonalen Zelle hexagonaler Metrik mit dreifachem Volumen überzugehen, in der nun die c -Achse die ausgezeichnete Achse ist (Abb. 2.7). Dies nennt man die *obverse* Aufstellung einer rhom-

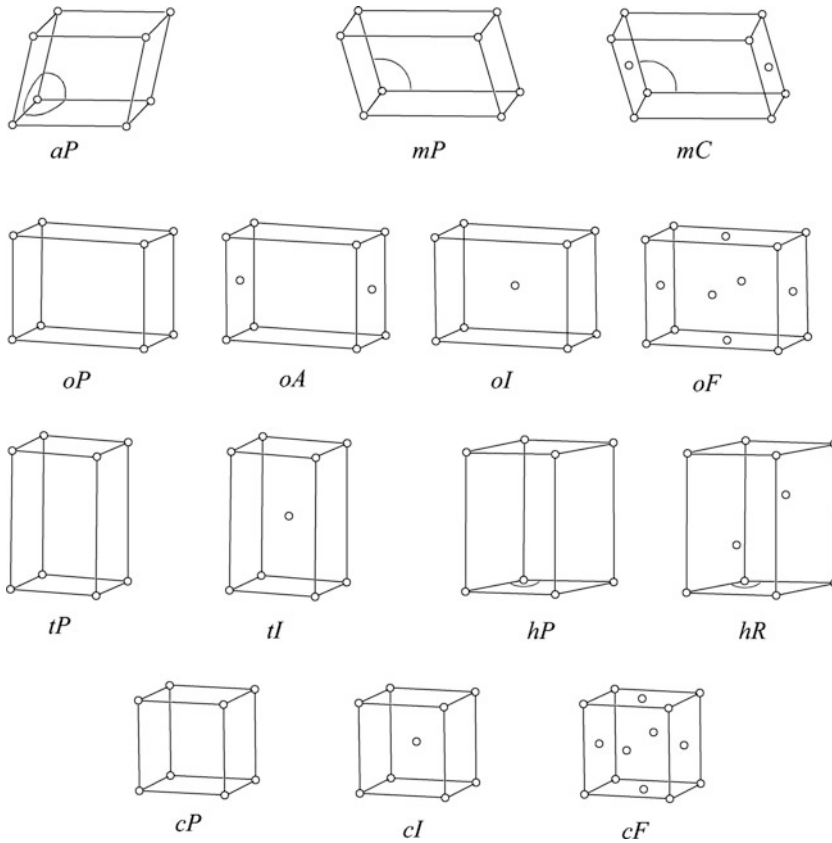


Abb. 2.8 Die 14 Bravais-Gitter. *aP* triklin; *mP* monoklin; *mC* monoklin *C*-zentriert, auch in *mI* transformierbar; *oP* orthorhombisch primitiv; *oA* orthorhombisch *A*-zentriert, auch *oC* üblich; *oI* orthorhombisch innen-(raum-)zentriert; *oF* orthorhombisch allseits flächenzentriert; *tP* tetragonal primitiv; *tI* tetragonal innen-(raum-)zentriert; *hP* trigonal oder hexagonal primitiv; *hR* rhomboedrisch, hexagonal aufgestellt; *cP* kubisch primitiv; *cI* kubisch innen-(raum-)zentriert; *cF* kubisch allseits flächenzentriert

boedrischen Elementarzelle. Sie ist die Standardaufstellung für rhomboedrische Systeme. Eine alternative sog. *reverse* Aufstellung erhält man durch Wahl von um 60° um *c* gedrehten *a*- und *b*-Achsen. Dadurch erfolgt die Zentrierung in den Punkten $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}$ und $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}$. Die *Rhomboeder-Zentrierung* wird durch das Symbol *R* ausgedrückt.

Alle 14 Bravais-Gitter sind in Abb. 2.8 zusammengestellt und mit ihren sog. Pearson-Symbolen bezeichnet. Man sieht, dass in den verschiedenen Kristallsystemen nur bestimmte Zentrierungen sinnvoll sind.

Eine *B*-Zentrierung im monoklinen Achsensystem (*b* als ausgezeichnete Achse) wäre unsinnig, da die primitive Zelle ebenfalls schon monokline Symmetrie hat (Abb. 2.9). Wie Abb. 2.10 veranschaulicht, kann man jede monoklin *C*-zentrierte Zelle auch raum-

Abb. 2.9 Unnötige monokline *B*-Zentrierung (große Zelle, gestrichelt) und richtige primitive *P*-Zelle (stark gezeichnet)

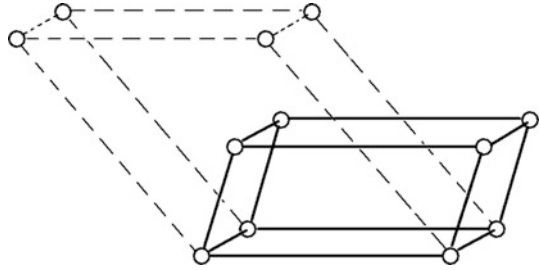
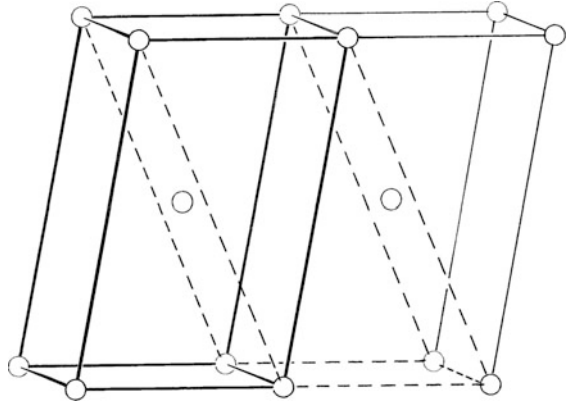


Abb. 2.10 Alternative *C*-Zentrierung (gestrichelt) und hier vorzuziehende *I*-Zentrierung (stark gezeichnet) im monoklinen Kristallsystem. Blick etwa auf die *a*, *c*-Ebenen



zentriert beschreiben. Es ist empfehlenswert, stets diejenige der beiden gleichberechtigten Aufstellungen zu wählen, die den kleineren monoklinen Winkel β ergibt (aber $> 90^\circ$).

2.2.2 Reduzierte Zellen

Um systematisch zu prüfen, ob eine experimentell ermittelte Elementarzelle durch Achsentransformation evtl. in eine „bessere“ Zelle höherer Symmetrie umgewandelt werden kann, wurden Algorithmen entwickelt, die für jede Zelle zuerst eine standardisierte sog. reduzierte primitive Zelle ermitteln (Delauney-Reduktion). Diese muss die Bedingungen erfüllen, dass $a \leq b \leq c$ und alle Winkel entweder $\leq 90^\circ$ oder alle $\geq 90^\circ$ sind. Für jeden beliebigen Kristall gibt es genau eine Zelle, die diese Bedingungen erfüllt. Eine nützliche Anwendung der reduzierten Zellen ist daher die Kontrolle, ob eine Struktur bereits in der Literatur bekannt ist. Vergleicht man reduzierte Zellen aus Datenbanken (s. Kap. 13), so findet man äquivalente Elementarzellen, auch wenn sie ursprünglich anders aufgestellt wurden. Solche Tests sind immer nützlich, bevor man aufwändige Intensitätsmessungen (Kap. 7) beginnt. Eine zweite wichtige Anwendung der reduzierten Zellen ist, dass man anhand klarer Kriterien aus ihrer Metrik, die man meist in Form der sog. Niggli-Matrix (Gl. 2.2) darstellt, die mögliche „richtige“ konventionelle Elementarzelle ableiten kann

(Int. Tables, Vol. A, Kap. 9).¹

$$\text{Niggli-Matrix: } \begin{pmatrix} a^2 & b^2 & c^2 \\ bc \cos \alpha & ac \cos \beta & ab \cos \gamma \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

Die Berechnung der reduzierten und die Transformation zur konventionellen Zelle wird normalerweise mit der Steuersoftware der Einkristall-Diffraktometer vorgenommen. Sie liefert also Klarheit über den möglichen Bravaistyp unseres Kristalls. Da hier jedoch lediglich die Metrik des Translationsgitters geprüft wird, kann die Symmetrie trotzdem niedriger sein (nie höher). Wie man überhaupt Elementarzellen experimentell bestimmt, wird in den folgenden Kap. 3, 4 und 7 behandelt.

¹ Die ‚International Tables for Crystallography‘ [1–8] gehören zum Rüstzeug jedes Kristallographen. Die aktuelle Ausgabe umfasst die Bände A–G, sowie A1 (siehe it.iucr.org). Wichtig ist vor allem der derzeit in der 5. Auflage lieferbare Band A, der die Kristallsymmetrie, insbesondere die Raumgruppen, behandelt, und zu dem es eine günstige ‚teaching edition‘ gibt. Der Band C enthält viele nützliche Tabellen, z. B. zu Absorption oder zu Bindungslängen. Band F behandelt die Kristallographie biologischer Makromoleküle. Inzwischen sind auch alle Bände in einer Online-Version zugänglich.

Kristallstrukturbestimmung

Massa, W.

2015, XII, 243 S. 109 Abb.,

ISBN: 978-3-658-09412-6