

# Übung 3

## Festkörper- und Materialchemie

(WiSe 2025/2026)

Jun.-Prof. Dr. M. Suta – Photoaktive Materialien – HHU Düsseldorf

---

### Aufgabe 1

Ermitteln Sie zu den folgenden Raumgruppentypen die Zentrierung des jeweiligen Bravais-Gitters, die entsprechende Kristallklasse und das zugehörige Kristallsystem. Handelt es sich bei der Kristallklasse jeweils um die Holoedrie (also die maximal mögliche Symmetrie innerhalb des Kristallsystems)?

(a)  $P2_1/c$  (Nr. 14)

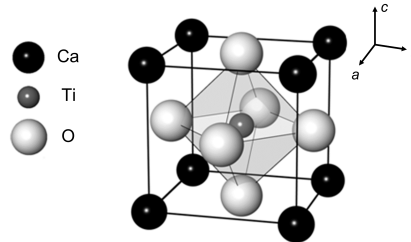
(b)  $I422$  (Nr. 97)

(c)  $Cccm$  (Nr. 66)

(d)  $I2_13$  (Nr. 199) (*Hinweis:* Vorsicht, hier hilft vermutlich am ehesten ein Ausschlussverfahren.)

## Aufgabe 2

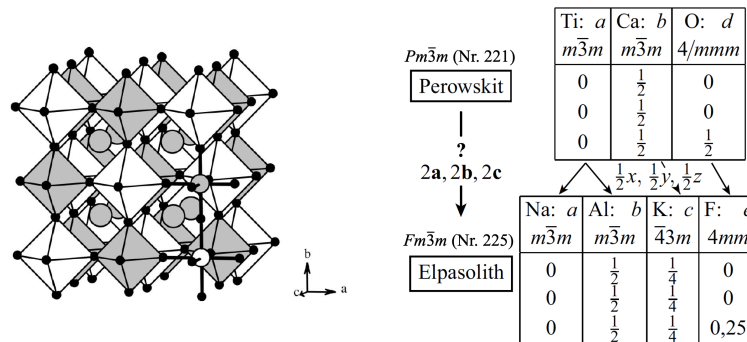
In **Übung 1** hatten wir den Perowskit ( $\text{CaTiO}_3$ ) kennengelernt, der in einem kubischen Kristallsystem kristallisiert. Die Strukturdarstellung ist nochmal unten gezeigt.



- (a) Leiten Sie für die untere Darstellung die charakteristischen Symmetrieelemente der Raumgruppe ab. Die festgelegte Reihenfolge der Blickrichtungen in einem kubischen Kristallsystem ist  $c \equiv [001]$ ,  $[111]$  und  $[110]$ .  
(*Hinweis*: Damit leiten Sie typischerweise ein Langsymbol der Raumgruppe her.)
- (b) Wie hoch ist die Zahl der Formeleinheiten an  $\text{CaTiO}_3$  in dieser Zelle? Welche Vermutung für den Bravais-Gittertypen liegt damit nahe und welche Raumgruppe resultiert dann insgesamt?
- (c) In Übung 1 hatten wir gesehen, dass die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen ebenfalls an der kubisch dichten Kugelpackung beteiligt sind. Welche Koordinationszahl erwarten Sie daher für die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen?
- (d) Durch wie viele  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen und durch wie viele  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen sind die  $\text{O}^{2-}$ -Ionen im Perowskit koordiniert? Welche Lagesymmetrie erwarten Sie daher für die  $\text{O}^{2-}$ -Ionen?
- (e) Das schwerere Analog  $\text{BaTiO}_3$  kommt in mehreren Polymorphen vor, die sich durch Temperaturvariation ineinander umwandeln lassen. Neben der kubisch kristallisierenden Perowskit-Variante existieren auch ein orthorhombisch kristallisierendes (Raumgruppe  $C2mm$  (Nr. 35)) sowie tetragonal verzerrtes Polymorph mit Raumgruppe  $P4mm$  (Nr. 99), das für ferroelektrische Anwendungen von Interesse ist. Ordnen Sie die Polymorphe in ihrer zu erwartenden Stabilitätsabfolge mit **steigender** Temperatur.

### Aufgabe 3

Bei Verachtfachung der gezeigten Zelle in allen drei Raumrichtungen (also Verdopplung in jeweils eine der drei Richtungen) und Ersatz der  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen durch alternierend variierende Kationen gelangt man zum *Elpasolith-Typ*, repräsentiert durch  $\text{K}_2\text{Na}[\text{AlF}_6]$ . Dieser ist unten gezeigt und kristallisiert im Raumgruppentyp  $Fm\bar{3}m$  (Nr. 225).



Dabei handelt es sich um eine sogenannte *Überstruktur* des Perowskit-Typs. Wir wollen nun die Verwandtschaft zwischen dem Perowskit und dem Elpasolith etwas näher untersuchen.

- (a) Oben sehen Sie einen teilweise ausgefüllten Bärnighausen-Stammbaum für die Relation zwischen den beiden Strukturtypen. Um was für einen Symmetrieübergang (Art und Index) handelt es sich Übergang vom Perowskit in seine Überstruktur? *Hinweis: Der Index  $i$  eines Übergangs in eine Überstruktur errechnet sich über*

$$i = \frac{Z_{\text{neu}}}{Z_{\text{alt}}} \cdot \frac{N_{\text{alt}}}{N_{\text{neu}}}$$

mit  $Z$  als Zahl der Formeleinheiten und  $N$  als Zahl der Atome pro Formeleinheit in der neuen bzw. alten Struktur.

- (b) Vervollständigen Sie die Multiplizitäten der Wyckoff-Lagen im Perowskit. Nutzen Sie dazu die in Aufgabe 1 (oder in Übung 1) gefundene Zahl der Formeleinheiten  $Z$ .
- (c) Vervollständigen Sie, basierend auf Ihren Ergebnissen aus Aufgabenteil (b), nun auch die Multiplizitäten der Wyckoff-Lagen im Elpasolith-Strukturtyp.
- (d) Ein Hettotyp, der sich wiederum aus dem Elpasolith ableiten lässt, ist der *Kryolith*,  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  (nicht zu verwechseln mit *Kryptonit*, das Superman seine Kräfte entzieht...). Unter Standardbedingungen kristallisiert diese Verbindung in der Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14) und die Oktaeder sind ein wenig zueinander verkippt. Betrachten Sie die besetzten Lagen im Elpasolith und begründen in **max. einem Satz**, woher diese Verkipfung aufgrund der Zusammensetzung des Kryoliths rühren könnte.