

A large, semi-transparent silhouette of a person's head and shoulders, facing right, is positioned on the left side of the slide. The person appears to be wearing a graduation cap and holding a book.

Festkörper- und Materialchemie

06.11.2025

Jun.-Prof. Dr. Markus Suta

Anorganische Photoaktive Materialien
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf



www.photoaktivematerialien.hhu.de



markus.suta@hhu.de



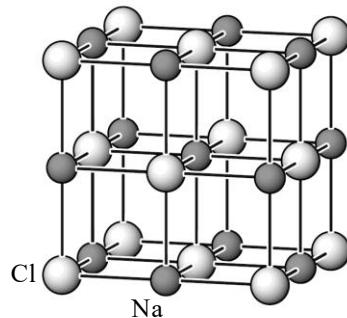
@markussuta.bsky.social

Heutiger Ablaufplan

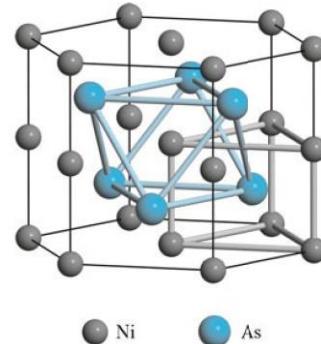
Lernziele für heute:

- Translationssymmetrieelemente
- Nächste Woche:
 - Raumgruppentypen
 - International Tables for Crystallography A und Informationen im Raumgruppensymbol

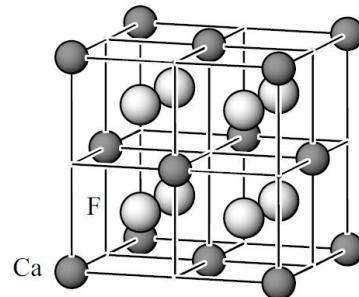
Kochsalz-Strukturtyp (NaCl)



Nickelarsenid-Strukturtyp (NiAs)



Fluorit-Strukturtyp (CaF₂)

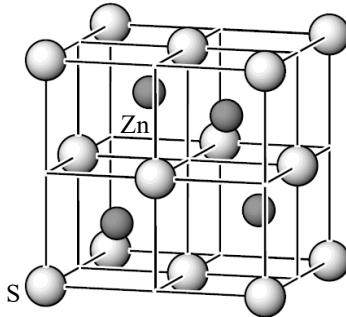


- *ccp* der Anionen
- Kationen besetzen alle verfügbaren Oktaederlücken (1:1-Stöchiometrie)
- Zahl der Formeleinheiten $Z = 4$
- Raumgruppentyp $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225)

- *hcp* der Anionen
- Kationen besetzen alle verfügbaren Oktaederlücken (1:1-Stöchiometrie)
- Zahl der Formeleinheiten $Z = 2$
- Raumgruppentyp $P6_3/mmc$ (Nr. 194)

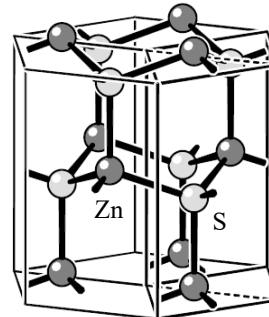
- *ccp* der (größeren) **Kationen**
- (Kleinere) **Anionen** besetzen alle verfügbaren Tetraederlücken (1:2-Stöchiometrie)
- Zahl der Formeleinheiten $Z = 4$
- Raumgruppentyp $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225)

Zinkblende-Strukturtyp (ZnS)



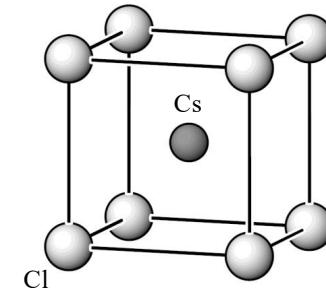
- *ccp* der Anionen
- Kationen besetzen die Hälften aller verfügbaren Tetraederlücken (1:1-Stöchiometrie)
- Zahl der Formeleinheiten $Z = 4$
- Raumgruppentyp $F\bar{4}3m$ (Nr. 216)

Wurtzit-Strukturtyp (ZnS)



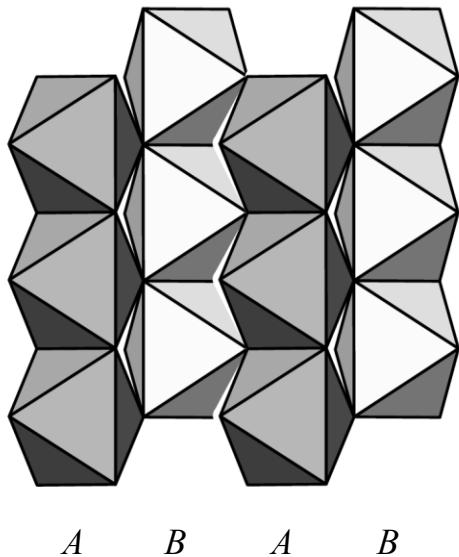
- *hcp* der Anionen
- Kationen besetzen die Hälften aller verfügbaren Tetraederlücken (1:1-Stöchiometrie)
- Zahl der Formeleinheiten $Z = 2$
- Raumgruppentyp $P6_3mc$ (Nr. 186)

Cäsiumchlorid-Strukturtyp (CsCl)

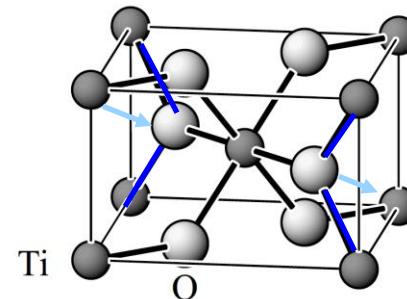


- Keine dichteste Kugelpackung mehr, kubisch primitive Kationen- und Anionenteilgitter (1:1-Stöchiometrie)
- Zahl der Formeleinheiten $Z = 1$
- Raumgruppentyp $Pm\bar{3}m$ (Nr. 221)

Rutil



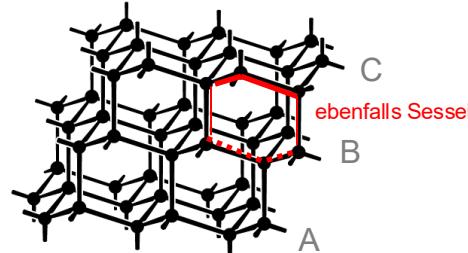
Rutil-Strukturtyp (TiO_2)



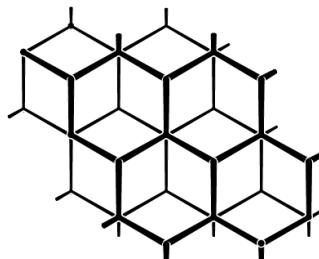
- Ableitbar aus **verzerrter hcp der Anionen**
- Kationen besetzen die Hälften aller Oktaederlücken (1:2-Stöchiometrie)
- Zahl der Formeleinheiten $Z = 2$
- Raumgruppentyp $P4_2/mnm$ (Nr. 136)



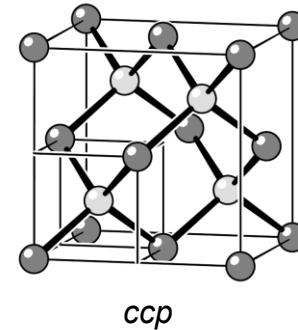
Zinkblende: nur Sessel-Konformation
→ **eher kovalente** Verbindungen



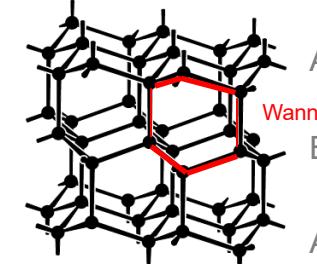
Aufsicht:



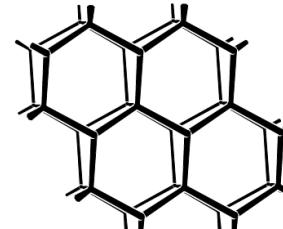
z.B. BeS



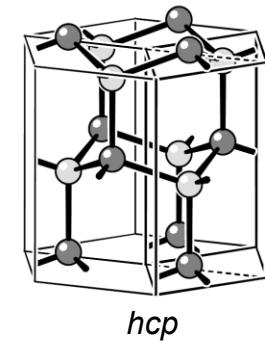
Wurtzit: Sessel- und Wannen-Konformation
→ **eher ionische** Verbindungen



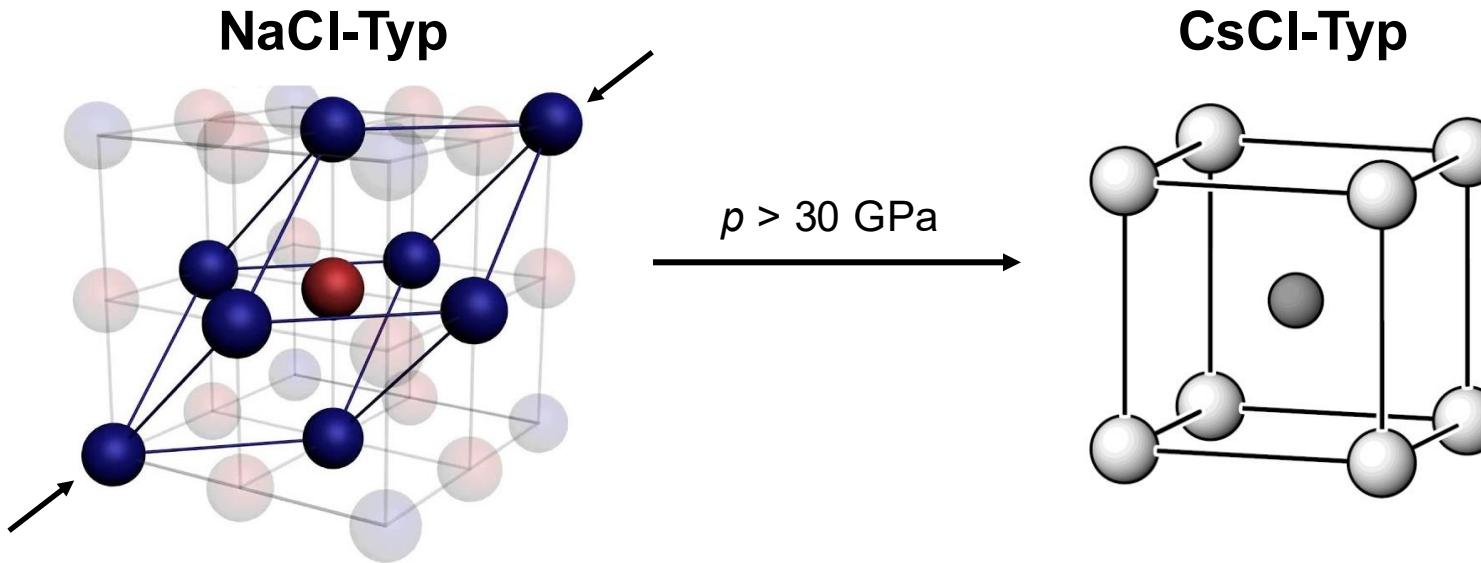
Aufsicht:



z.B. BeO



Wiederholung: Relation zwischen NaCl und CsCl

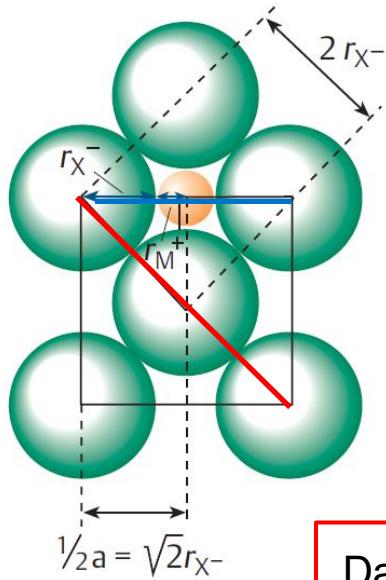
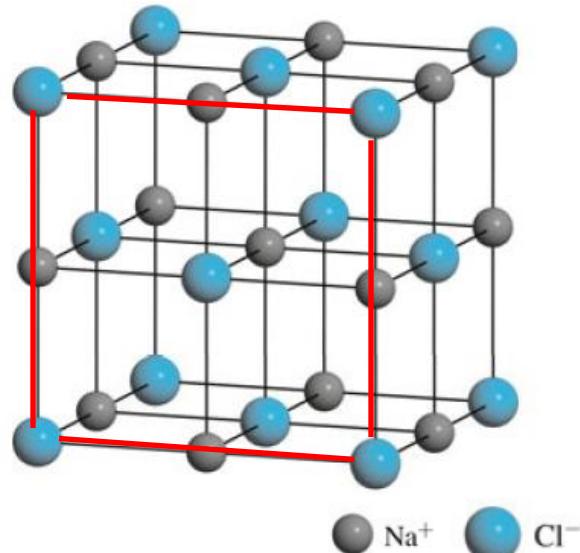


Der NaCl-Strukturtyp wandelt sich bei hohen Drücken in den CsCl-Strukturtyp um.

Das bedeutet: Cs⁺ bewirkt mit seiner Größe einen so hohen „chemischen Druck“, dass CsCl schon bei Normaldruck den CsCl-Typ bevorzugt!

Wiederholung: Die Radienquotientenregel

Grundgedanke: Können wir die bevorzugte Koordinationszahl von Atomen/Ionen im Festkörper abschätzen, wenn wir wissen, dass Atome/Ionen möglichst dicht packen?



Pythagoras:

$$(4r_{\text{Cl}}^-)^2 = 2a^2$$

$$\rightarrow 4r_{\text{Cl}}^- = \sqrt{2}a \rightarrow \sqrt{2}r_{\text{Cl}}^- = \frac{1}{2}a$$

Dann:

$$2r_{\text{Cl}}^- + 2r_{\text{M}^+} = a = 2\sqrt{2}r_{\text{Cl}}^-$$

Daraus folgt dann: $\frac{r_{\text{M}^+}}{r_{\text{Cl}}^-} = \sqrt{2} - 1 \approx 0,414$

Wiederholung: Die Radienquotientenregel

Tab. 12.3 Wichtige Strukturtypen für Ionenverbindungen.

Strukturtyp	Mindestradienverhältnis r_{M^+}/r_{X^-}	K.Z. Kation	K.Z. Anion	Beispiele
Cäsium-chlorid	0,732	8	8	CsCl, CsBr, CsI, TlCl, TlI, NH ₄ Cl
Natrium-chlorid	0,414	6	6	Halogenide von Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ Oxide und Sulfide von Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Ni ²⁺ ; AgF, AgCl, AgBr, NH ₄ I
Zink-blende	0,225	4	4	BeS, ZnS, CdS, CuCl, CuBr, CuI, AgI
Fluorit	0,732	8	4	CaF ₂ , SrF ₂ , BaF ₂ , CdF ₂ , SrCl ₂ , BaCl ₂ , ThO ₂
Antifluorit	0,225	4	8	Li ₂ O, Na ₂ O, K ₂ O, Rb ₂ O

Die Herleitung und ungefähren Werte der Radienquotienten: Üben!

Wichtiger Grundsatz:
Kleine (Große) Atome/Ionen bevorzugen auch kleine (große) Koordinationszahlen!

Radienquotient dann auch klein (groß)!

Die erste Regel kennen wir schon:

1. Paulingsche Regel: Um jedes Kation lagert sich ein Koordinationspolyeder von Anionen an. Die Kation-Anion-Bindungslänge hängt von der Summe der Ionenradien ab, während die *Koordinationszahl* durch den *Radienquotienten* zwischen Kationen- und Anionenradius bestimmt wird.

Koordinationszahl	Koordinationsgeometrie	Radienquotient $\frac{r_M^+}{r_{X^-}}$	
3	Trigonal-planar	$\frac{2}{3}\sqrt{3} - 1 \approx 0,155$	Übung!
4	Tetraedrisch	$\frac{1}{2}\sqrt{6} - 1 \approx 0,225$	
6	Oktaedrisch	$\sqrt{2} - 1 \approx 0,414$	
8	Kubisch	$\sqrt{3} - 1 \approx 0,732$	
12	(Anti-)Kuboktaedrisch	1	

2. Paulingsche Regel: Der Betrag der Ladung des Anions ist gleich oder annähernd gleich der Summe aller elektrostatischen Bindungsstärken s_j der verschiedenen umliegenden Kationen.

Die effektive elektrostatische Bindungsstärke eines Kations wird ermittelt, wenn seine Wertigkeit auf die Zahl der umliegenden Anionen „gerecht“ verteilt wird:

$$s = \frac{z_+}{\text{KZ}_{\text{Kation}}}$$

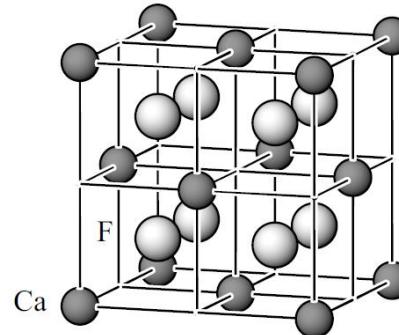
Paulings 2. Regel sagt nun aus, dass die Summe aller Bindungsstärken des Kations der betragsmäßigen Wertigkeit des Anions entsprechen muss, wenn bis zur Koordinationszahl des Anions summiert wird, d.h.

$$|z_-| = \sum_{j=1}^{\text{KZ}_{\text{Anion}}} s_j$$

1. Beispiel: CaF₂

1) $s(\text{Ca}^{2+}) = 2/8 = 1/4$ 2) KZ_{Anion} = 4 Kationen um ein F⁻-Ion

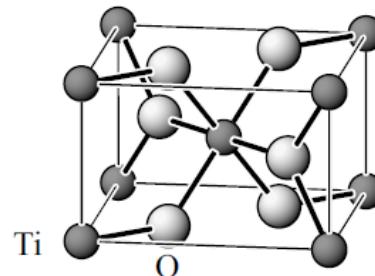
$$\sum_{j=1}^4 s_j (\text{Ca}^{2+}) = 4 \cdot \frac{1}{4} = 1 = |z(\text{F}^-)| = |-1|$$



2. Beispiel: TiO₂ (Rutil-Modifikation)

1) $s(\text{Ti}^{4+}) = 4/6 = 2/3$ 2) KZ_{Anion} = 3 Kationen um ein O²⁻-Ion

$$\sum_{j=1}^3 s_j (\text{Ti}^{4+}) = 3 \cdot \frac{2}{3} = 2 = |z(\text{O}^{2-})| = |-2|$$



Die 2. Pauling-Regel funktioniert vor allem gut für **Oxide!**

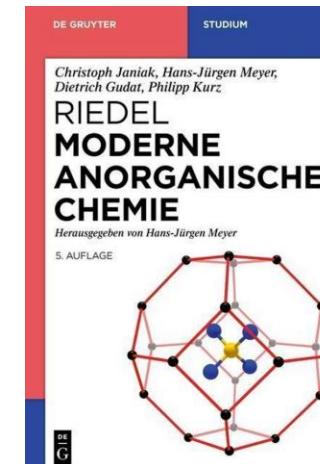
2. Einfache Strukturtypen der Festkörperchemie

Lehrbuchempfehlungen:

Den gib's auch als e-Book
aus der ULB (ältere Auflage)



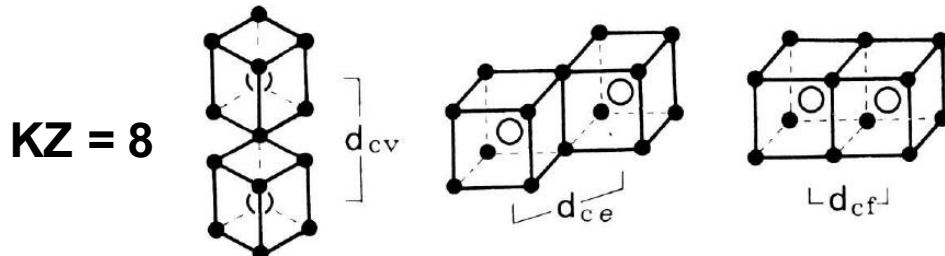
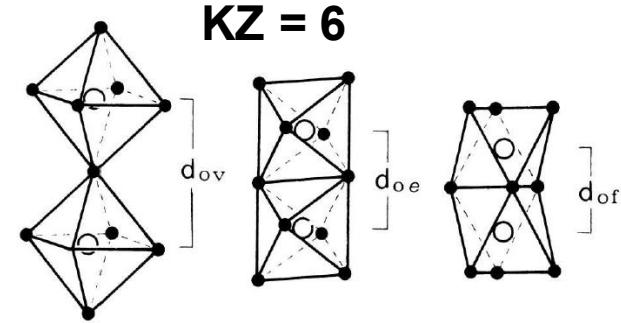
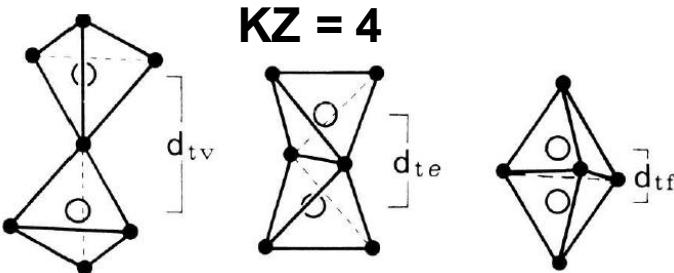
Vieweg & Teubner Verlag, Kapitel 7 & 17



De Gruyter Verlag, Kapitel 2.2.2 & 2.2.3

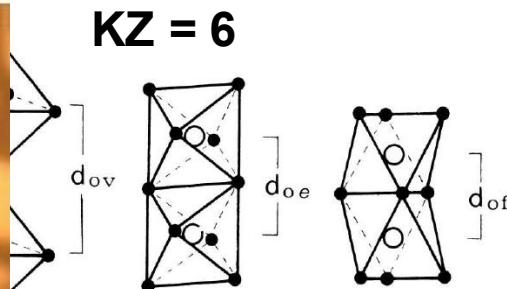
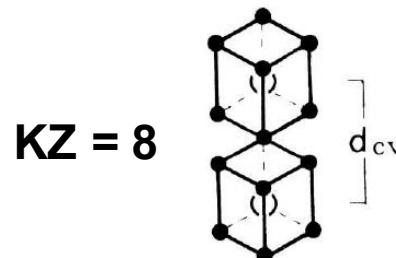
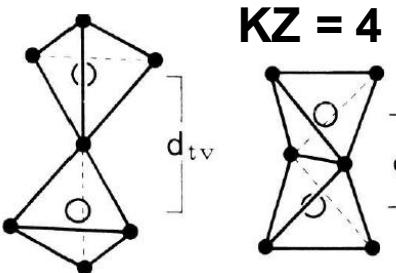
Den gib's auch als e-Book
aus der ULB

3. Paulingsche Regel: Geteilte Kanten und vor allem geteilte Flächen von Koordinationspolyedern destabилиsieren grundsätzlich eine ionische Kristallstruktur. Das trifft insbesondere auf Kationen mit hohen Wertigkeiten und kleinen Koordinationszahlen zu.



Ursache: Kanten- und Flächenverknüpfungen führen zu systematisch kleineren Kation-Kation-Abständen. Das ist umso fataler, je kleiner die KZ ist.

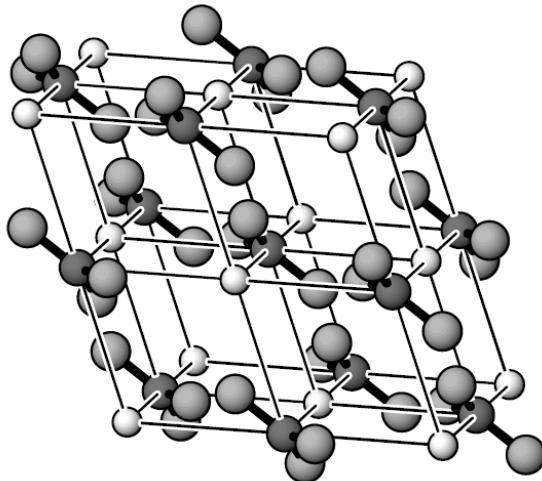
3. Paulingsche Regel: Geteilte Kanten und vor allem **geteilte Flächen** von Koordinationspolyedern destabилиsieren grundsätzlich eine ionische Kristallstruktur. Das trifft insbesondere auf Kationen mit hohen Wertigkeiten und kleinen Koordinationszahlen zu.



und Flächenverknüpfungen führen zu
größeren Kation-Kation-Abständen. Das ist umso
gefährlicher, je kleiner die KZ ist.

4. Paulingsche Regel: In einer ionischen Verbindung mit **Kationen verschiedener Wertigkeit** neigen diese mit **hoher Wertigkeit** und **niedriger Koordinationszahl** nicht dazu ihre Polyederverknüpfung (Kanten, Flächen) zu teilen.

Beispiel: Calcit (CaCO_3)



CO_3^{2-} -Ionen: Keine direkte Verknüpfung, isolierte Einheiten aufgrund der hohen formalen Ladung am C-Atom (C^{4+})

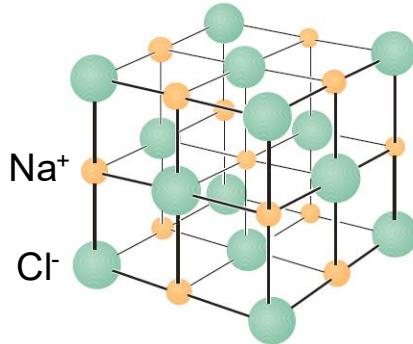
Ähnlicher Fall bei Sulfaten: Viele (nicht alle!) einfache Sulfate kristallisieren in Strukturen mit isolierten SO_4^{2-} -Anionen aufgrund der hohen formalen Ladung am S-Atom (S^{6+})

Silicate und Phosphate: Nur Strukturen mit eckenverknüpften SiO_4^{4-} - und PO_4^{3-} -Tetraedern bekannt!

Kurze Zwischenfrage: Welchem Strukturtyp ähnelt Calcit eigentlich?

Paulingsche Stabilitätsregeln für ionische Festkörper

Kochsalz-Strukturtyp (NaCl)

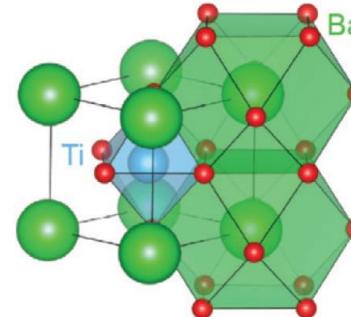


Lediglich eine jeweilige **Eckenverknüpfung** der jeweiligen $[\text{NaCl}_6]^{5-}$ - und $[\text{ClNa}_6]^{5+}$ -Oktaeder

3. Paulingsche Regel erfüllt – Nur Eckenverknüpfung

3. Paulingsche Regel für **Silicate** erfüllt: Es sind nur Silicate mit eckenverknüpften $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraedern bekannt!

Perowskit-Strukturtyp (BaTiO_3)

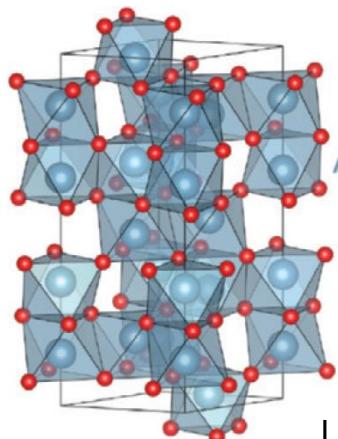


Die $[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_6]^{8-}$ -Oktaeder sind eckenverknüpft, während die $[\text{Ba}^{\text{II}}\text{O}_{12}]^{22-}$ -Kuboktaeder flächenverknüpft sind

4. Paulingsche Regel erfüllt - Die höhergeladenen Kationen bevorzugen die Eckenverknüpfung

5. Paulingsche Regel: Die Zahl verschiedener Koordinationspolyeder für ein gegebenes Kation ist sehr klein.

Ein Kation bevorzugt in einer ionischen Struktur lediglich eine Art der Koordinationsgeometrie.

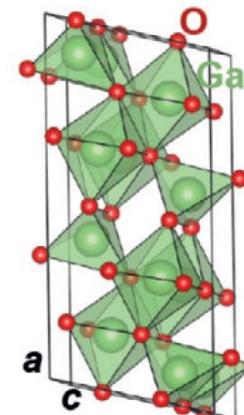


$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Korund)

$R\bar{3}c$ (Nr. 167)

Verzerrte hcp der O^{2-} -Ionen mit
2/3 besetzter Oktaederlücken

Lediglich $[\text{AlO}_6]^{9-}$ -Oktaeder!



$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

$C2/m$ (Nr. 12)

Sowohl $[\text{GaO}_6]^{9-}$ -Oktaeder
als auch $[\text{GaO}_4]^{5-}$ -Tetraeder

The Limited Predictive Power of the Pauling Rules**

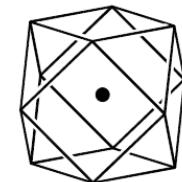
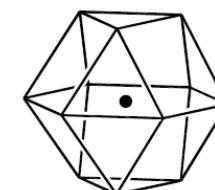
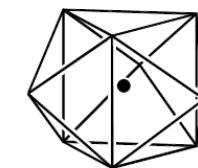
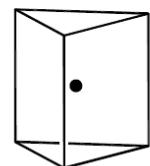
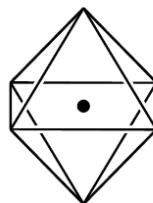
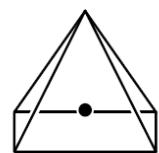
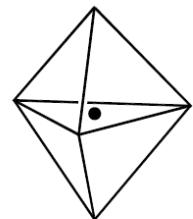
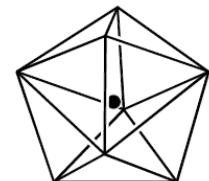
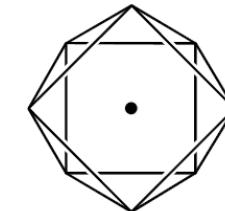
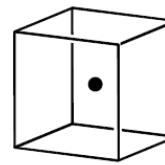
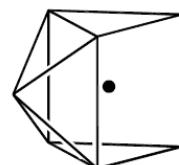
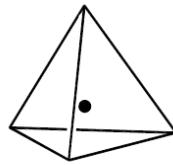
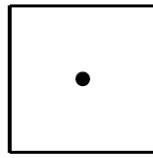
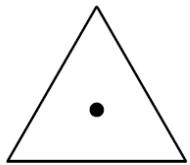
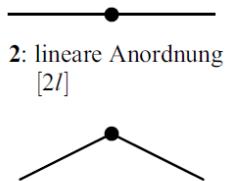
Janine George, David Waroquiers, Davide Di Stefano, Guido Petretto, Gian-Marco Rignanese und Geoffroy Hautier*

Abstract: The Pauling rules have been used for decades to rationalise the crystal structures of ionic compounds. Despite their importance, there has been no statistical assessment of the performances of these five empirical rules so far. Here, we rigorously and automatically test all five Pauling rules for a large data set of around 5000 known oxides. We discuss each Pauling rule separately, stressing their limits and range of application in terms of chemistries and structures. We conclude that only 13 % of the oxides simultaneously satisfy the last four rules, indicating a much lower predictive power than expected.

Offensichtlich längst überholt... warum eigentlich?

Antwort: In vielen Verbindungen ist ein rein ionisches Bild zu einfach!

Was für Koordinationspolyeder sind typisch?

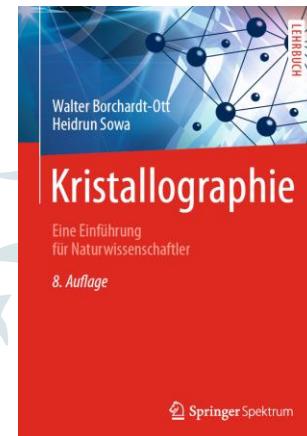


3a. Translationssymmetrie

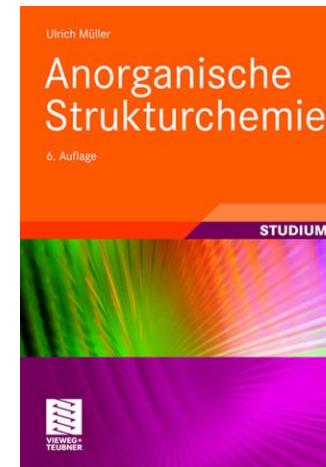
Lehrbuchempfehlungen:



Springer Verlag, Kapitel 5



Springer Verlag, Kapitel 10

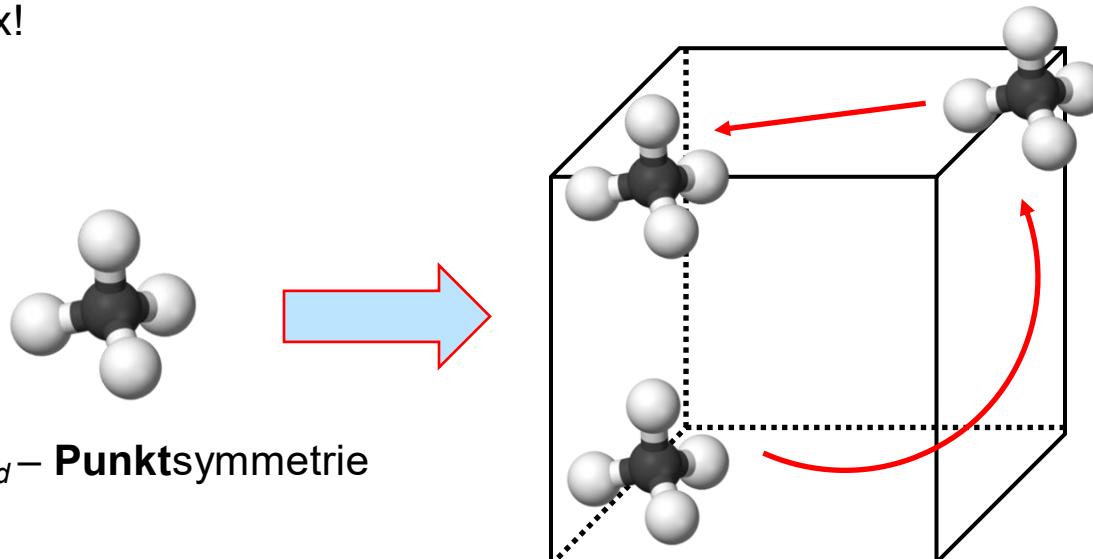


Vieweg & Teubner Verlag, Kapitel 7 & 17

Alle auch als e-Book
aus der ULB erhältlich
(evtl. ältere Auflage)

Von Punktgruppen zu Raumgruppen

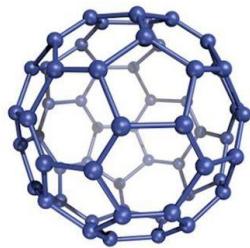
Bisher betrachteten wir nur **Punktsymmetrien**: Ein Punkt bleibt bei den Symmetrieeoperationen stets fix!



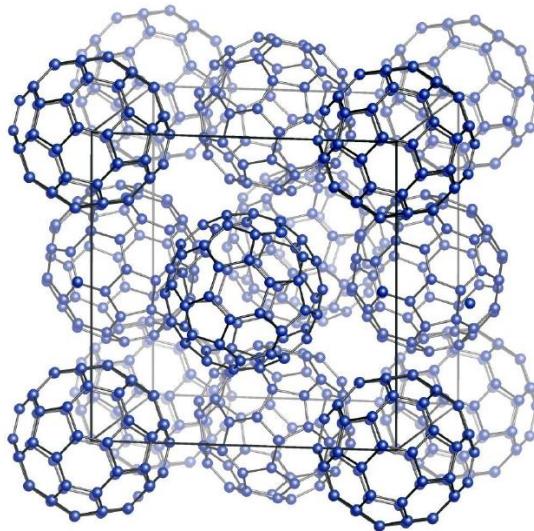
Kristalliner Festkörper – Das Grundmotiv kann sich ebenfalls in bestimmten Mustern wiederholen. Das wollen wir nun auch beschreiben!

Von Punktgruppen zu Raumgruppen

Im Vergleich mal ein reales Beispiel:



C_{60} (Fullerenen): I_h – **Punktsymmetrie**

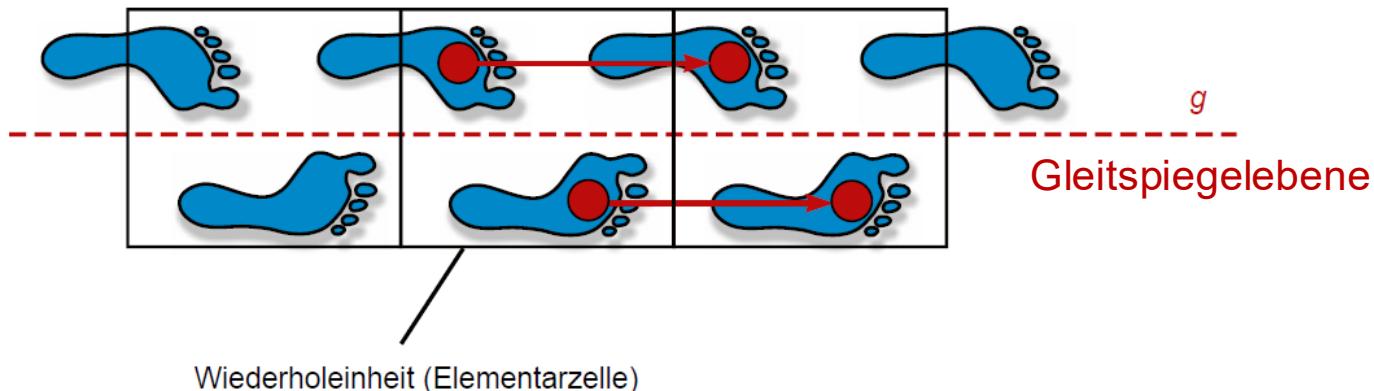


Kristallstruktur von festem Fullerenen
(kubisch flächenzentriertes Gitter)

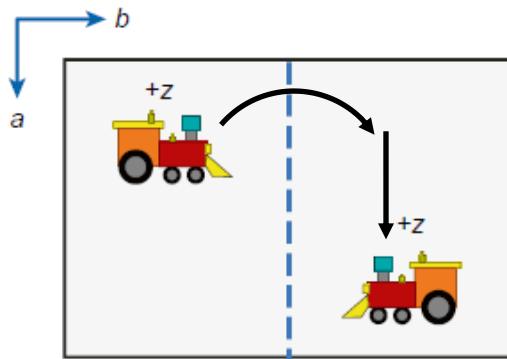
Bisher betrachteten wir nur **Punktsymmetrien**: Ein Punkt bleibt bei den Symmetrieeoperationen stets fix!

Es gibt jedoch noch die Möglichkeit, dass sich Muster mit Versatz (in 3D) wiederholen:

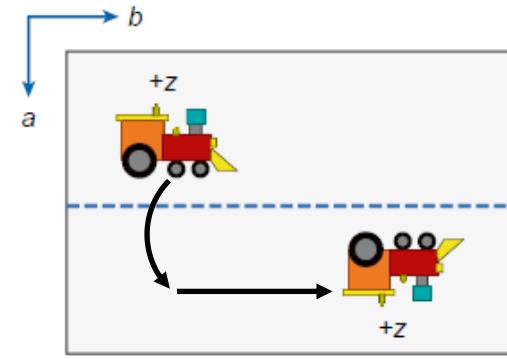
Translationssymmetrie



Gleitspiegelebene *a*



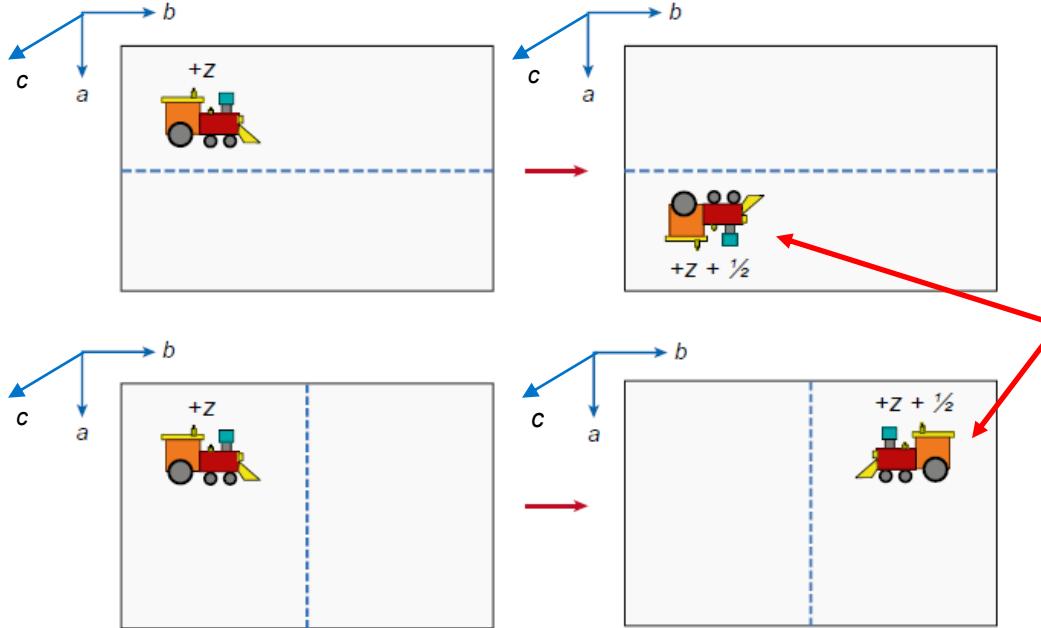
Gleitspiegelebene *b*



Die Translationseinheit beträgt bei Gleitspiegelebenen grundsätzlich die **Hälfte der Bezugssraumrichtung** (wir lernen gleich jedoch auch eine Ausnahme kennen...)

Gleitspiegelebenen

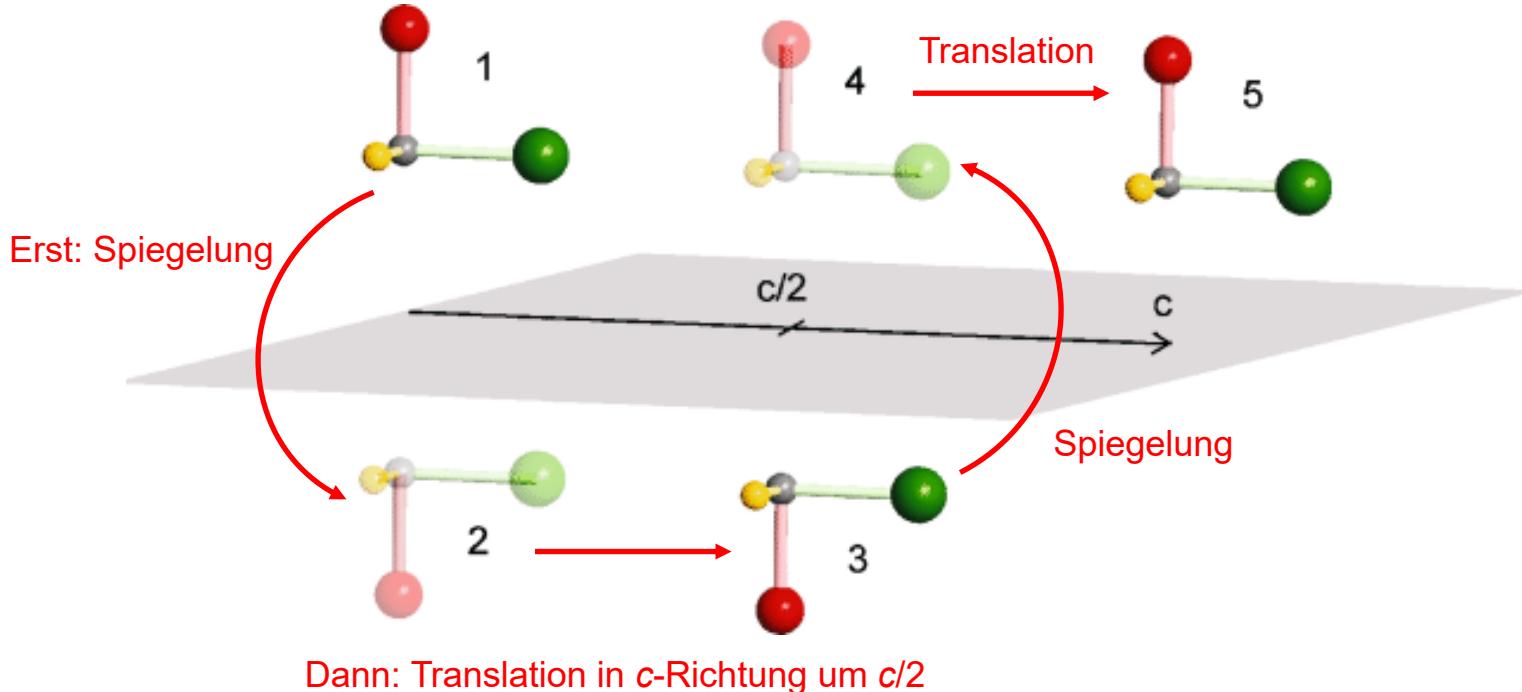
Gleitspiegelebene c



Aus der Tafelebene heraus!!

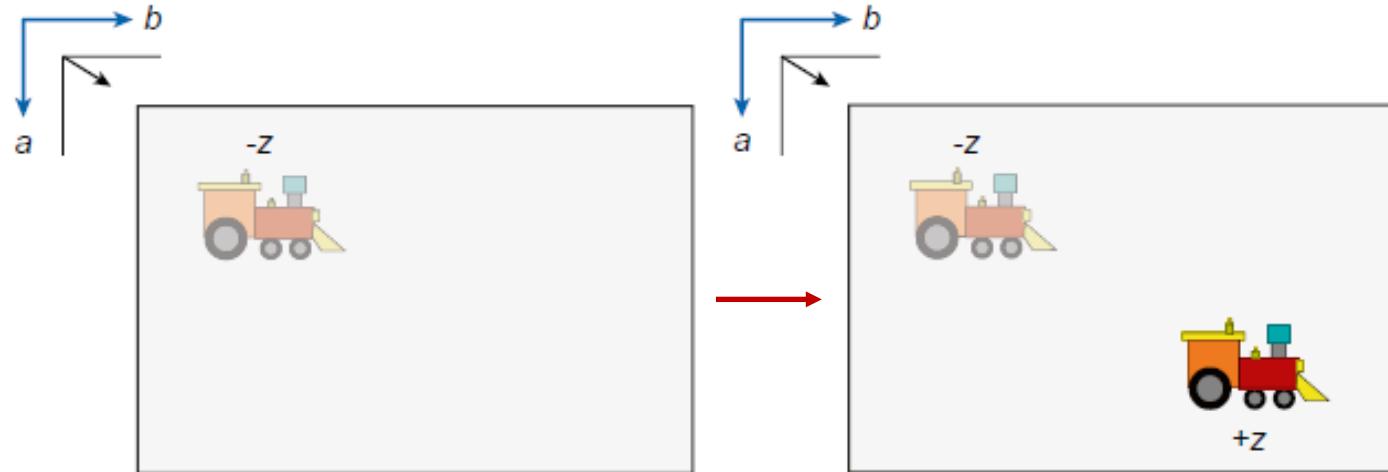
Gleitspiegelebenen

Gleitspiegelebene c aus einer anderen Perspektive



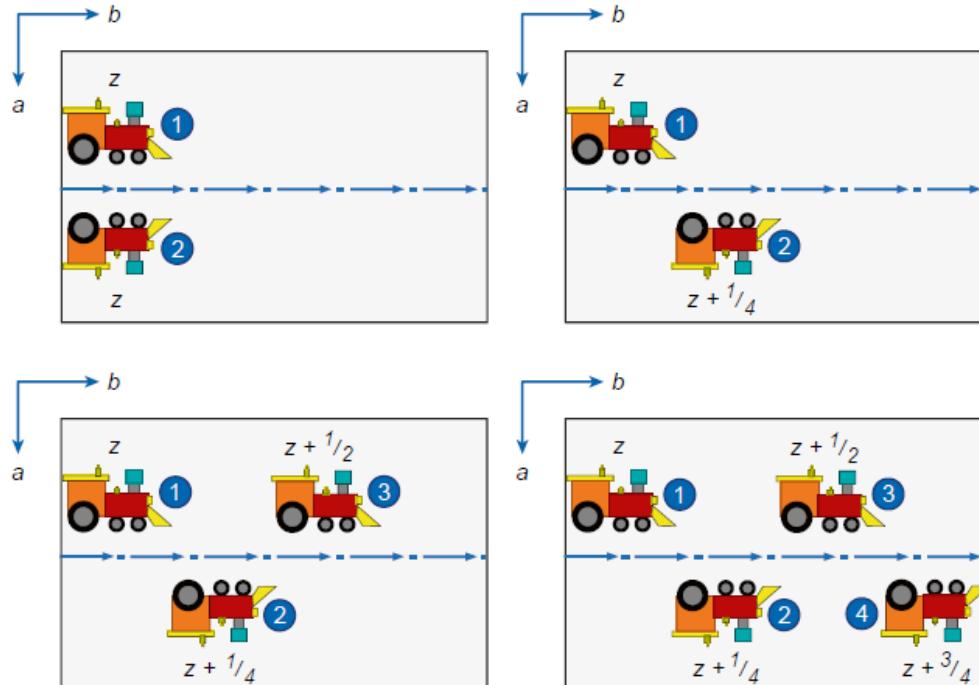
Gleitspiegelebenen

Gleitspiegelebene n



Gleitspiegelebenen

Gleitspiegelebene d

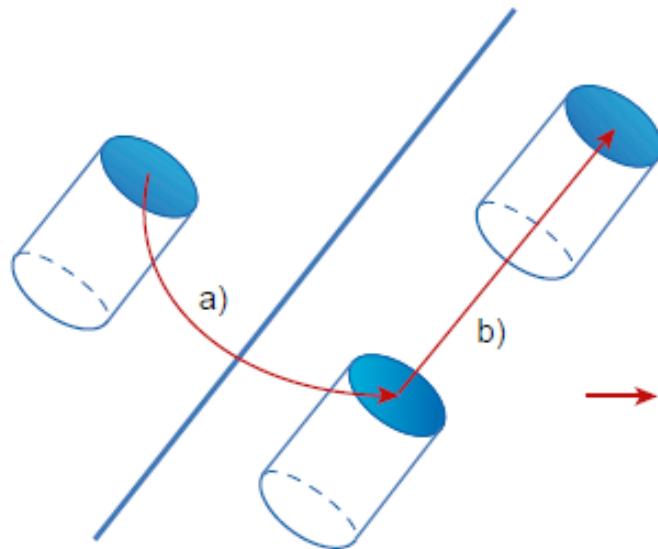


Achtung:

Bei der Gleitspiegelebene d beträgt die Translationseinheit nur $1/4$ statt $1/2$!

Hinweis: Diese Gleitspiegelebene kommt in der Diamantstruktur vor, deswegen hat sie das Symbol d .

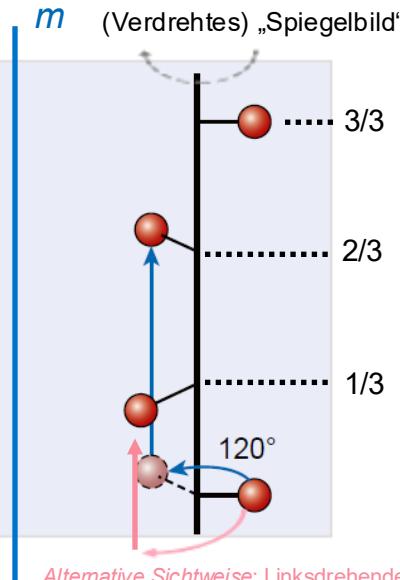
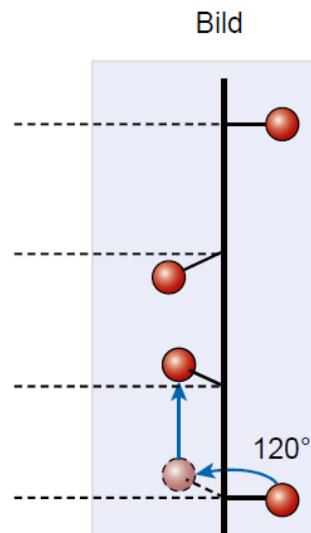
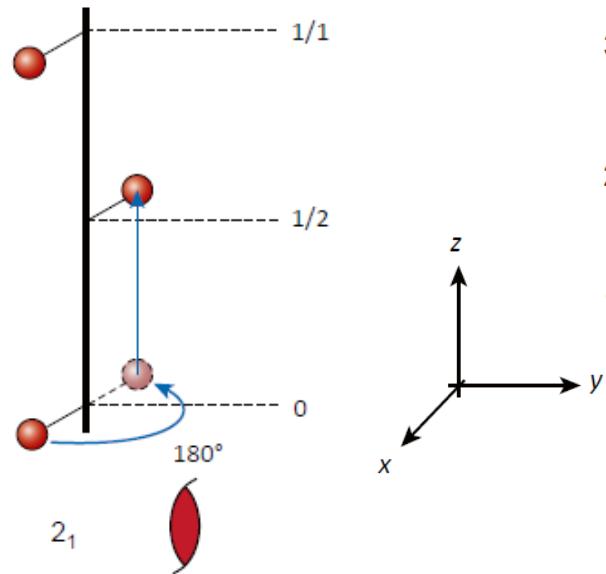
Schraubenachsen n_m



- a) Rotation um $360^\circ/n$ um die Achse
- b) Translation parallel zur Achse

Schraubenachsen n_m

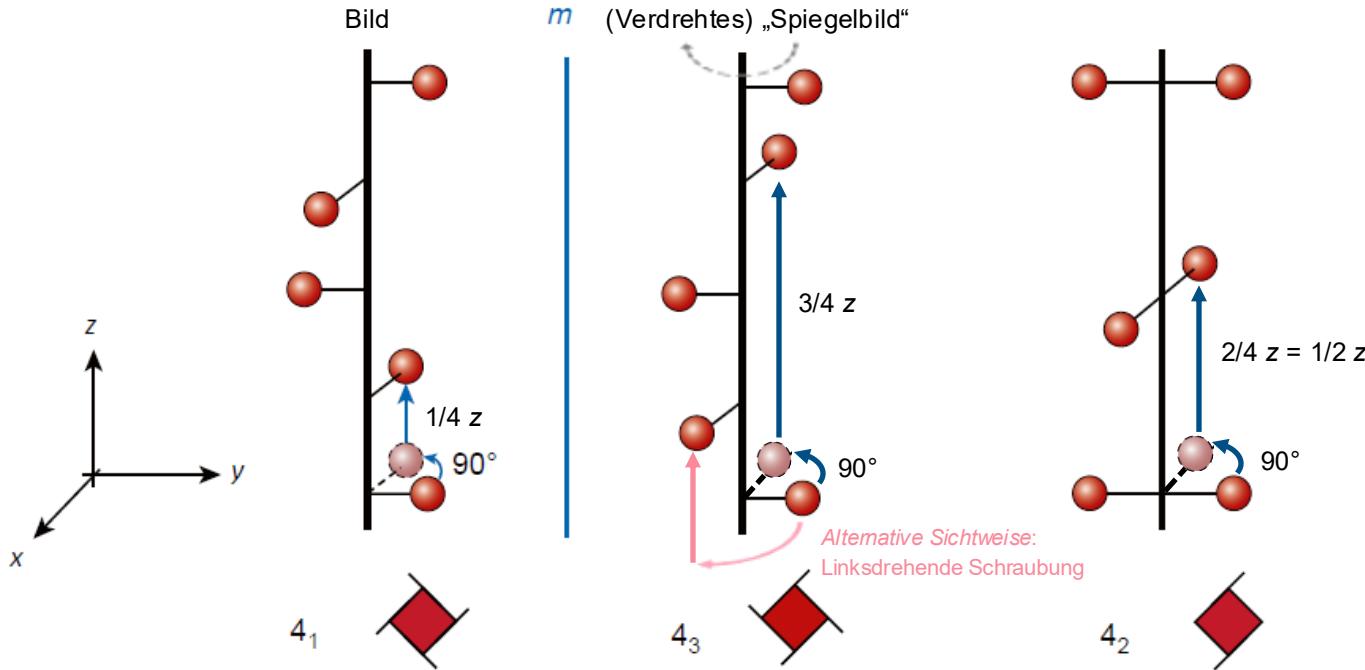
Drehung um $360^\circ/n$, Translation um m/n entlang einer der drei Raumrichtungen



Vorsicht: Die 3_2 -Schraubenachse wurde noch zusätzlich um 180° verdreht, damit gleicher Startpunkt vorliegt...

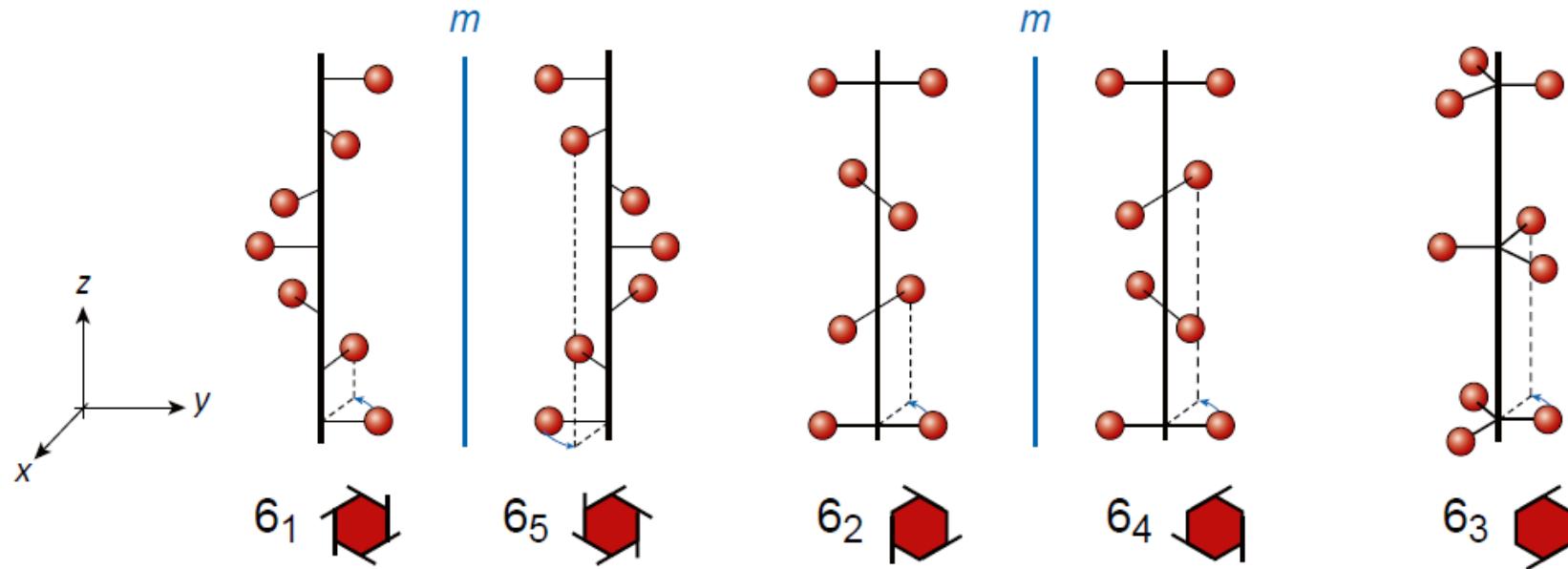
Schraubenachsen n_m

Drehung um $360^\circ/n$, Translation um m/n entlang einer der drei Raumrichtungen



Schraubenachsen n_m

Drehung um $360^\circ/n$, Translation um m/n entlang einer der drei Raumrichtungen



Zu jedem Symmetrieelement existiert ein Kurzsymbol!

Scannen Sie folgenden QR-Code, um so zu einer pdf mit einer Auflistung aller international festgelegten Kurzsymbole für die kristallographisch relevanten Symmetrieelemente zu gelangen:



Entsprechender Weblink auch auf ILIAS hinterlegt!

Alles noch etwas schwierig vorzustellen?

Dann schauen Sie sich die Darstellungen von Dr. Frank Hoffmann (Universität Hamburg) auf YouTube an. Dort hat er sehr schön Gleitspiegelebenen und Schraubenachsen animiert.

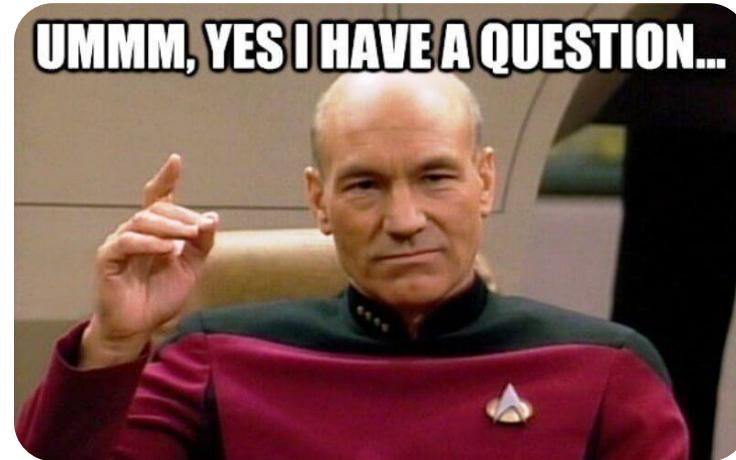


Zugang über sein Zusatzmaterial unter:



Dr. Frank Hoffmann

Dann nach Kapitel 5 & 7 suchen! Links zu YouTube-Videos dort zu finden!



Fragen?

Appendix zur Wiederholung - Symmetrieelemente

Wie kennzeichnen/beschreiben wir Symmetrien?

Symmetrieelement	Symmetrieoperation	Kurzsymbol nach Schoenflies	Kurzsymbol nach Hermann-Mauguin
Identitätselement	Keine bzw. Rotation um 360°	E (manchmal auch C_1)	1
n -zählige Drehachse	Rotation um $360^\circ/n$	C_n	n
Spiegelebene	Spiegelung an der Ebene	$\sigma_{(v,h,d)}$	m
Inversionszentrum	Punktspiegelung	i	$\bar{1}$
Drehspiegelung	Rotation um $360^\circ/n$, gefolgt von Spiegelung senkrecht zur Drehachse	S_n	\bar{n}

Anmerkungen (sehen wir später):

Es ist **a)** $E \equiv C_1$; **b)** $S_1 \equiv \sigma$ und **c)** $S_2 \equiv i$

Rotationssymmetrie C_n

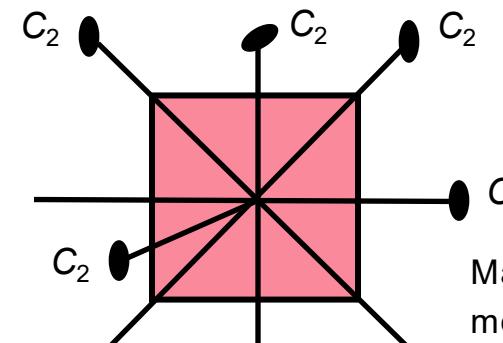
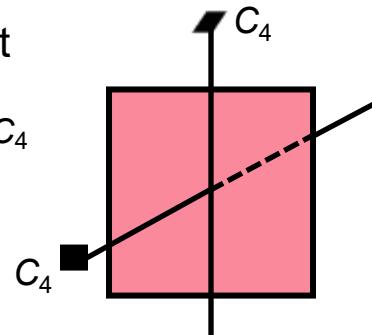
Festgelegte Symbole für n -zählige Drehachsen (merken!)



Enthält ein Objekt mehrere verschiedene Symmetriedrehachsen, nennt man die höchstzählige Achse(n) die **Hauptdrehachse(n)**.

Beispiel: Quadrat

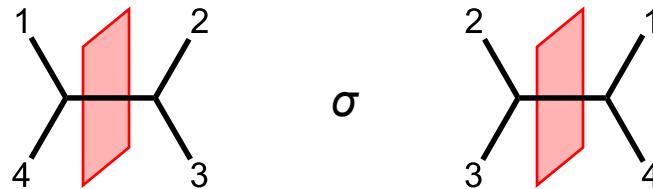
Hauptdrehachsen: C_4



Andere Drehachsen: C_2

Manchmal überlagern auch mehrere Drehachsen!

Spiegelsymmetrie

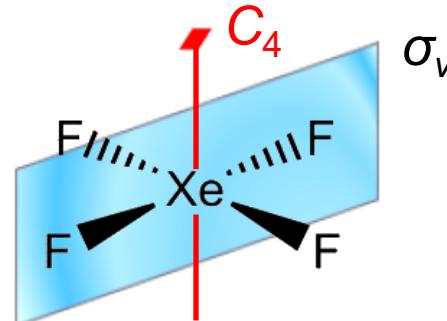
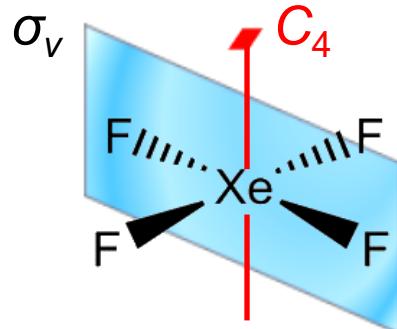


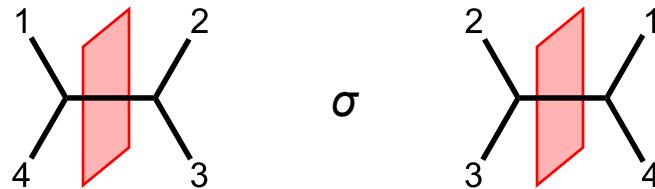
Spiegelungsoperation σ
Symmetrieelement: Spiegelebene σ

Es gibt jedoch mehrere Arten von Spiegelebenen:

Beispiel: XeF_4 -Molekül

Vertikale Spiegelebenen σ_v : Enthalten eine der Hauptdrehachsen des Objekts



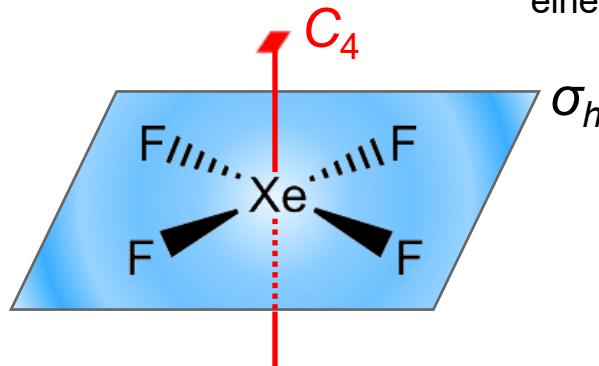


Spiegelungsoperation σ
Symmetrieelement: Spiegelebene σ

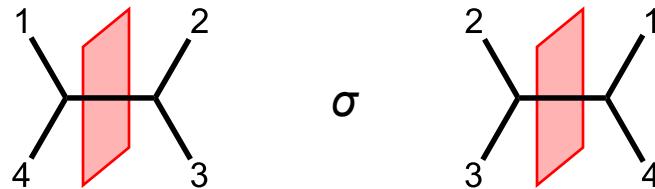
Es gibt jedoch mehrere Arten von Spiegelebenen:

Beispiel: XeF_4 -Molekül

Horizontale Spiegelebene σ_h : Steht senkrecht zur Hauptdrehachse eines Objekts



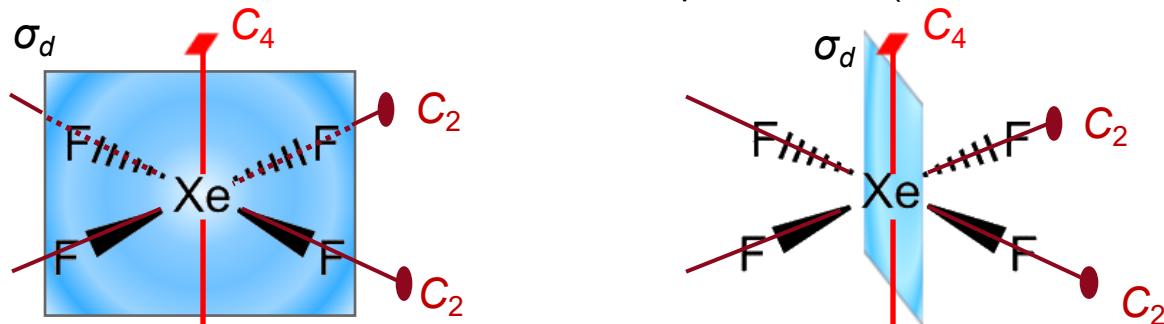
Spiegelsymmetrie



Es gibt jedoch mehrere Arten von Spiegelebenen:

Beispiel: XeF_4 -Molekül

Diederebenen σ_d : Halbieren den Winkel zwischen zwei C_2 -Achsen senkrecht zur Hauptdrehachse (sind sonst aber auch wie vertikale)



Inversionssymmetrie



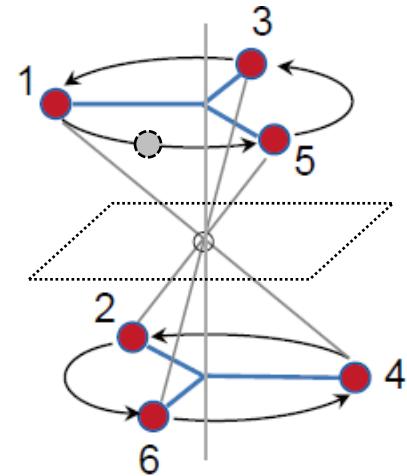
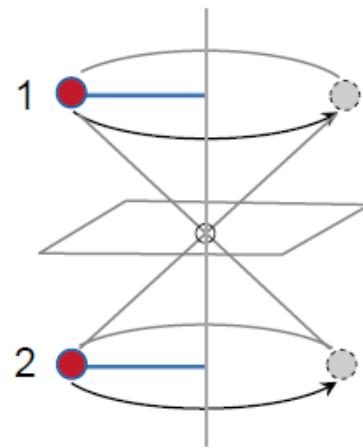
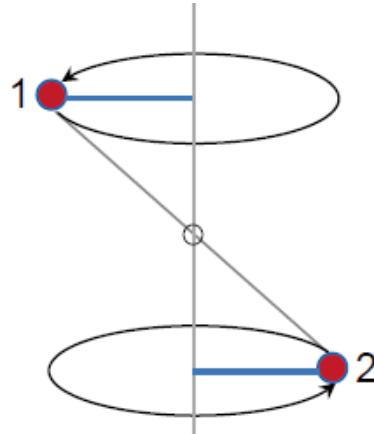
i

Inversionsoperation i

Symmetrieelement: Inversionszentrum



Drehspiegelsymmetrie S_n vs. Drehinversion \bar{n}



$$\bar{1} = i$$

$$\bar{2} = m$$

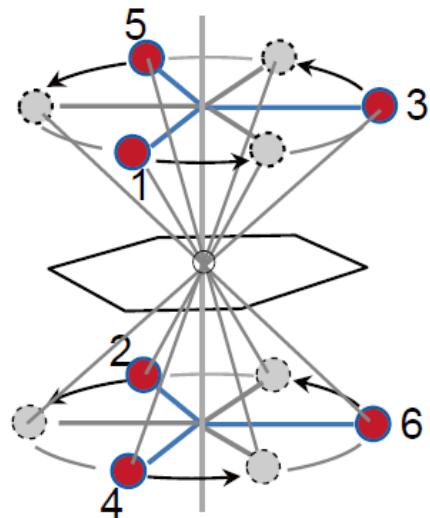
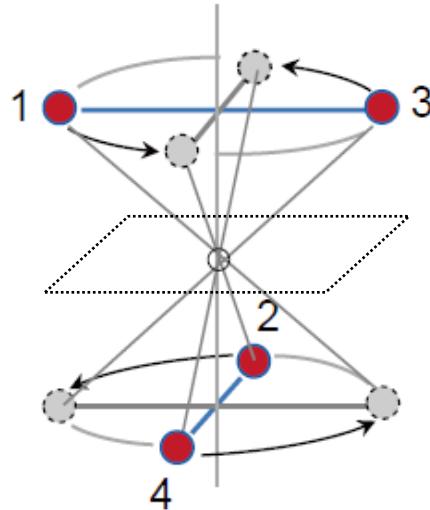
$$\bar{3} = 3 + \bar{1}$$



S_6

Aufpassen: \bar{n} und S_n haben typischerweise **entgegengesetzten** Drehsinn!

Drehspiegelsymmetrie S_n vs. Drehinversion \bar{n}



Beachten Sie bei $\bar{6}$ bzw. S_3 :

Anwesenheit der C_6 (und damit auch C_2) und des Inversionszentrums i bewirkt auch hier **Anwesenheit einer echten σ_h !**

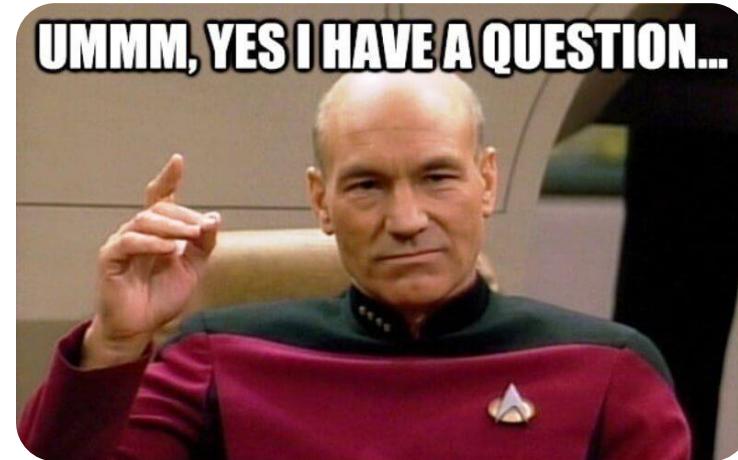
Aufpassen: \bar{n} und S_n haben typischerweise **entgegengesetzten** Drehsinn!

$$\bar{4} = 4 + \bar{1} \quad \begin{array}{c} \text{diamond shape} \\ \text{with a vertical axis} \end{array}$$

S_4

$$\bar{6} = 6 + \bar{1} = 3 \perp m \quad \begin{array}{c} \text{hexagon shape} \\ \text{with alternating black and white regions} \end{array}$$

S_3



Fragen?