

# Festkörper- und Materialchemie

Jun.-Prof. Dr. Markus Suta  
*Anorganische Photoaktive Materialien*  
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

06.11.2025



[www.photoaktivematerialien.hhu.de](http://www.photoaktivematerialien.hhu.de)



[markus.suta@hhu.de](mailto:markus.suta@hhu.de)

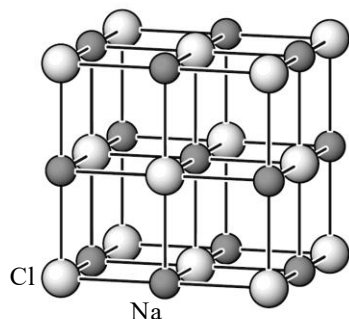


[@markussuta.bsky.social](https://www.bsky.social/markussuta)

Lernziele für heute:

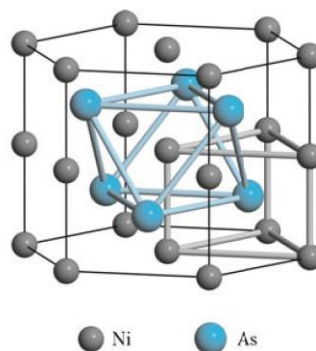
- Translationssymmetrieelemente
- Nächste Woche:
  - Raumgruppentypen
  - International Tables for Crystallography A und Informationen im Raumgruppensymbol

## Kochsalz-Strukturtyp (NaCl)



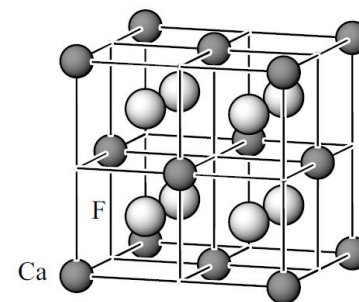
- *ccp* der Anionen
- Kationen besetzen alle verfügbaren Oktaederlücken (1:1-Stöchiometrie)
- Zahl der Formeleinheiten  $Z = 4$
- Raumgruppentyp  $Fm\bar{3}m$  (Nr. 225)

## Nickelarsenid-Strukturtyp (NiAs)



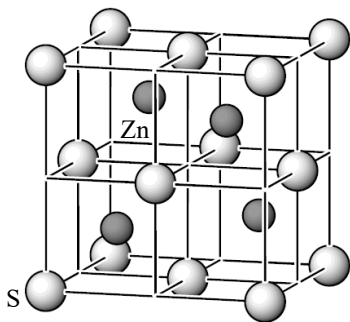
- *hcp* der Anionen
- Kationen besetzen alle verfügbaren Oktaederlücken (1:1-Stöchiometrie)
- Zahl der Formeleinheiten  $Z = 2$
- Raumgruppentyp  $P6_3/mmc$  (Nr. 194)

## Fluorit-Strukturtyp (CaF<sub>2</sub>)



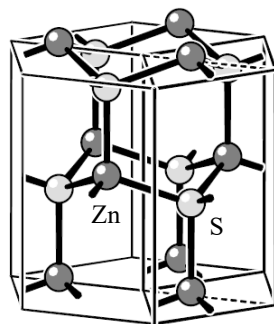
- *ccp* der (größeren) **Kationen**
- (Kleinere) **Anionen** besetzen alle verfügbaren Tetraederlücken (1:2-Stöchiometrie)
- Zahl der Formeleinheiten  $Z = 4$
- Raumgruppentyp  $Fm\bar{3}m$  (Nr. 225)

## Zinkblende-Strukturtyp (ZnS)



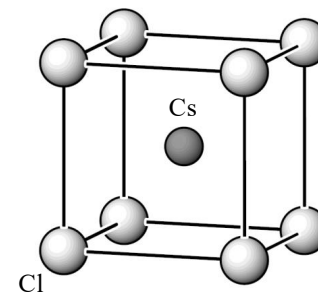
- *ccp* der Anionen
- Kationen besetzen die Hälfte aller verfügbaren Tetraederlücken (1:1-Stöchiometrie)
- Zahl der Formeleinheiten  $Z = 4$
- Raumgruppentyp  $F4\bar{3}m$  (Nr. 216)

## Wurtzit-Strukturtyp (ZnS)



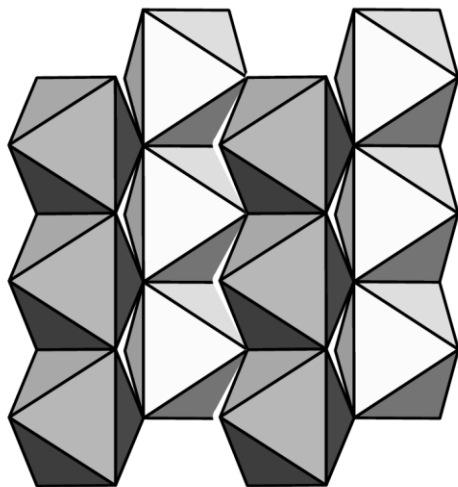
- *hcp* der Anionen
- Kationen besetzen die Hälfte aller verfügbaren Tetraederlücken (1:1-Stöchiometrie)
- Zahl der Formeleinheiten  $Z = 2$
- Raumgruppentyp  $P6_3mc$  (Nr. 186)

## 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)

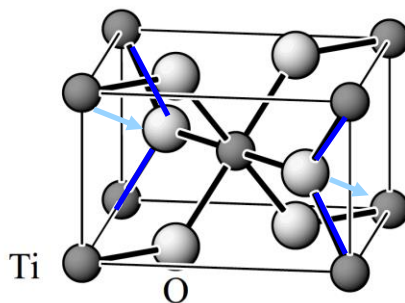
Rutil



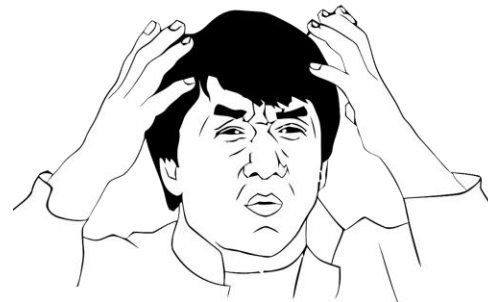
A B A B

c  
b

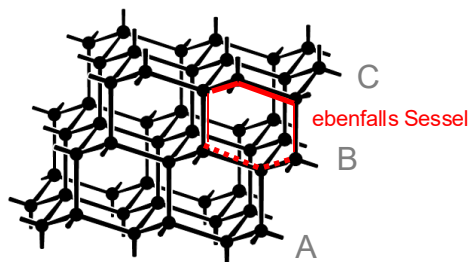
Rutil-Strukturtyp ( $\text{TiO}_2$ )



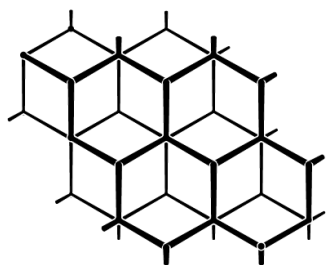
- Ableitbar aus **verzerrter hcp der Anionen**
- Kationen besetzen die Hälfte aller Oktaederlücken (1:2-Stöchiometrie)
- Zahl der Formeleinheiten  $Z = 2$
- Raumgruppentyp  $P4_2/mnm$  (Nr. 136)



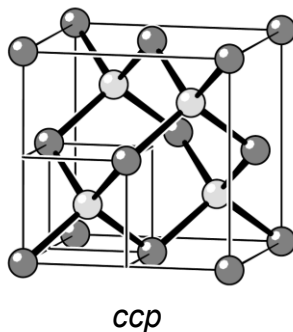
**Zinkblende:** nur Sessel-Konformation  
→ **eher kovalente** Verbindungen



Aufsicht:

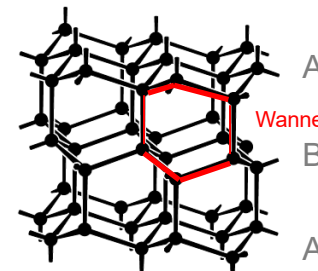


z.B. BeS

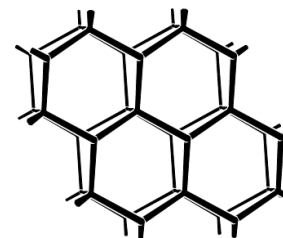


ccp

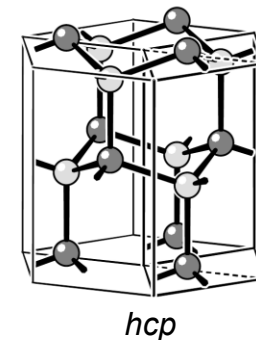
**Wurtzit:** Sessel- und Wannen-Konformation  
→ **eher ionische** Verbindungen



Aufsicht:

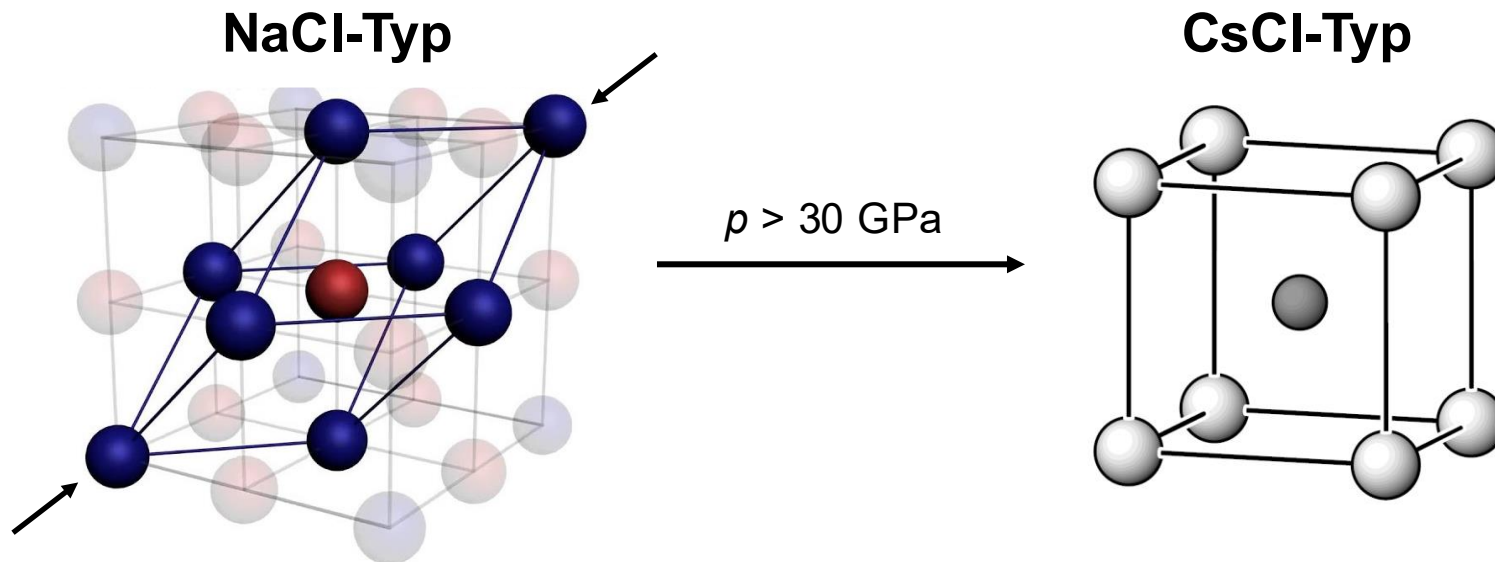


z.B. BeO



hcp

## Wiederholung: Relation zwischen NaCl und CsCl

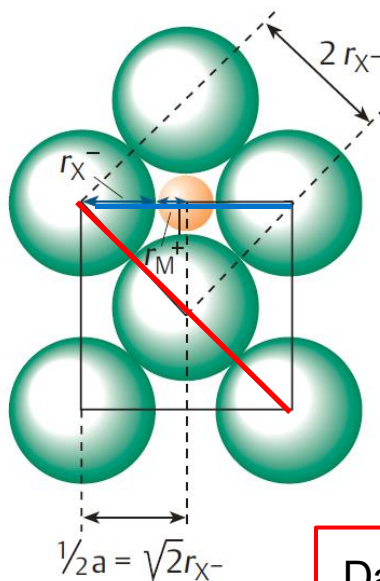
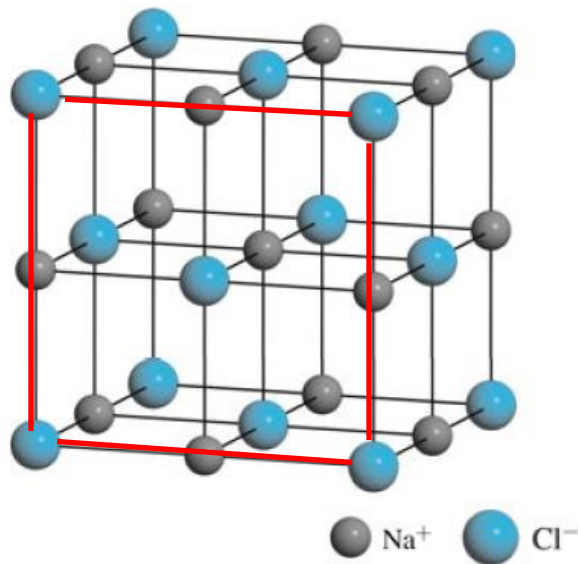


Der NaCl-Strukturtyp wandelt sich bei hohen Drücken in den CsCl-Strukturtyp um.

Das bedeutet:  $\text{Cs}^+$  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:

$$(4r_{X^-})^2 = 2a^2$$

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

Dann:

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

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



# Wiederholung: Die Radienquotientenregel

Tab. 12.3 Wichtige Strukturtypen für Ionenverbindungen.

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

$$s = \frac{z_+}{KZ_{\text{Kation}}}$$

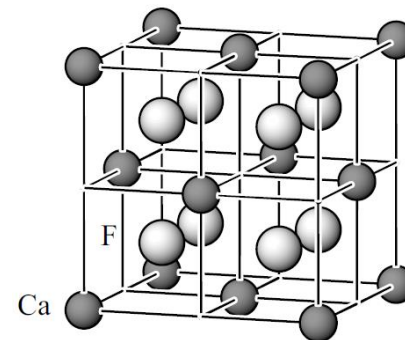
Paulings 2. Regel sagt nun aus, dass die Summe aller Bindungsstärken des Kations der betragsmäßigen Wertigkeit des Anions entsprechen muss, wenn bis zur Koordinationszahl des Anions summiert wird, d.h.

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

## 1. Beispiel: $\text{CaF}_2$

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

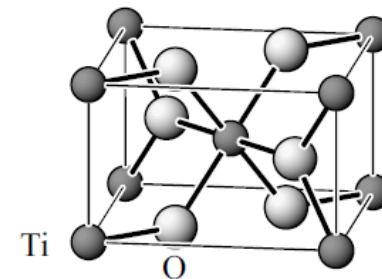
$$\sum_{j=1}^4 s_j(\text{Ca}^{2+}) = 4 \cdot \frac{1}{4} = 1 = |z(\text{F}^-)| = |-1|$$



## 2. Beispiel: $\text{TiO}_2$ (Rutil-Modifikation)

1)  $s(\text{Ti}^{4+}) = 4/6 = 2/3$       2)  $\text{KZ}_{\text{Anion}} = 3$  Kationen um ein  $\text{O}^{2-}$ -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!**

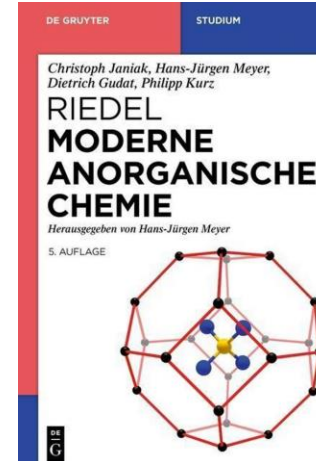
## 2. Einfache Strukturtypen der Festkörperchemie

### Lehrbuchempfehlungen:

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



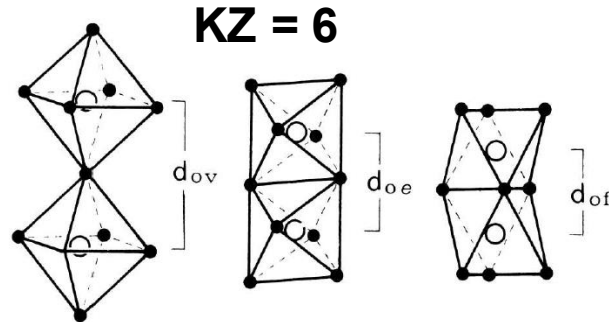
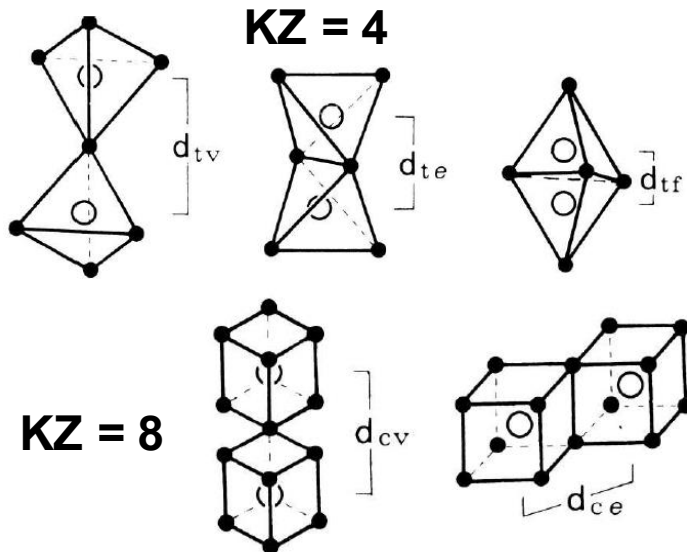
Vieweg & Teubner Verlag, Kapitel 7 & 17



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

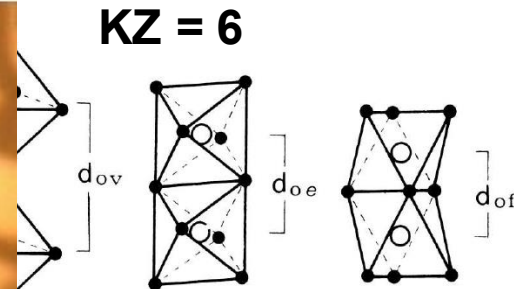
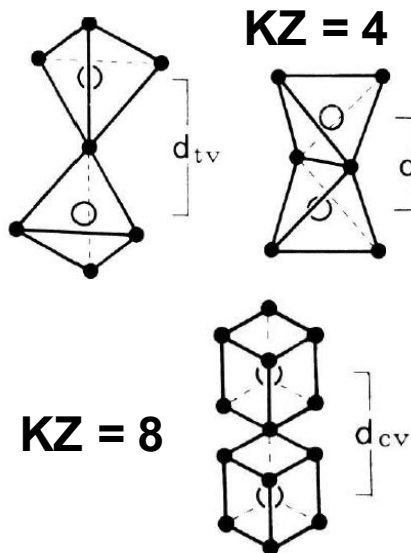
De Gruyter Verlag, Kapitel 2.2.2 & 2.2.3

**3. Paulingsche Regel: Geteilte Kanten** und vor allem **geteilte Flächen** von Koordinationspolyedern **destabilisieren 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.

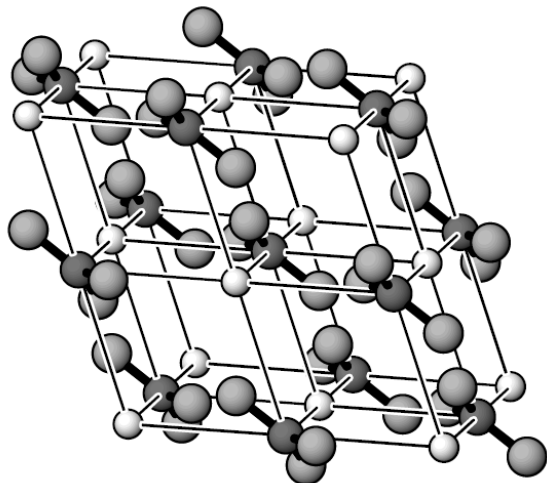
**3. Paulingsche Regel: Geteilte Kanten** und vor allem **geteilte Flächen** von Koordinationspolyedern **destabilisieren grundsätzlich eine ionische Kristallstruktur**. Das trifft insbesondere auf Kationen mit hohen Wertigkeiten und kleinen Koordinationszahlen zu.



und Flächenverknüpfungen führen zu größeren Kation-Kation-Abständen. Das ist umso kritischer, 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 ( $\text{CaCO}_3$ )



$\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen: Keine direkte Verknüpfung, isolierte Einheiten aufgrund der hohen formalen Ladung am C-Atom ( $\text{C}^{4+}$ )

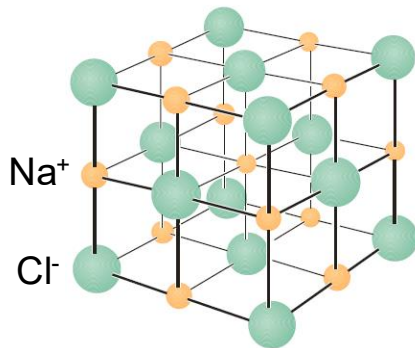
Ähnlicher Fall bei Sulfaten: Viele (nicht alle!) einfache Sulfate kristallisieren in Strukturen mit isolierten  $\text{SO}_4^{2-}$ -Anionen aufgrund der hohen formalen Ladung am S-Atom ( $\text{S}^{6+}$ )

Silicate und Phosphate: Nur Strukturen mit eckenverknüpften  $\text{SiO}_4^{4-}$ - und  $\text{PO}_4^{3-}$ -Tetraedern bekannt!

Kurze Zwischenfrage: Welchem Strukturtyp ähnelt Calcit eigentlich?



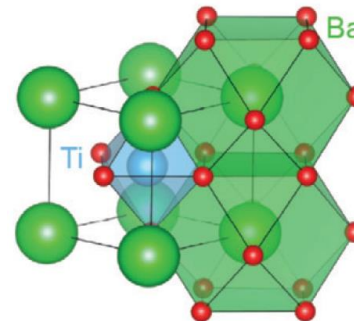
## Kochsalz-Strukturtyp (NaCl)



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

3. Paulingsche Regel erfüllt – Nur Eckenverknüpfung

## Perowskit-Strukturtyp ( $\text{BaTiO}_3$ )



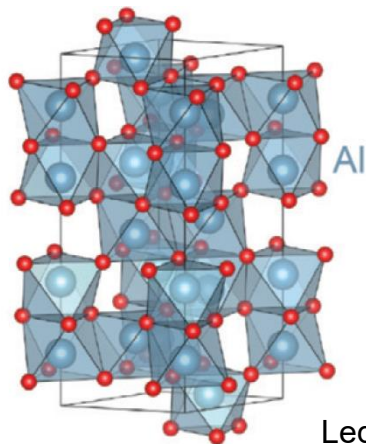
Die  $[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_6]^{8-}$ -Oktaeder sind eckenverknüpft, während die  $[\text{Ba}^{\text{II}}\text{O}_{12}]^{22-}$ -Kuboktaeder flächenverknüpft sind

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

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

**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.

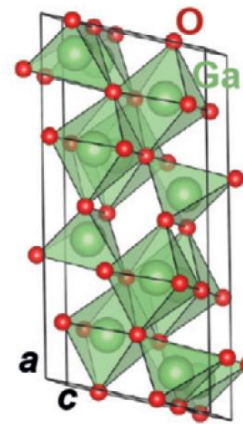


$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Korund)

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

Verzernte hcp der O<sup>2-</sup>-Ionen mit  
2/3 besetzter Oktaederlücken

Lediglich [AlO<sub>6</sub>]<sup>9-</sup>-Oktaeder!



$\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$C2/m$  (Nr. 12)

Sowohl [GaO<sub>6</sub>]<sup>9-</sup>-Oktaeder  
als auch [GaO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup>-Tetraeder

## Solid-State Chemistry

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.202000829

Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.202000829

## The Limited Predictive Power of the Pauling Rules\*\*

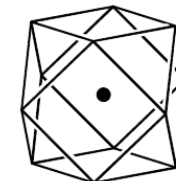
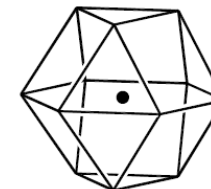
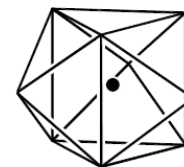
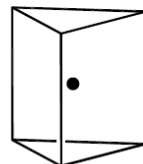
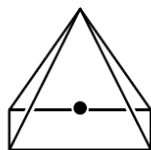
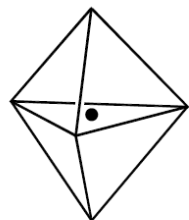
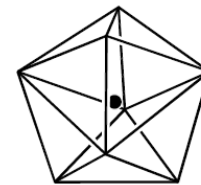
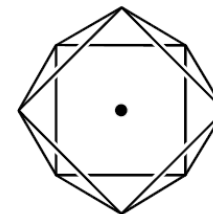
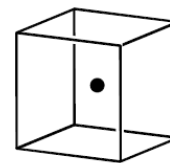
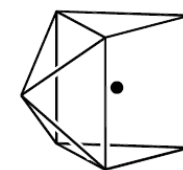
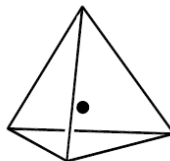
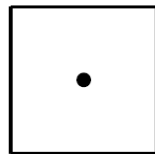
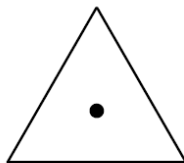
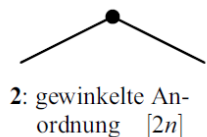
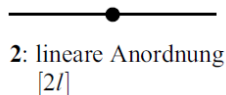
Janine George, David Waroquiers, Davide Di Stefano, Guido Petretto, Gian-Marco Rignanese und Geoffroy Hautier\*

**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?

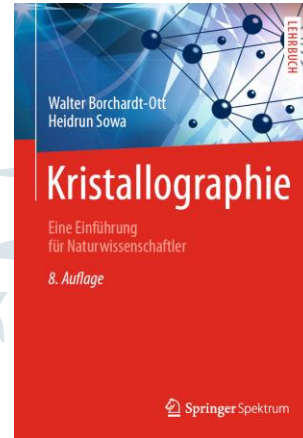


## 3a. Translationssymmetrie

### Lehrbuchempfehlungen:



Springer Verlag, Kapitel 5



Springer Verlag, Kapitel 10

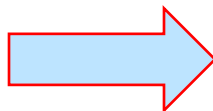
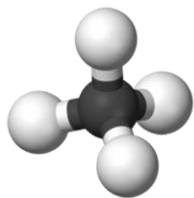


Vieweg & Teubner Verlag, Kapitel 7 & 17

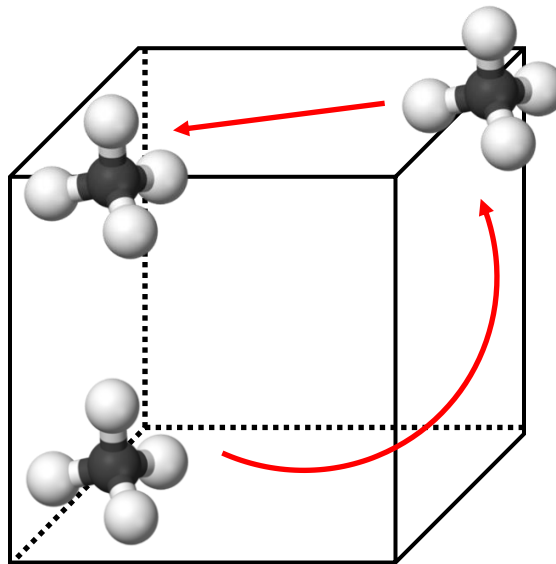
Alle auch als e-Book  
aus der ULB erhältlich  
(evtl. ältere Auflage)

# Von Punktgruppen zu Raumgruppen

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

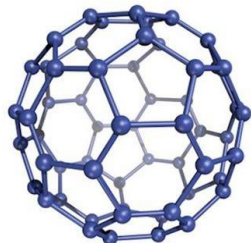


CH<sub>4</sub>:  $T_d$  – **Punktsymmetrie**

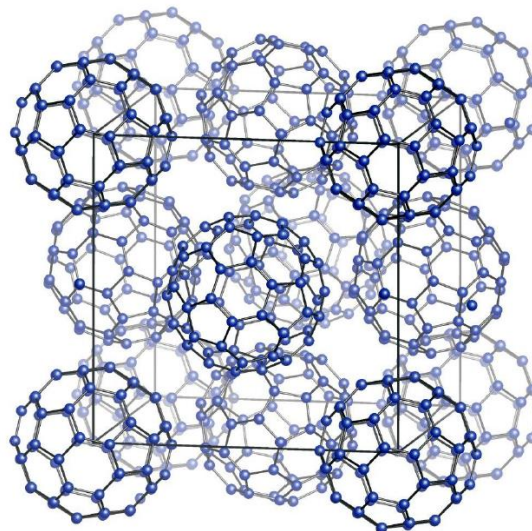


Kristalliner Festkörper – Das Grundmotiv kann sich ebenfalls in bestimmten Mustern wiederholen. Das wollen wir nun auch beschreiben!

Im Vergleich mal ein reales Beispiel:



$C_{60}$  (Fulleren):  $I_h$  – **Punktsymmetrie**

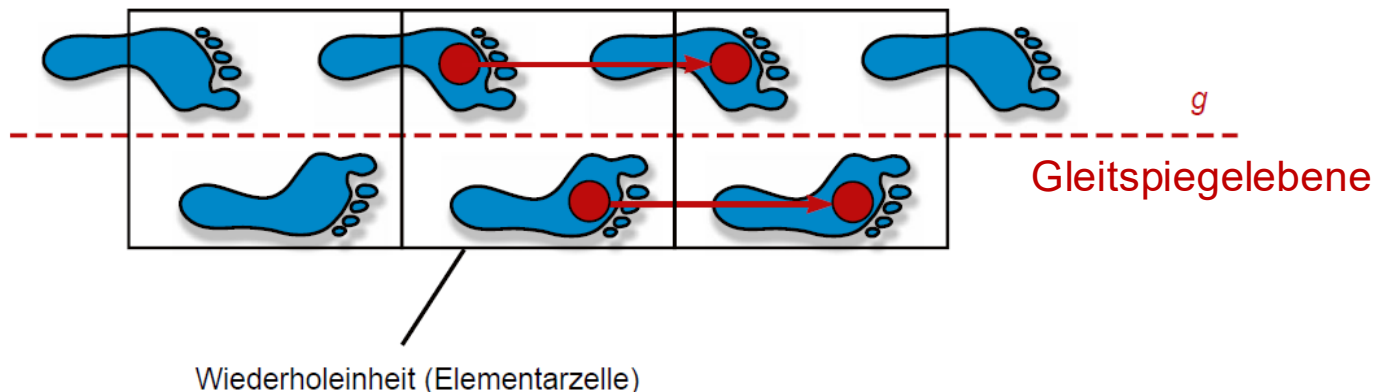


Kristallstruktur von festem Fulleren  
(kubisch flächenzentriertes Gitter)

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

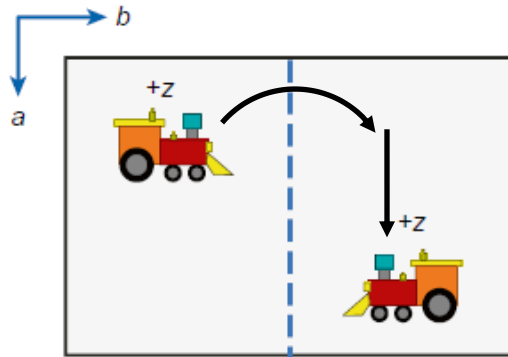
Es gibt jedoch noch die Möglichkeit, dass sich Muster mit Versatz (in 3D) wiederholen:

## Translationssymmetrie

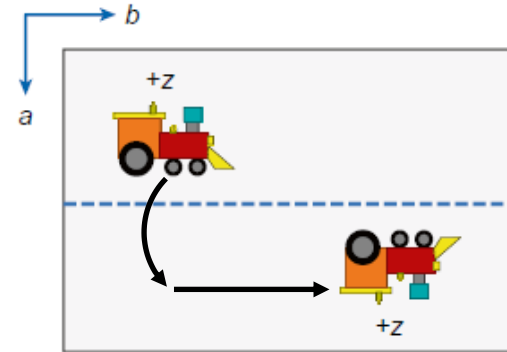




Gleitspiegelebene  $a$

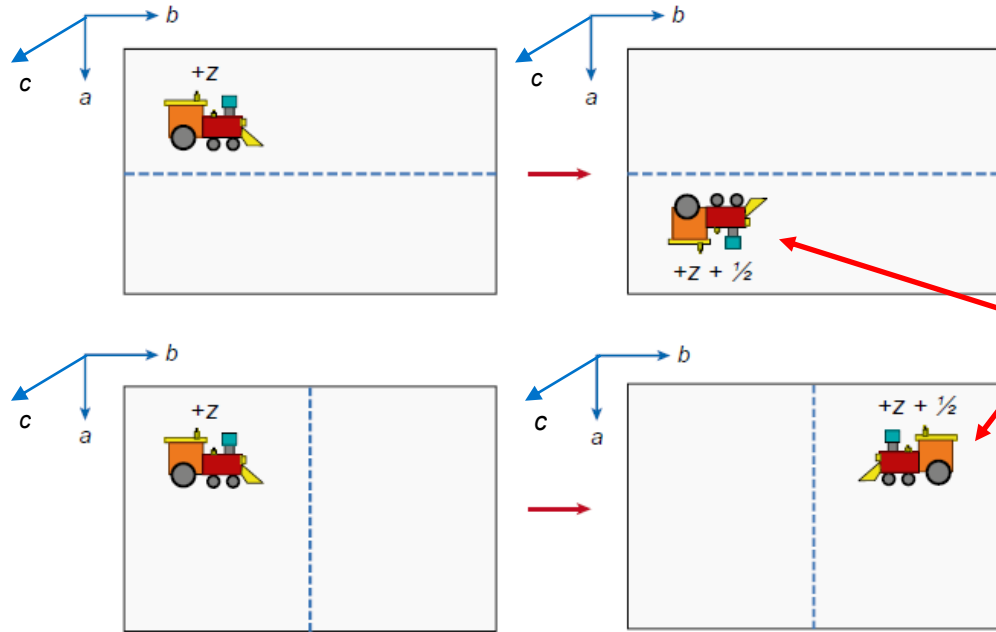


Gleitspiegelebene  $b$



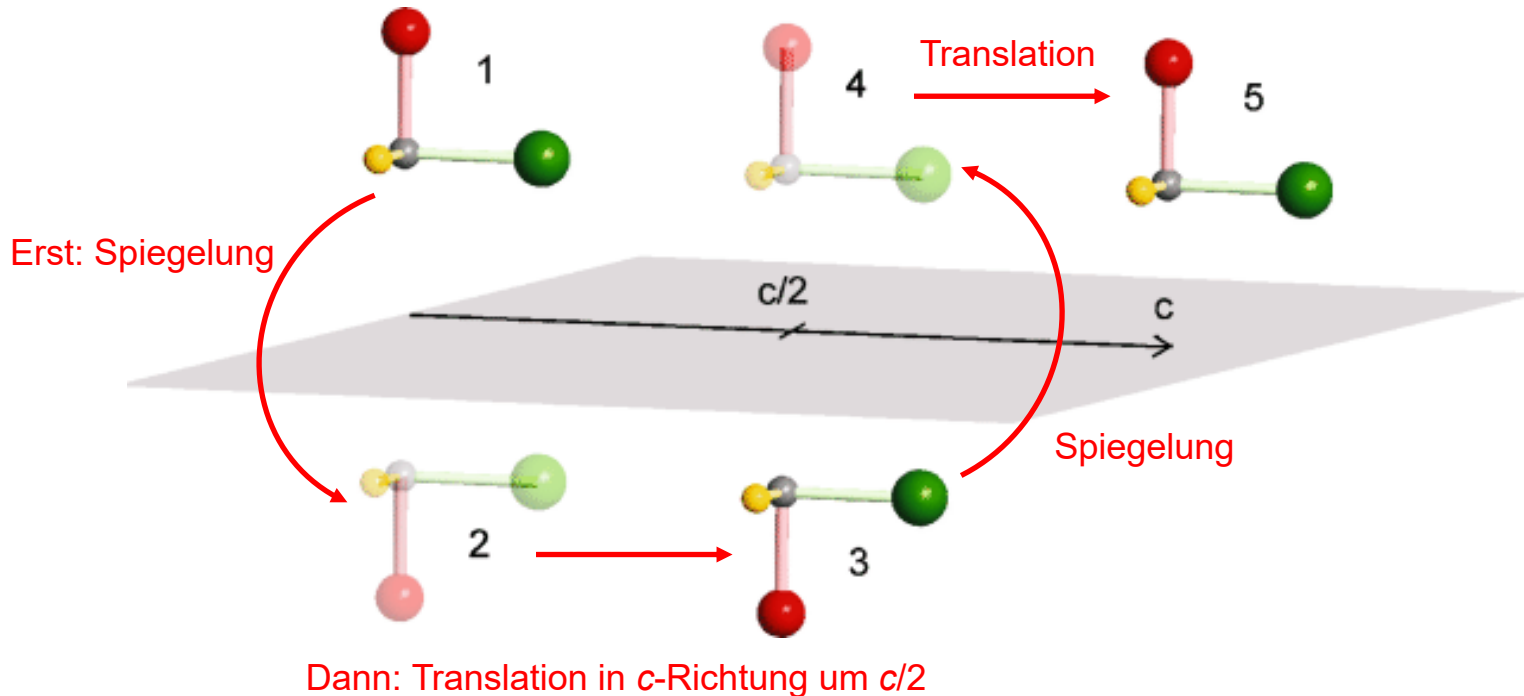
Die Translationseinheit beträgt bei Gleitspiegelebenen grundsätzlich die **Hälfte der Bezugsraumrichtung** (wir lernen gleich jedoch auch eine Ausnahme kennen...)

## Gleitspiegelebene c

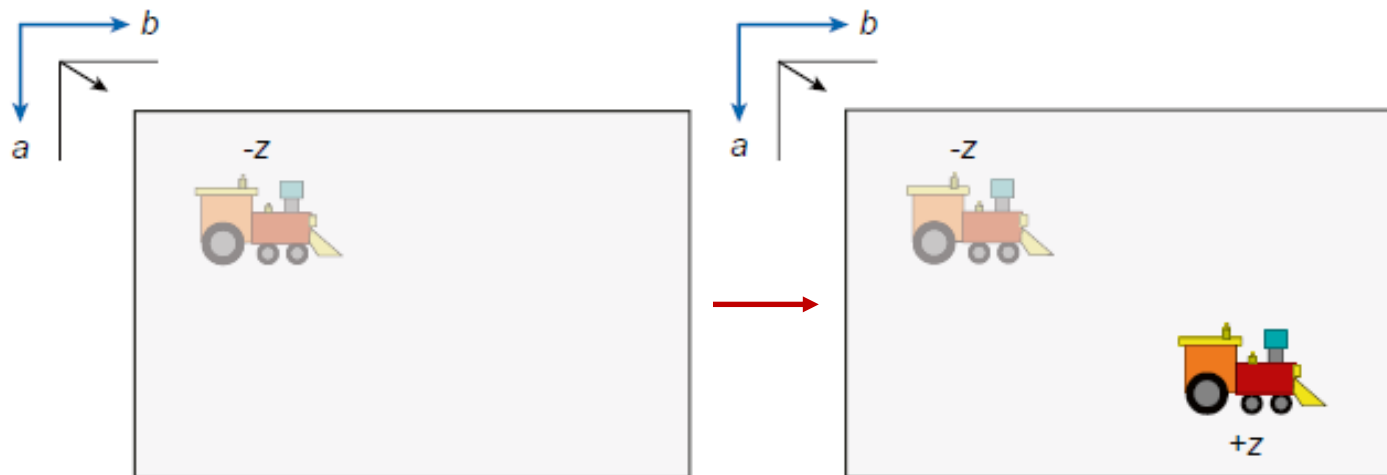


Aus der Tafelebene heraus!!

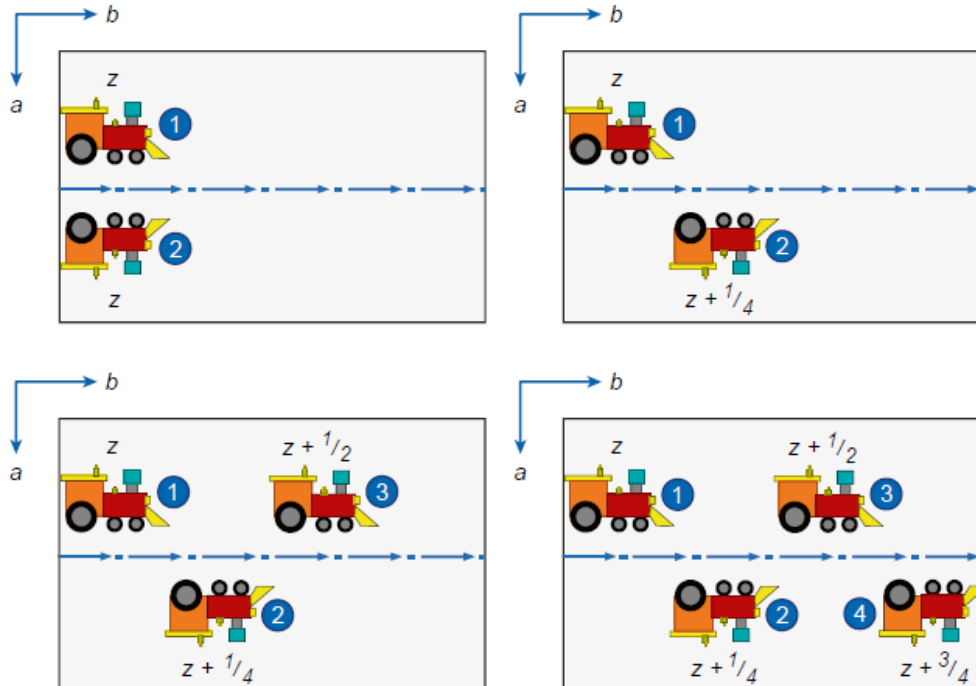
## Gleitspiegelebene $c$ aus einer anderen Perspektive



## Gleitspiegelebene $n$



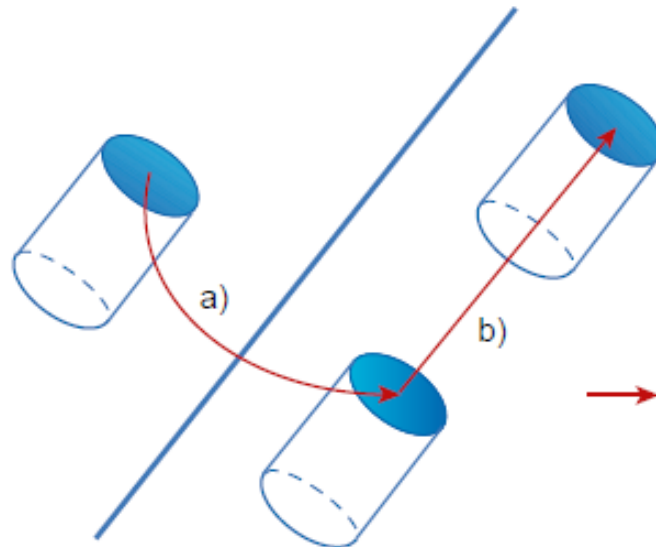
## Gleitspiegelebene $d$



Achtung:

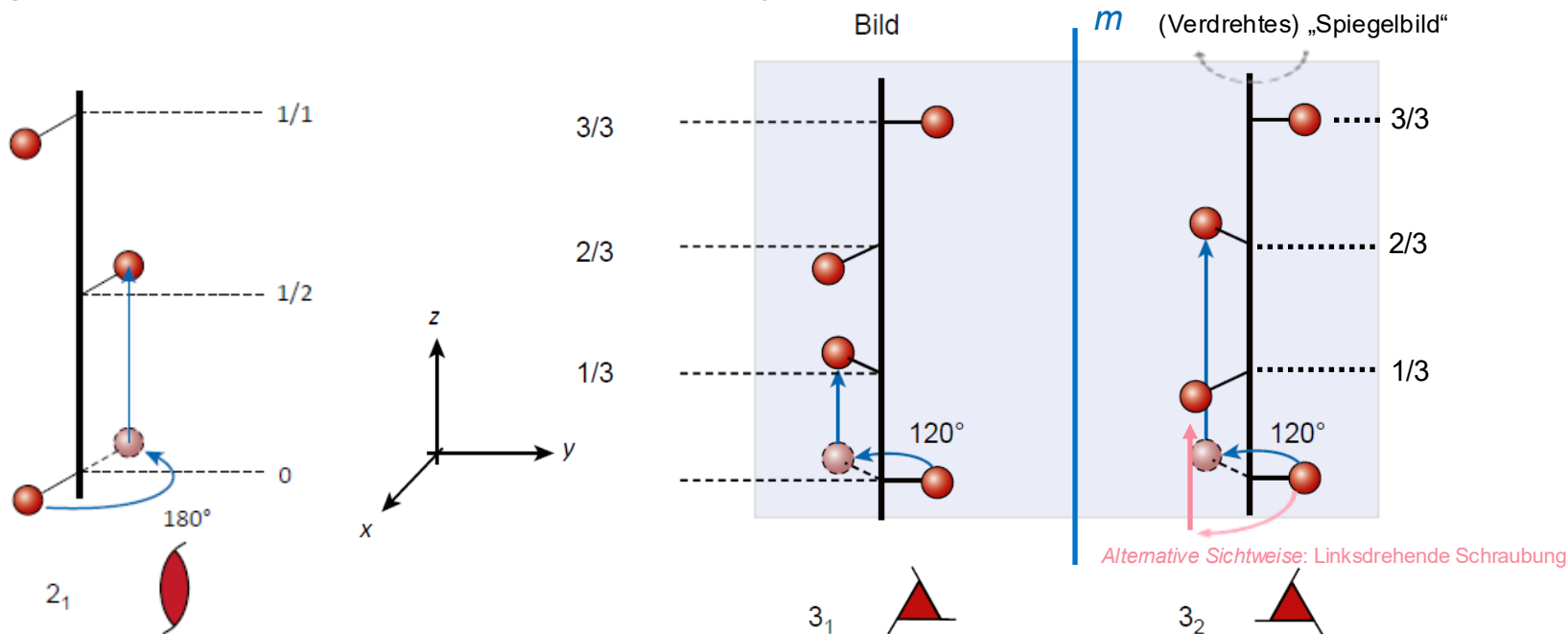
Bei der Gleitspiegelebene  $d$  beträgt die Translationseinheit nur  $\frac{1}{4}$  statt  $\frac{1}{2}$ !

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



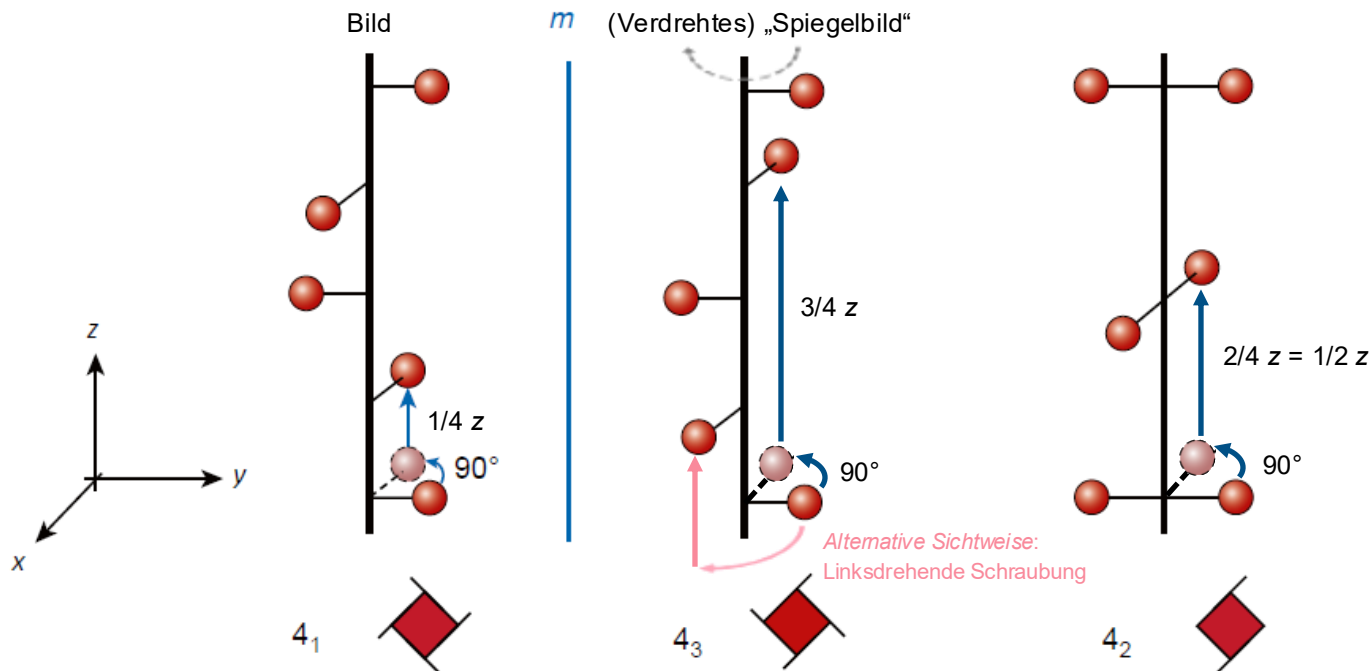
- a) Rotation um  $360^\circ/n$  um die Achse  
b) Translation parallel zur Achse

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



Vorsicht: Die 3<sub>2</sub>-Schraubenachse wurde noch zusätzlich um 180° verdreht, damit gleicher Startpunkt vorliegt...

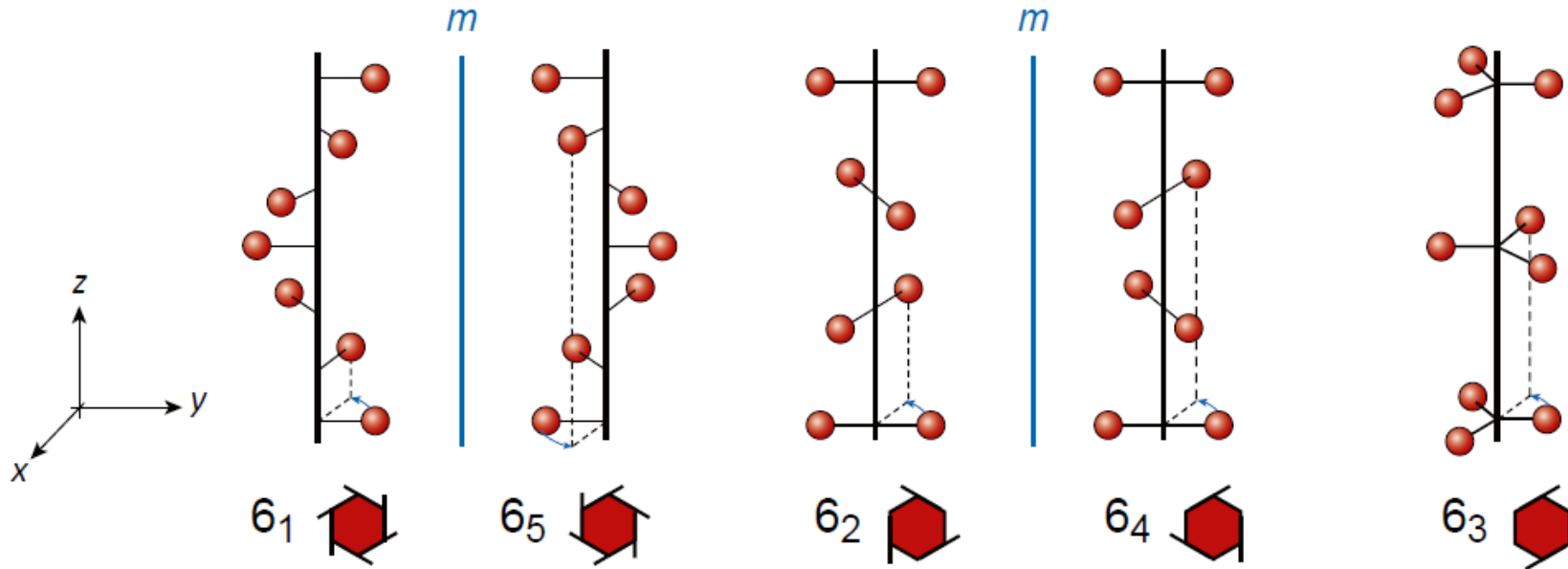
Drehung um  $360^\circ/n$ , Translation um  $m/n$  entlang einer der drei Raumrichtungen



Vorsicht: Die  $4_3$ -Schraubenachse wurde noch zusätzlich um  $180^\circ$  verdreht, damit gleicher Startpunkt vorliegt...



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.

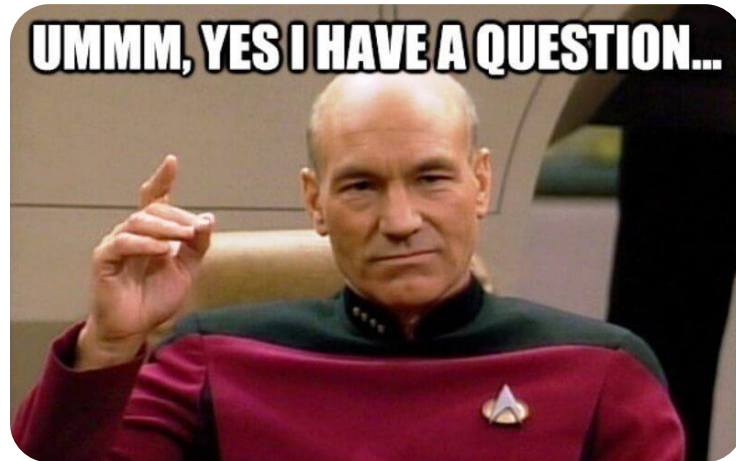


Zugang über sein Zusatzmaterial unter:



Dr. Frank Hoffmann

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



Fragen?

# Appendix zur Wiederholung - Symmetrieelemente

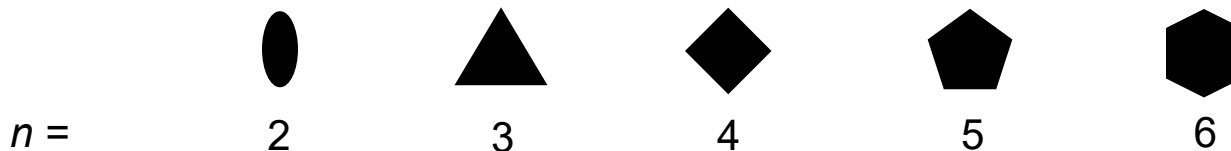
# Wie kennzeichnen/beschreiben wir Symmetrien?

Symmetrieelement	Symmetrieoperation	Kurzsymbol nach Schoenflies	Kurzsymbol nach Hermann-Mauguin
Identitätselement	Keine bzw. Rotation um $360^\circ$	$E$ (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)  $S_2 \equiv i$**

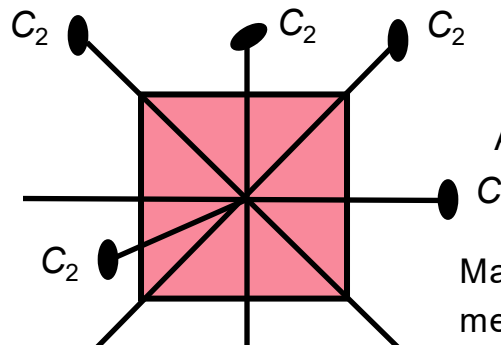
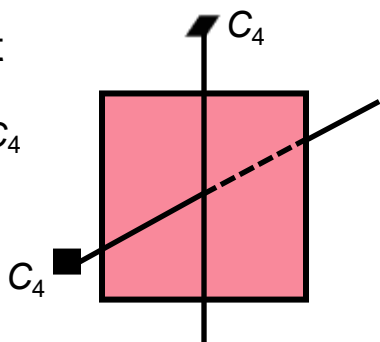
Festgelegte Symbole für  $n$ -zählige Drehachsen (merken!)



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

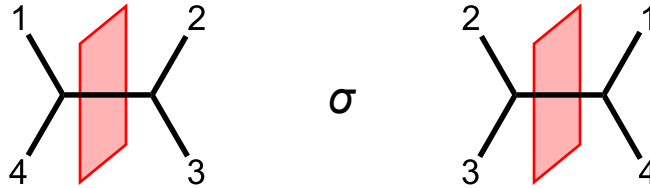
Beispiel: Quadrat

Hauptdrehachsen:  $C_4$



Andere Drehachsen:  $C_2$

Manchmal überlagern auch mehrere Drehachsen!



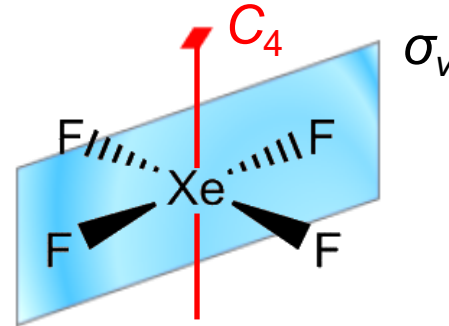
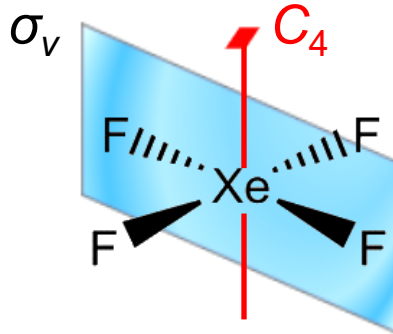
Spiegelungsoption  $\sigma$

Symmetrieelement: Spiegelebene  $\sigma$

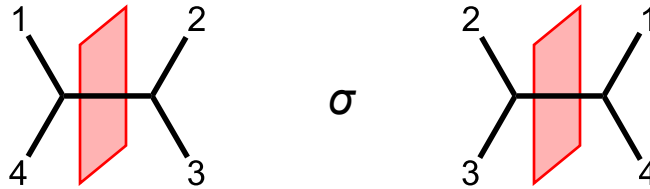
Es gibt jedoch mehrere Arten von Spiegelebenen:

Beispiel:  $\text{XeF}_4$ -Molekül

**Vertikale Spiegelebenen  $\sigma_v$ :** Enthalten eine der Hauptdrehachsen des Objekts





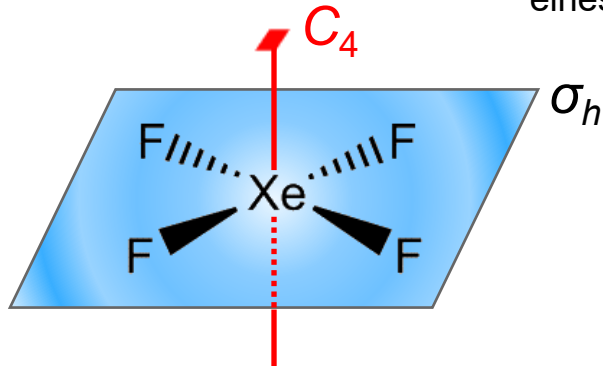


Spiegelungsoperation  $\sigma$

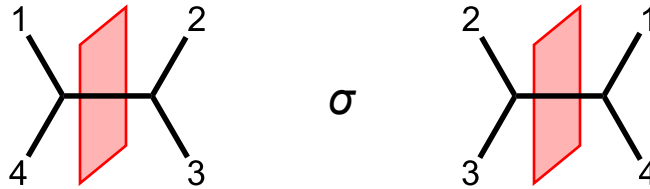
Symmetrieelement: Spiegelebene  $\sigma$

Es gibt jedoch mehrere Arten von Spiegelebenen:

Beispiel:  $\text{XeF}_4$ -Molekül



**Horizontale Spiegelebene  $\sigma_h$ :** Steht senkrecht zur Hauptdrehachse eines Objekts



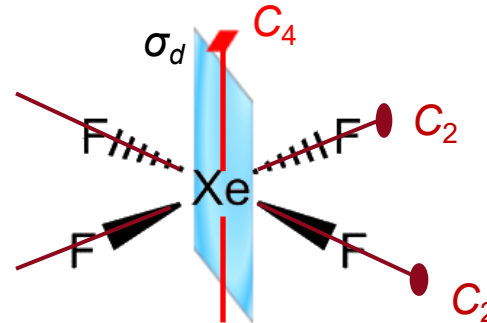
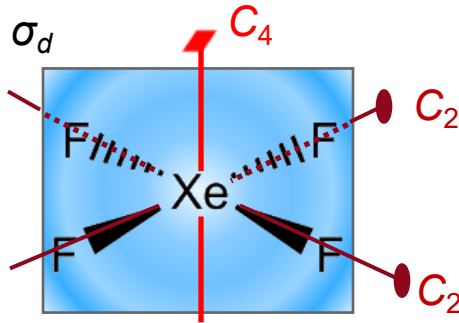
Spiegelungsoperation  $\sigma$

Symmetrieelement: Spiegelebene  $\sigma$

Es gibt jedoch mehrere Arten von Spiegelebenen:

Beispiel:  $\text{XeF}_4$ -Molekül

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



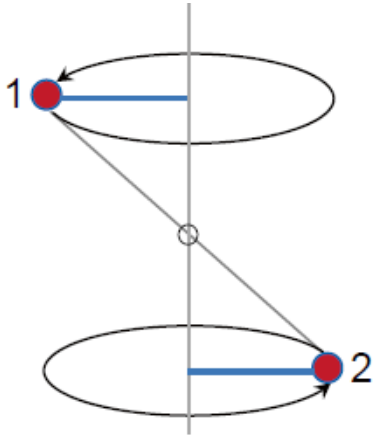


Inversionsoperation  $i$

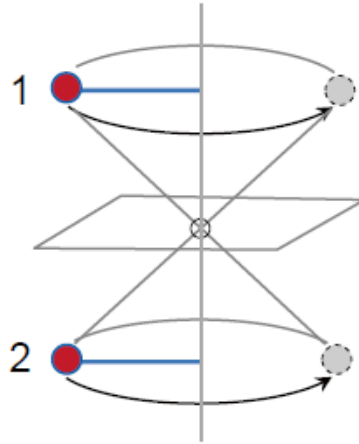
Symmetrieelement: Inversionszentrum



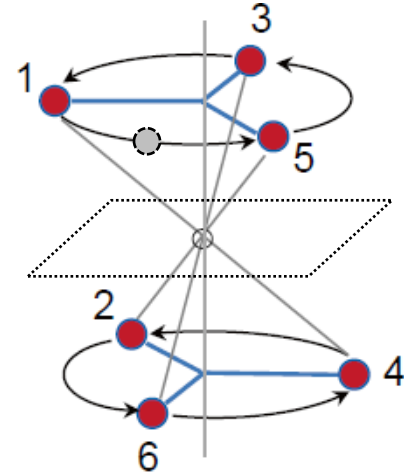
# Drehspiegelsymmetrie $S_n$ vs. Drehinversion $\bar{n}$



$$\bar{1} = i$$



$$\bar{2} = m$$



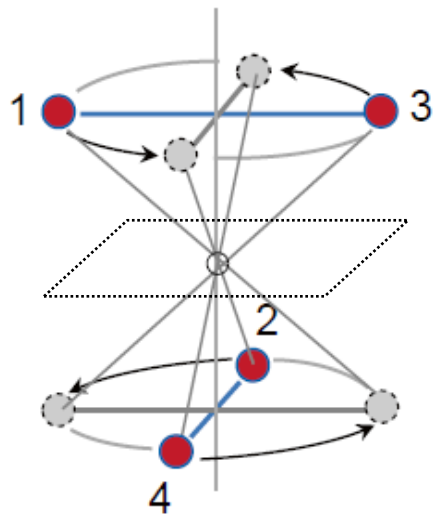
$$\bar{3} = 3 + \bar{1}$$



$$S_6$$


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

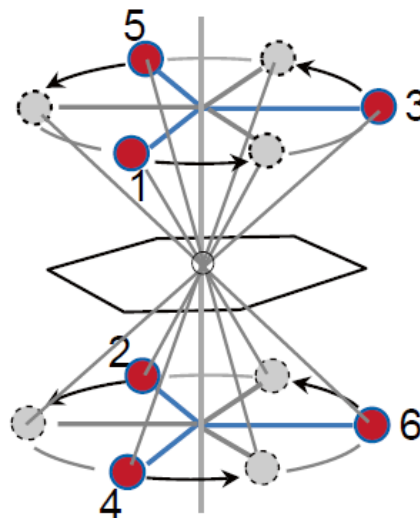
# Drehspiegelsymmetrie $S_n$ vs. Drehinversion $\bar{n}$



$$\overline{4} = 4 + \overline{1}$$


$S_4$





$$\overline{6} = 6 + \overline{1} = 3 \perp m$$

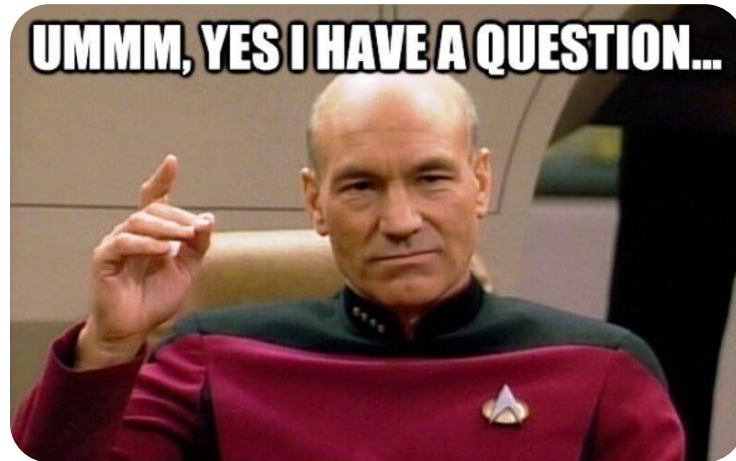
$S_3$



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  $\sigma_h$ !**

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



Fragen?