

Festkörper- und Materialchemie

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

27.11.2025



www.photoaktivematerialien.hhu.de



markus.suta@hhu.de



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

Lernziele für heute:

- Gruppe-Untergruppe-Beziehungen und Bärnighausen-Stammbäume
- Nächste Woche:
 - Weitere wichtige Strukturtypen
 - Ionische Bindung

Wiederholung: Beispiel für den Raumgruppentyp $Pmm2$ (Nr. 25)

Betrachten wir mal den ersten Auszug der International Tables für den Raumgruppentyp $Pmm2$ (Nr. 25):

$Pmm2$
No. 25

C_{2v}^1

$Pmm2$

$mm2$

Orthorhombic

Patterson symmetry $Pmmm$

Hier steht das Raumgruppensymbol (in Langschreibweise) und seine Nummer

Hier steht die Kurzschreibweise des Raumgruppentyps (hier zufällig mal gleich, ist allgemein aber nicht so!)

Hier stehen die Schönflies- und Hermann-Mauguin-Symbole für die zugehörige Kristall**klasse**

Hier steht das zugehörige Kristall**system**

Das ist die sogenannte Laue/Patterson-Symmetrie – wird bei Röntgenstrukturanalyse wichtig

Beispiel: $Pmm2$ (Nr. 25)

Ordnung h der Gruppe $mm2 = 4$

Allgemeine Lage: Die Lagesymmetrie ist 1 (E)!

Die Multiplizität einer allgemeinen Lage ist die Ordnung der übergeordneten Kristallklasse (hier: $mm2$ (C_{2v}), also 4).

Hinweis: Die Ordnung ist die Zahl aller Symmetrieelemente in einer Punktgruppe.

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

4	i	1	(1) x, y, z	(2) \bar{x}, \bar{y}, z	(3) x, \bar{y}, z	(4) \bar{x}, y, z
---	-----	---	---------------	---------------------------	---------------------	---------------------

2	h	$m \dots$	$\frac{1}{2}, y, z$	$\frac{1}{2}, \bar{y}, z$
---	-----	-----------	---------------------	---------------------------

2	g	$m \dots$	$0, y, z$	$0, \bar{y}, z$
---	-----	-----------	-----------	-----------------

2	f	$\dots m \dots$	$x, \frac{1}{2}, z$	$\bar{x}, \frac{1}{2}, z$
---	-----	-----------------	---------------------	---------------------------

2	e	$\dots m \dots$	$x, 0, z$	$\bar{x}, 0, z$
---	-----	-----------------	-----------	-----------------

1	d	$m m 2$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$
---	-----	---------	-------------------------------

1	c	$m m 2$	$\frac{1}{2}, 0, z$
---	-----	---------	---------------------

1	b	$m m 2$	$0, \frac{1}{2}, z$
---	-----	---------	---------------------

1	a	$m m 2$	$0, 0, z$
---	-----	---------	-----------

Beispiel: $Pmm2$ (Nr. 25)

Ordnung h der Gruppe $mm2 = 4$

Spezielle Lagen: Die Lagesymmetrie ist höher als 1 (E)!

3) Im Allgemeinen sind die Lagen nach aufsteigender Lagesymmetrie geordnet, d.h. a steht ganz unten

Es gilt stets:

Multiplizität \times Ordnung der Lagesymmetrie
= Ordnung der Kristallklasse

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

4 i 1 (1) x, y, z (2) \bar{x}, \bar{y}, z (3) x, \bar{y}, z (4) \bar{x}, y, z

2	h	$m \dots$	$\frac{1}{2}, y, z$	$\frac{1}{2}, \bar{y}, z$
2	g	$m \dots$	$0, y, z$	$0, \bar{y}, z$
2	f	$\dots m \dots$	$x, \frac{1}{2}, z$	$\bar{x}, \frac{1}{2}, z$
2	e	$\dots m \dots$	$x, 0, z$	$\bar{x}, 0, z$
1	d	$m m 2$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$	
1	c	$m m 2$	$\frac{1}{2}, 0, z$	
1	b	$m m 2$	$0, \frac{1}{2}, z$	
1	a	$m m 2$	$0, 0, z$	

z. B. $2 \times 2 = 4$

z. B. $1 \times 4 = 4$

Wiederholung: Diamant vs. Zinkblende

Aristotyp

$Fd\bar{3}m$
 $F 4_1/d\bar{3}2/m$

Diamant

translationen-
gleiche Unter-
gruppe vom
Index 2

t_2

$F\bar{4}3m$

Hettotyp

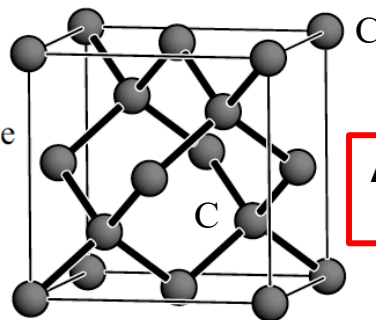
Zinkblende

Element

C: 8a	← Wyckoff-Symbol
$\bar{4}3m$	← Punktlagensymmetrie
0	← x
0	← y
0	← z

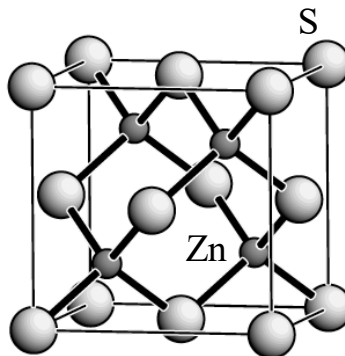
Aufspaltung der Lagen

S: 4a	Zn: 4c
$\bar{4}3m$	$\bar{4}3m$
0	$\frac{1}{4}$
0	$\frac{1}{4}$
0	$\frac{1}{4}$



Aristotyp: Stamm-Strukturtyp, aus dem sich andere Typen ableiten lassen

hier: Variation im Atommuster



Hettotyp: Aus Aristotyp abgeleiteter Strukturtyp

4. Gruppe-Untergruppe-Beziehungen

Lehrbuchempfehlungen:

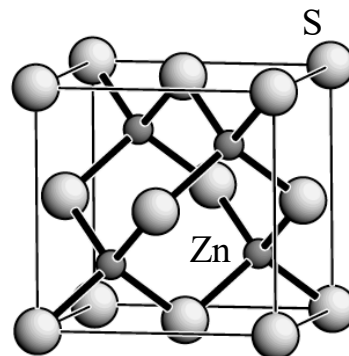
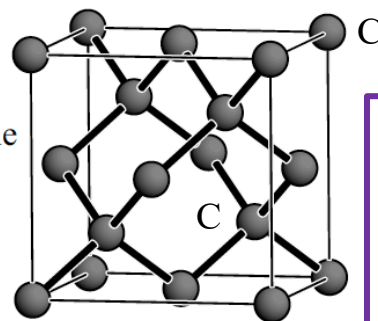
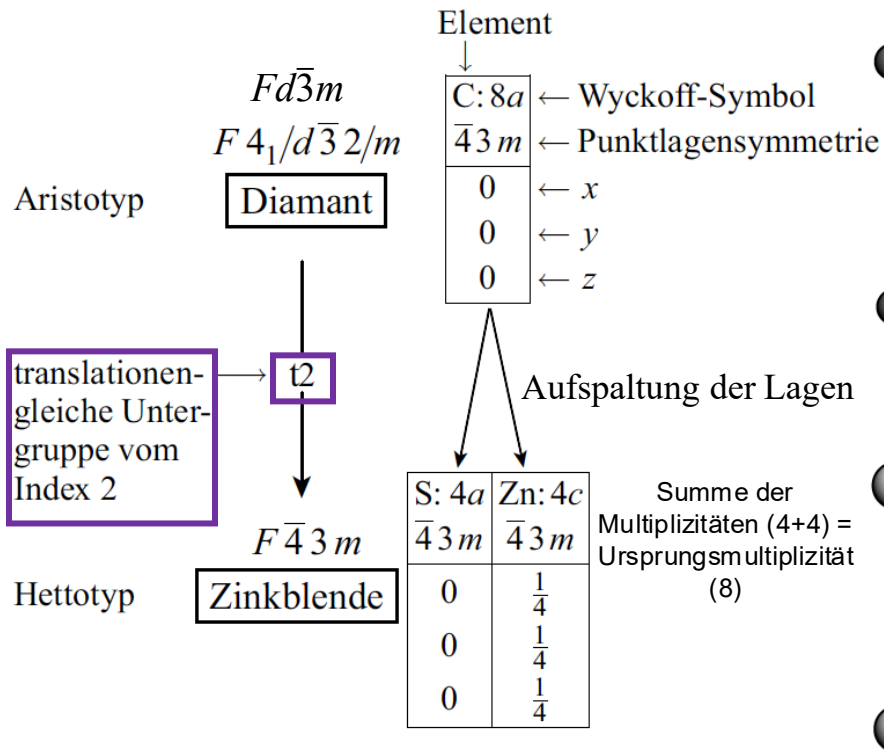


Vieweg & Teubner Verlag,
Kapitel 18



Springer Verlag, Kapitel 12

Ein einführendes Beispiel – Diamant vs. Zinkblende



Translationengleicher Übergang:

Das Bravais-Gitter (hier kubisch **Flächenzentriert**) wird erhalten, lediglich Symmetrieelemente werden reduziert (Elementarzelle bleibt erhalten)

Index 2: Es fällt die **Hälfte aller Symmetrieelemente** weg (*hier:* Gleitspiegelungen oder Schraubungen)

Der sog. **Satz von Hermann** gewährleistet, dass Symmetrie nur **translationengleich** oder **klassengleich** abgebaut wird!

Translationengleicher Übergang t: Bravais-Gitter und Elementarzelle bleiben prinzipiell erstmal **erhalten**, lediglich die Ordnung der Kristallklasse wird abgebaut, Klasse ändert sich!

Klassengleicher Übergang k: Kristallklasse bleibt **erhalten**, aber Translationsgitter wird abgebaut

(Spezialfall) Isomorpher Übergang i: Spezialfall eines klassengleichen Übergangs, bei dem jedoch auch das Translationsgitter prinzipiell erhalten (jedoch durchaus vergrößert) bleibt: Raumgruppentyp des Aristotyps und Hettotyps sind hierbei gleich!!

Ein klassengleicher Übergang: NaCl vs. NbO

$Fm\bar{3}m$
 $F4/m\bar{3}2/m$

NaCl

k4

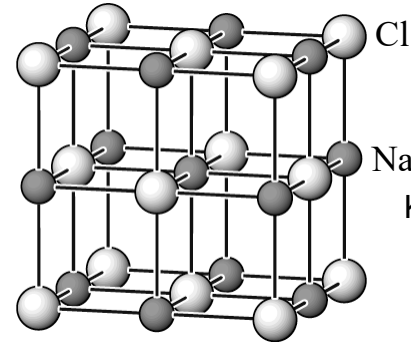
$P4/m\bar{3}2/m$

NbO

$Pm\bar{3}m$

Na: 4a	Cl: 4b
$m\bar{3}m$	$m\bar{3}m$
0	0
0	0
0	$\frac{1}{2}$

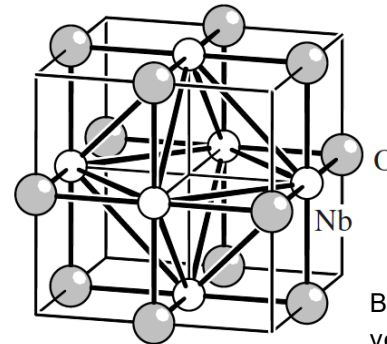
$\square: 1a$	Nb: 3c	$\square: 1b$	O: 3d
$m\bar{3}m$	4/mmm	$m\bar{3}m$	4/mmm
0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$



Kubisch flächenzentriertes Gitter:

$Z = 4$

$\times 1/4$



Kubisch primitives Gitter:

$Z = 1$

Beachten Sie: Ursprungsverschiebung und vergrößerte Zelldarstellung!!

Ein isomorpher Übergang: TiO_2 vs. CoSb_2O_6

$P4_2/m 2_1/n 2/m$

TiO_2 (Rutil)

Isomorph, da beide Verbindungen im gleichen Raumgruppentyp kristallisieren Index 3, da sich die c-Achse verdreifacht

$i3$
 $a, b, 3c$

$P4_2/m 2_1/n 2/m$

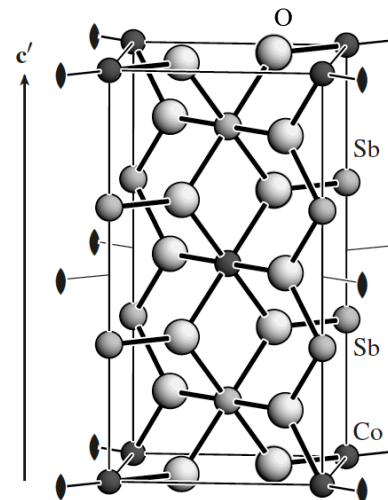
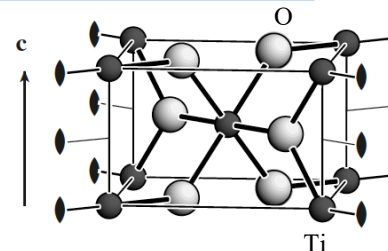
CoSb_2O_6 (Trirutil)

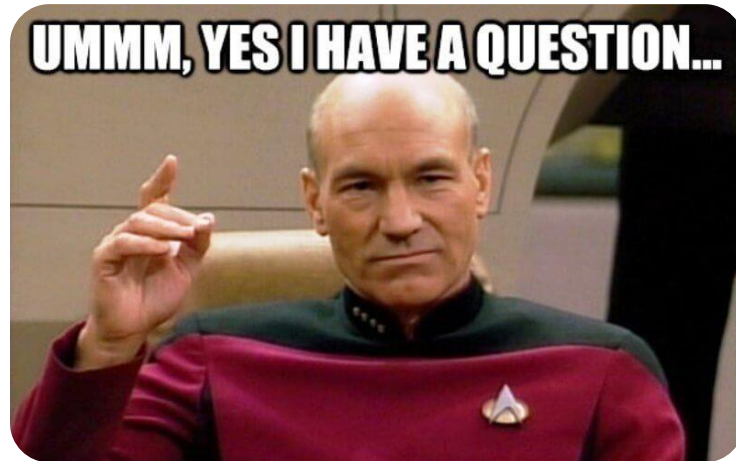
Ti: 2a	O: 4f
mmm	$m2m$
0	0,305
0	x
0	0

$x, y, \frac{1}{3}z; \pm(0, 0, \frac{1}{3})$

Co: 2a	Sb: 4e	O: 4f	O: 8j
mmm	$m2m$	$m2m$	$..m$
0	0	0,308	0,303
0	0	x	x
0	0,336	0	0,326

Multiplizitäten: $3 \times 2 = 2 + 4$ Multiplizitäten: $3 \times 4 = 4 + 8$



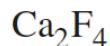
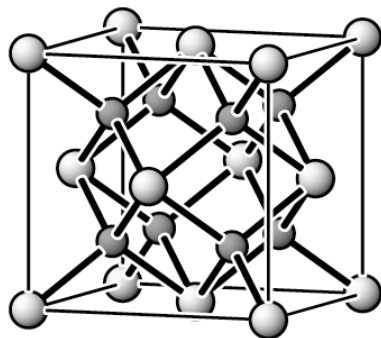


Fragen?

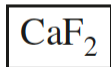
Eine alternative Sichtweise: Fluorit vs. Zinkblende

KK = Kristallklasse

Aristotyp



$Fm\bar{3}m$
 $F 4/m\bar{3} 2/m$



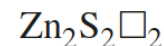
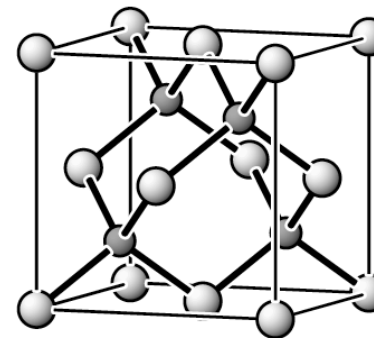
Ca:4a	F:8c
$m\bar{3}m$	$\bar{4}3m$
0	$\frac{1}{4}$
0	$\frac{1}{4}$
0	$\frac{1}{4}$

KK $4/m\bar{3} 2/m = m\bar{3}m$

Ordnung $h = 48$

t2

Hettotyp



S:4a	Zn:4c
$\bar{4}3m$	$\bar{4}3m$
0	$\frac{1}{4}$
0	$\frac{1}{4}$
0	$\frac{1}{4}$

$F\bar{4}3m$

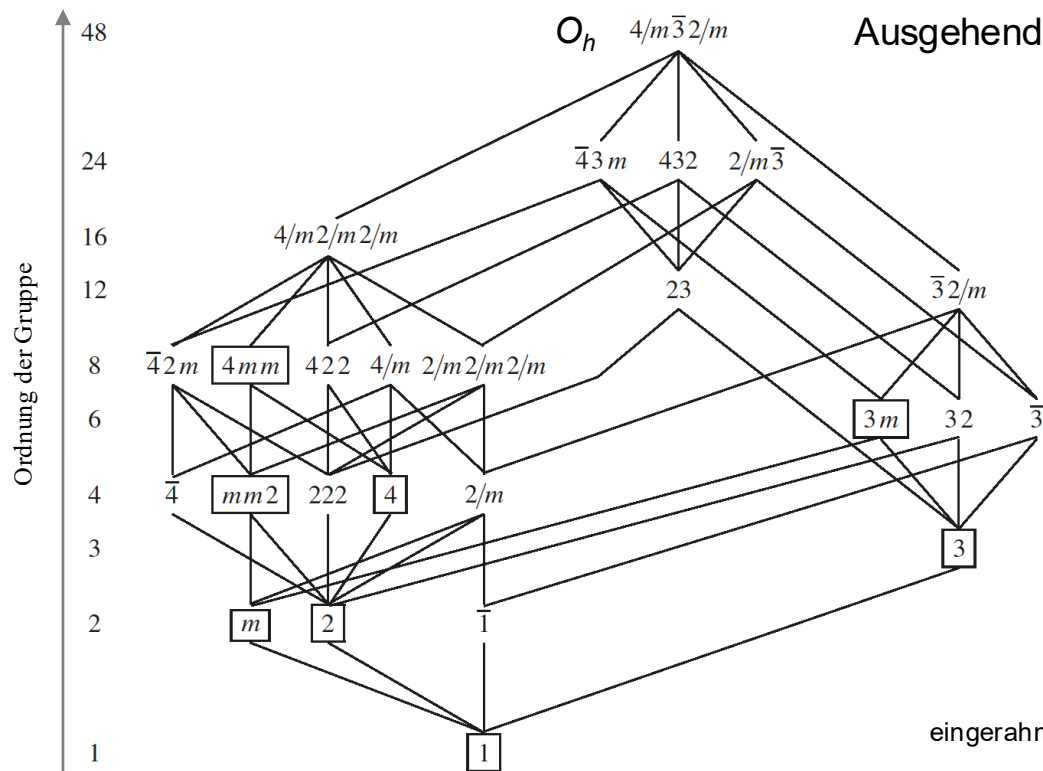
Zink-
blende

KK $\bar{4}3m$

Ordnung $h = 24$

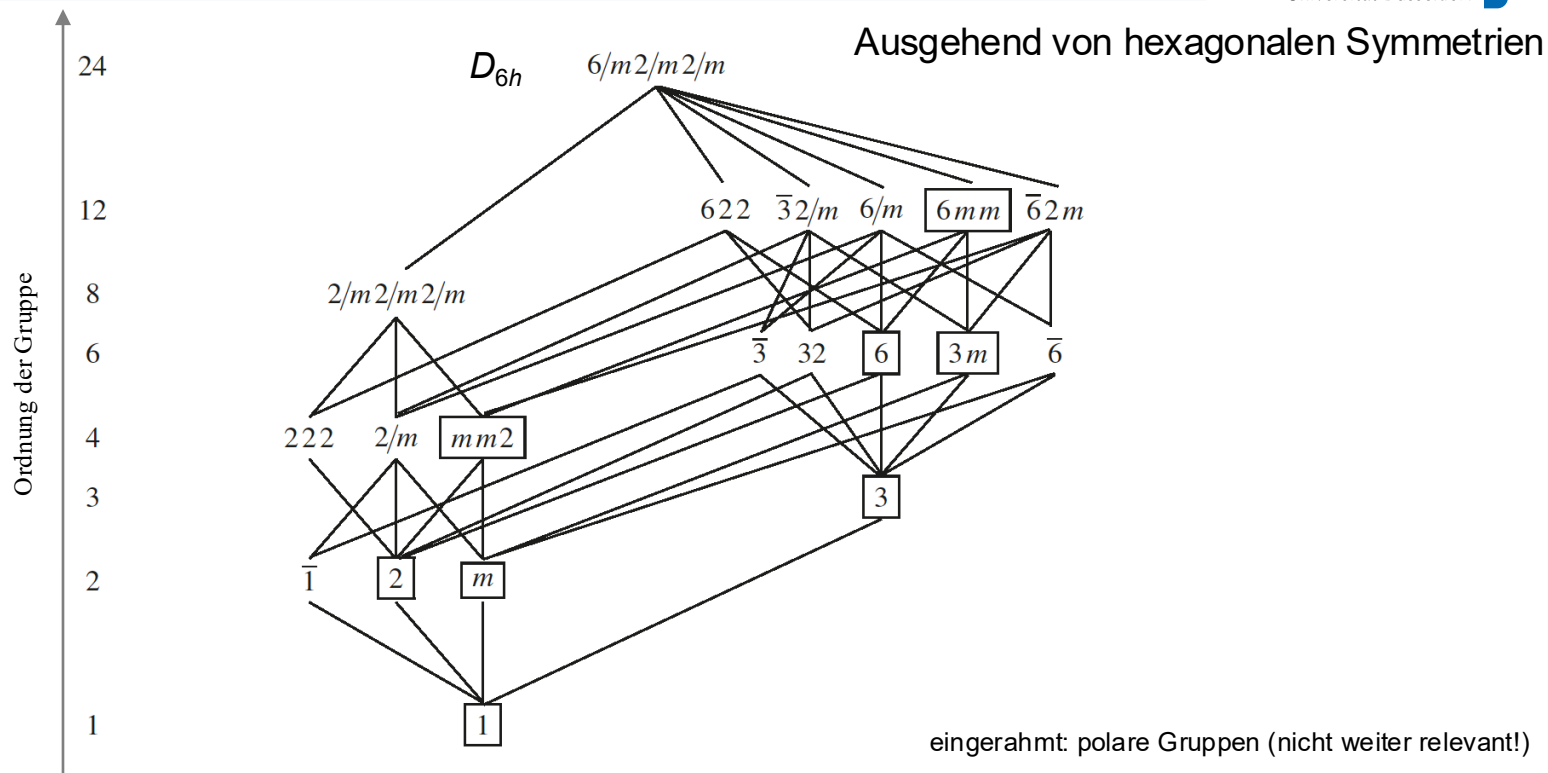
t2

Gruppe-Untergruppe-Beziehungen bei Kristallklassen

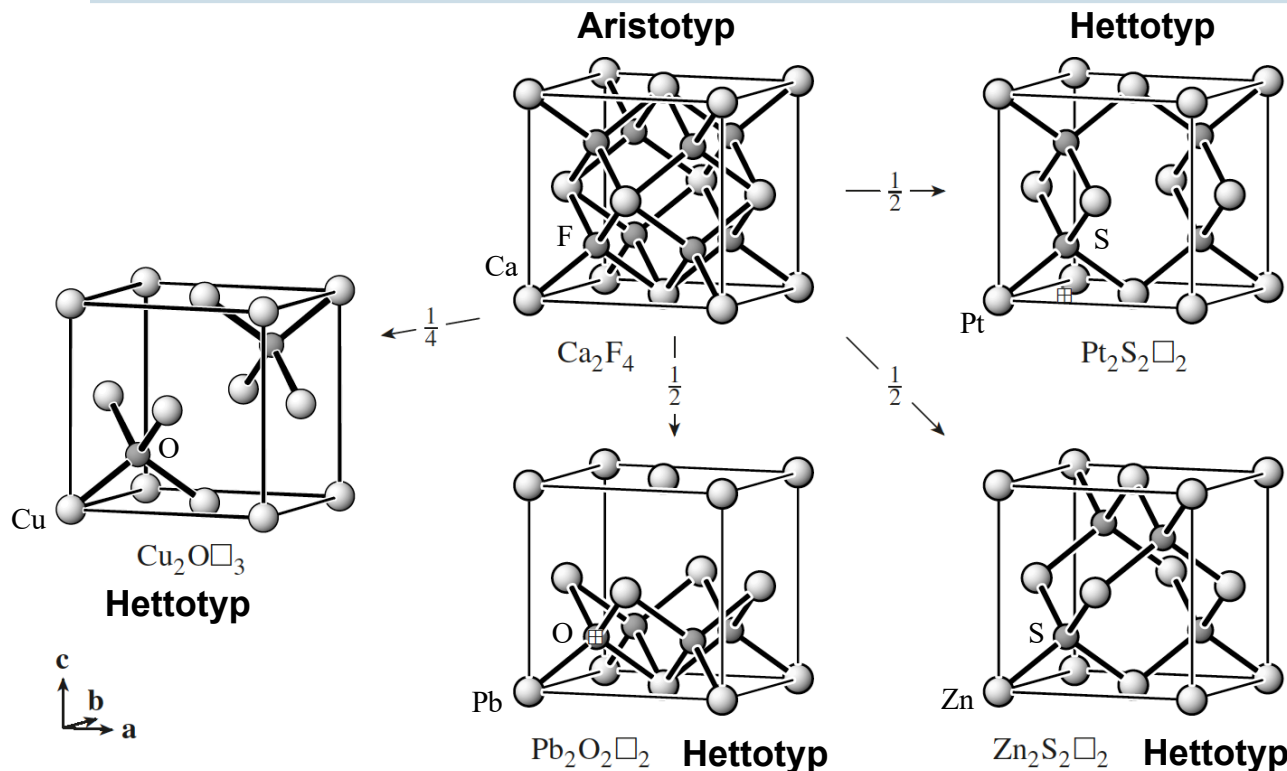


eingerahmt: polare Gruppen (nicht weiter relevant!)

Gruppe-Untergruppe-Beziehungen bei Kristallklassen



Was geht da noch?



Variation in Besetzungsmuster
der Tetraederlücken!

Ein größerer

KK = Kristallklasse

Koordinatentripel an P

Ursprungsverschiebung

k4, denn KK bleibt erhalten
aber Z wird um 1/4 kleiner!

P4

KK $4/m \bar{3} 2/m$

k2, denn KK bleibt er



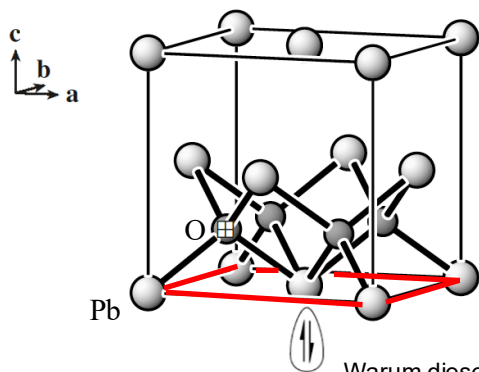
vais-Gittertyp bleibt erhalten, aber Ordnung
ändert sich von 48 zu 24 ($48/24 = 2$)!

43m

vrais-Gittertyp bleibt erhalten, aber Ordnung
ändert sich von 48 zu 16 ($48/16 = 3$)!

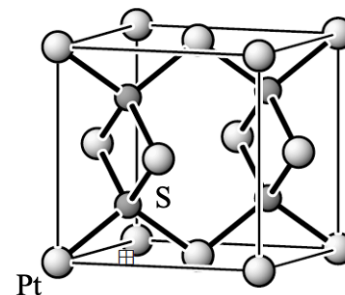
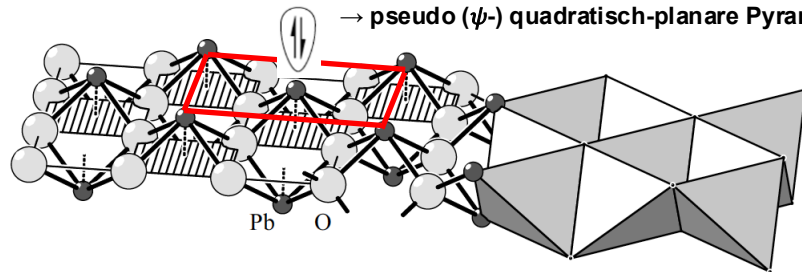
$4/m \bar{2}/m \bar{2}/m = 4/mmm$

Die Hettotypen aus einer anderen Perspektive



Warum diese Struktur? Antwort: **Pb²⁺ hat ein inertes 6s²-Elektronenpaar, das Platz braucht!**

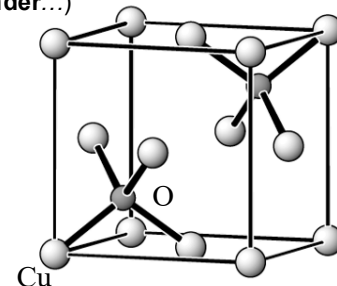
→ **pseudo (ψ-) quadratisch-planare Pyramiden [PbO₄□]⁶⁻**



Challenge 1: Pt²⁺ ist ein 5d⁸-Ion und bevorzugt daher welche Koordinationsgeometrie? (Antwort: **quadratisch-planar**)

Finden Sie diese in dieser Struktur wieder? (sollten Sie hoffentlich 😊, stapeln Sie mal zwei Zellen aufeinander...)

Challenge 2: Welche Koordinationszahl muss Cu⁺ hier in Cu₂O (Cuprit) haben? (Antwort: **KZ(O)/2, sonst passt die Stöchiometrie nicht... also 2**)
Passt das zur entsprechenden 3d¹⁰-Konfiguration? (ja, Cu⁺ ist klein und leidenschaftslos, also linear)



Heißt: Die Strukturen sehen so aus, weil damit höchstmögliche Symmetrie und Elektronik in Einklang stehen!!

Unter Druck erhöht sich die Dichte → Koordinationszahl sollte also irgendwann ansteigen!

Konsequenzen:

Druck-Koordinations-Regel: Unter **hohem Druck** finden Phasenumwandlungen zu solchen Strukturtypen statt, in denen die **Koordinationszahl** einer der Bindungspartner und damit auch die **Dichte** der Struktur **erhöht** sind!

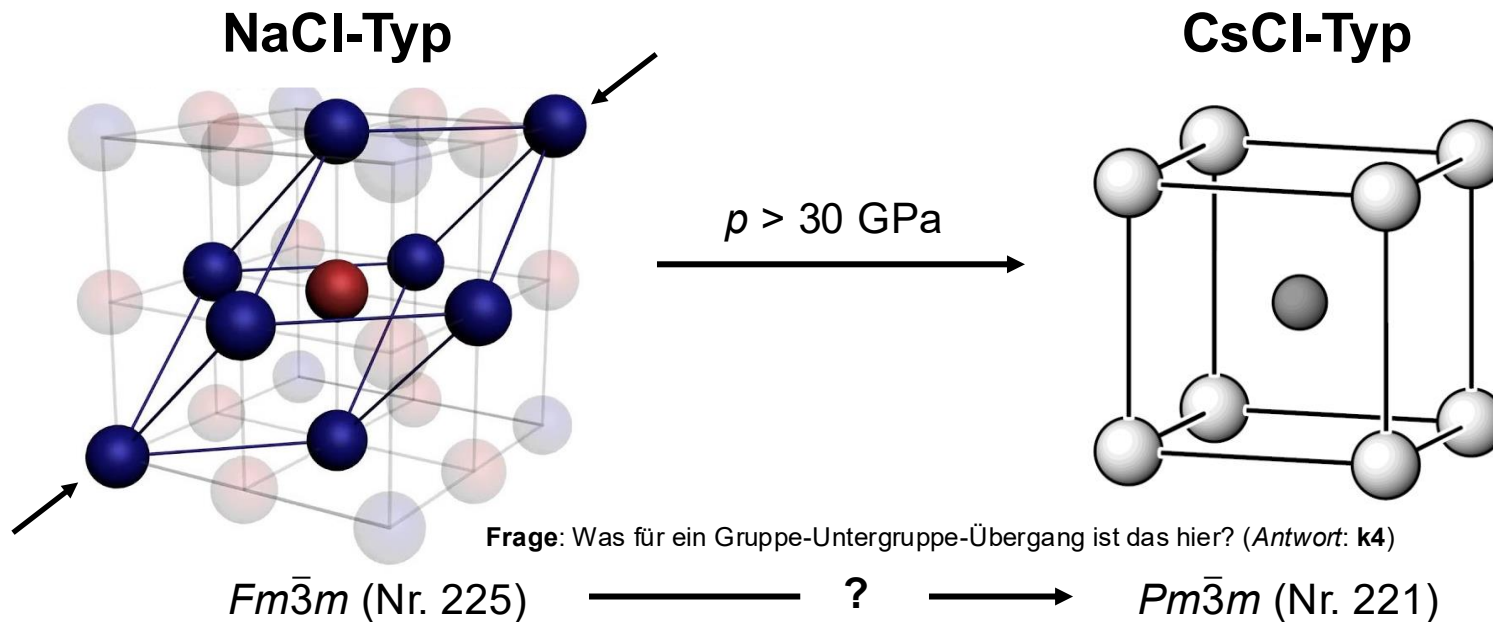
Druck-Bindungslängen-Paradox: Aufgrund des Anstiegs der Koordinationszahl steigt auch im allgemeinen die Bindungslänge zwischen Kation und Anion unter Druck, wenn eine Phasenumwandlung stattfindet.

Anmerkung: Zunächst schrumpfen natürlich das Volumen der Elementarzelle und die Bindungslängen zwischen Kationen und Anionen! Erst, wenn eine Phasenumwandlung stattfindet, wird eine Struktur ausgebildet, in der Koordinationszahlen und Bindungslängen wieder erhöht sind, um so den Druck etwas „auszugleichen“.

Beispiele:

- SiO_2 – Normalbedingungen: Quarz ($\text{KZ}(\text{Si}) = 4$), unter hohem Druck: Stishovit ($\text{KZ}(\text{Si}) = 6$)
- CaCO_3 – Normalbedingungen: Calcit-Typ ($\text{KZ}(\text{Ca}) = 6$), unter hohem Druck: Aragonit-Typ ($\text{KZ}(\text{Ca}) = 8$)

Beispiel: Phasenumwandlung von NaCl unter Druck



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

Mit steigender Temperatur wird eine Struktur dynamischer („lockerer“), alles schwingt mehr!

→ Koordinationszahl sollte bei hohen Temperaturen abnehmen!

Zusätzlich: Durch die Bedeutung der Schwingungen “schmiert” die Struktur mehr aus und wird symmetrischer!
Die Dichte nimmt dann erwartungsgemäß ab!

Konsequenz:

Goldschmidt-Regel: Bei hohen Temperaturen finden Phasenumwandlungen zu solchen Strukturtypen statt, in denen die **Koordinationszahl gleich bleibt oder erniedrigt ist** und eine **symmetrischere Struktur** ausgebildet wird!

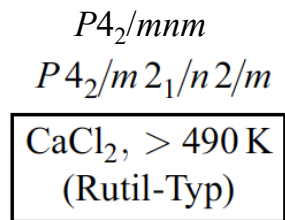
Beispiel:

- NaYF_4 – Normalbedingungen: β -Polymorph ($P\bar{6}$, hexagonal, aufgefüllter UCl_3 -Typ), $\text{KZ}(\text{Y}) = 9$
- NaYF_4 – $T > 780^\circ\text{C}$: α -Polymorph ($Fm\bar{3}m$, kubisch, mischbesetzter Fluorit-Typ), $\text{KZ}(\text{Y}) = 8$

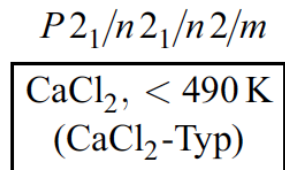
Das ist ein Beispiel für einen **rekonstruktiven Phasenübergang**.

Beispiel: Phasenumwandlung von CaCl_2

Displaziver Phasenübergang



t_2



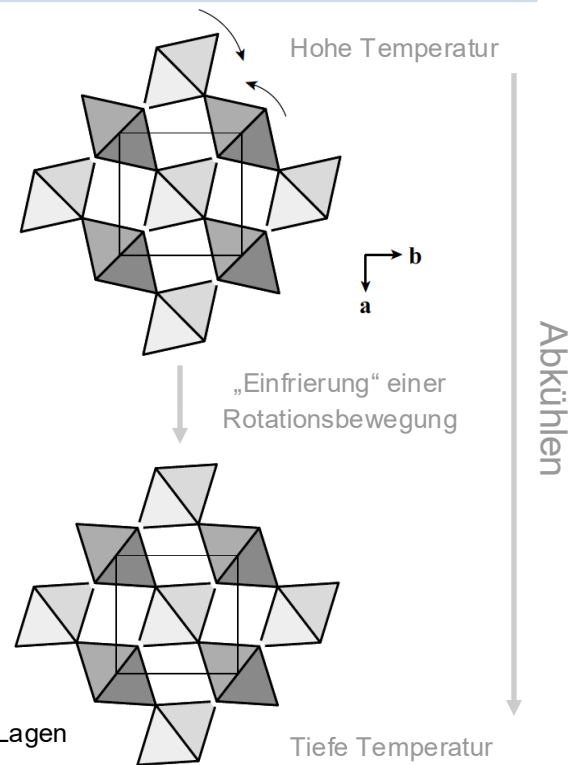
$Pnmm$

Ca: $2a$	Cl: $4f$
mmm	$m2m$
0	0,303
0	0,303
0	0

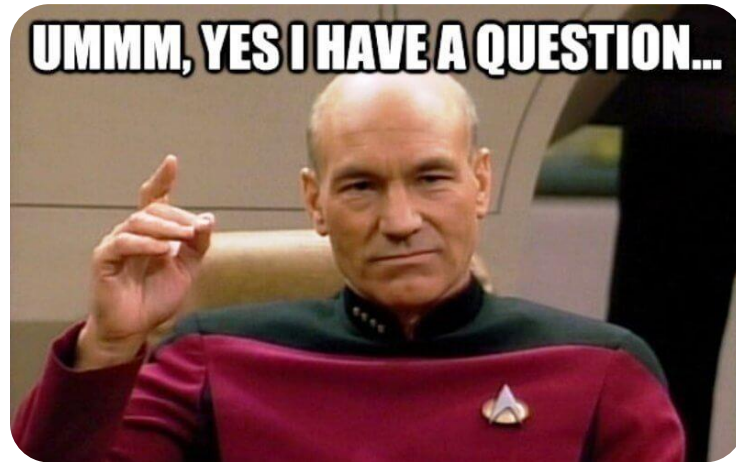
Ca: $2a$	Cl: $4g$
$2/m$	m
0	0,275
0	0,325
0	0

$a = b = 637,9\text{ pm}$
 $c = 419,3\text{ pm}$
bei 520 K

$a = 625,9\text{ pm}$
 $b = 644,4\text{ pm}$
 $c = 417,0\text{ pm}$
bei 290 K



Beachten Sie: Hier bleiben die Multiplizitäten der Wyckoff-Lagen gleich... das ist typisch bei displaziven Phasenübergängen!



Fragen?