

Übung 3

Festkörper- und Materialchemie

(WiSe 2025/2026)

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

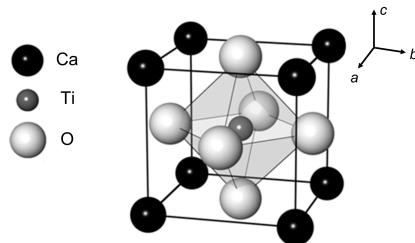
Aufgabe 1

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

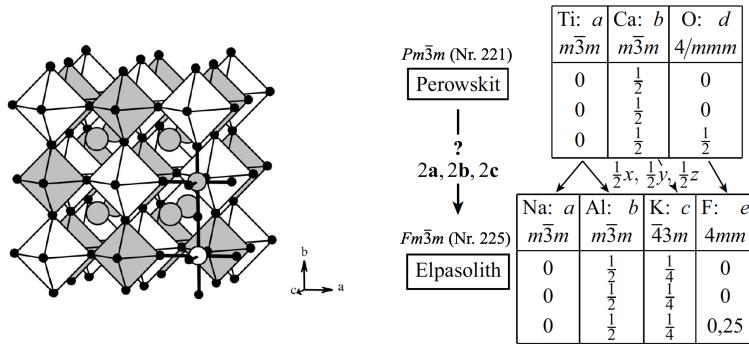
In Übung 1 hatten wir den Perowskit (CaTiO_3) kennengelernt, der in einem kubischen Kristallsystem kristallisiert. Die Strukturdarstellung ist nochmal unten gezeigt.



- (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 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 Ca^{2+} -Ionen ebenfalls an der kubisch dichten Kugelpackung beteiligt sind. Welche Koordinationszahl erwarten Sie daher für die Ca^{2+} -Ionen?
- (d) Durch wie viele Ca^{2+} -Ionen und durch wie viele Ti^{4+} -Ionen sind die O^{2-} -Ionen im Perowskit koordiniert? Welche Lagesymmetrie erwarten Sie daher für die O^{2-} -Ionen?
- (e) Das schwerere Analog 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 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 Symmetrievergang (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 Verkippung aufgrund der Zusammensetzung des Kryoliths röhren könnte.