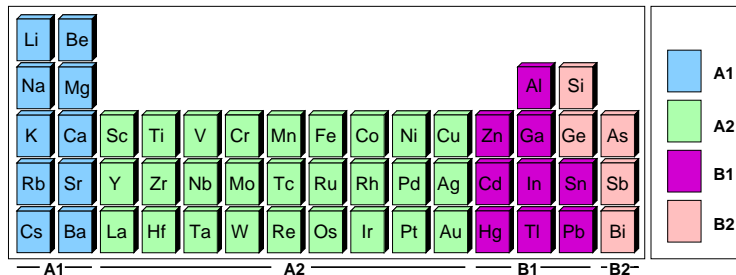


3. Strukturchemie von Metallen und Legierungen

3.1. Bindung, Konzepte, Radien

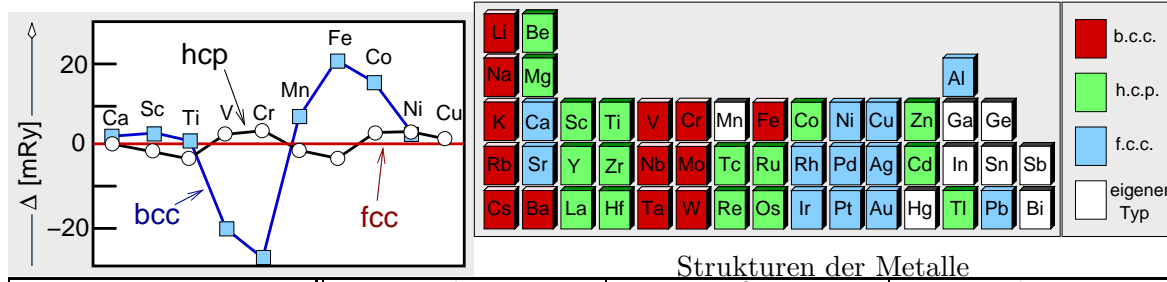


Einteilung der Metalle:

	A1		A2										B1/B2			
EN	Li	Be											Al	Si		
r_{Metall}	156	113											143	132		
Valenz	1	2											3	4		
EN	Na	Mg											Al	Si		
r_{Metall}	191	160											143	132		
Valenz	1	2											3	4		
EN	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
r_{Metall}	238	197	164	146	135	128	126	127	125	125	128	139	141	137	139	140
Valenz	1	2	3	4	5	6	6	6	6	6	1	2	3	4	5	6
EN	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
r_{Metall}	255	215	180	160	147	140	136	134	135	138	145	157	166	155	159	160
Valenz	1	2	3	4	5	6	6	6	6	6	1	2	3	4	5	6
EN	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po
r_{Metall}	273	224	188	158	147	141	138	135	136	139	144	157	172	175	170	176
Valenz	1	2	3	4	5	6	6	6	6	6	1	2	3	4	5	6

Strukturbest. Größen: Valenzen, Elektronegativitäten, metallische Radien für CN 12

3.2. Elementare Metalle, Kugelpackungen



	b.c.c.	f.c.c.	h.c.p.
Struktur			
Koordinations-Polyeder			

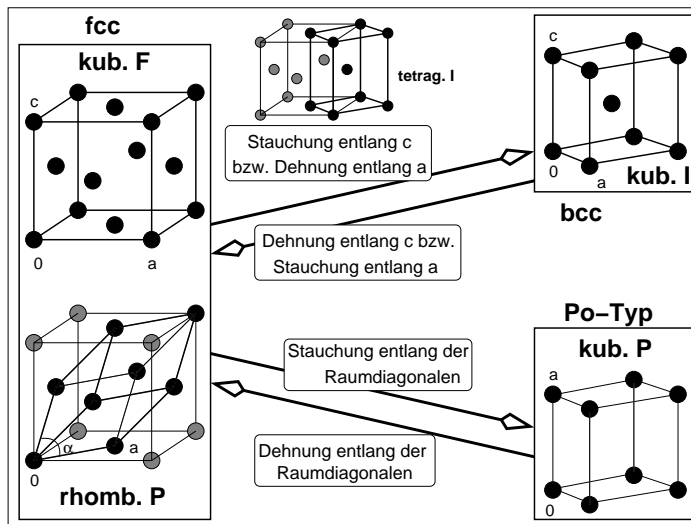
Einfache Kugelpackungen (weitere Details: s. Web-Seite, auch zur VL AC-II)

3. Strukturchemie von Metallen und Legierungen (Forts.)

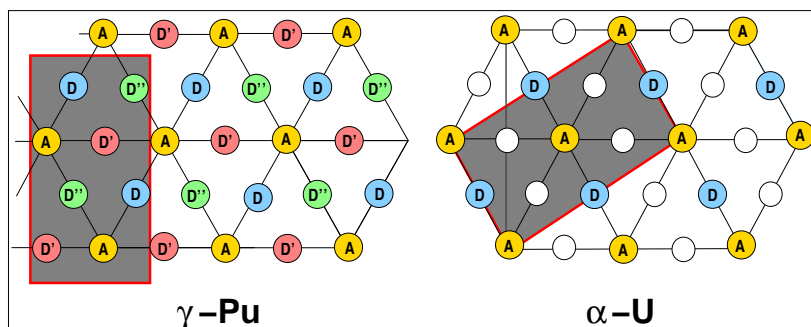
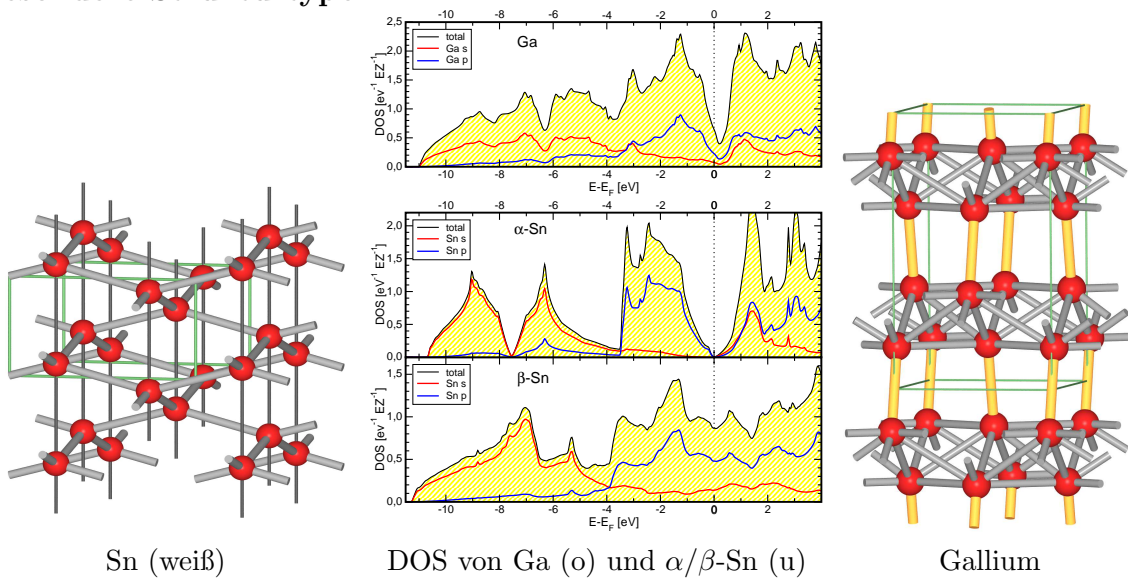
Varianten einfacher Strukturtypen:
Stapelvarianten

Zahl der Schichten	Schichtfolge	Jagodzinski-Symbol	Beispiele
2	:AB:	h	Mg-Typ
3	:ABC:	c	Cu-Typ
4	:ABAC:	hc	La, Pr, Nd, Pm
5	:ABCBC:	hhccc	
6	:ABCACB:	hcc	
9	:ABABCBCAC:	hhc	Sm

Verzerrungsvarianten



Besondere Strukturtypen



γ -Plutonium und α -Uran-Struktur

3.3. Kugelpackungen bei Verbindungen (Legierungen, intermetallische Phasen)

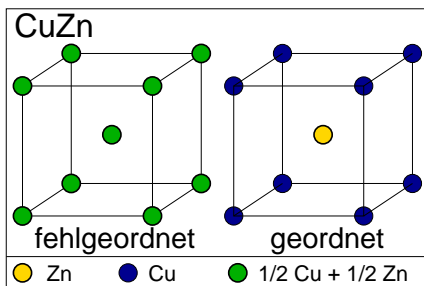
3.3.1. Übersicht intermetallische Phasen

	A1	A2	B1	B2
A1	Δr klein: vollständige Löslichkeit bei gleicher Valenzelektronenzahl; Δr groß: Laves-Phasen u.ä. oder keine Verbindungsbildung	stöchiometrisch scharfe Verbindungen, unterschiedliche Strukturen, Laves-Phasen	stöchiometrisch scharfe Verbindungen, Laves-Ph., viele besondere Strukturen, CsCl- und NaTl-Typ, Clusterverbindungen, Übergänge zu Zintl-Ph.	Zintl-Phasen
A2		da Δr klein: feste Lösungen, große Phasenbreiten, Überstrukturen und Ordnungsvarianten	Hume-Rothery-Phasen (Elektronenverbindungen)	NiAs-Varianten: ($\text{CdI}_2 \mapsto \text{NiAs} \mapsto \text{Ni}_2\text{Ge}$ (z.T. mit Phasenbreiten)); MoS_2 , Pyrit
B1			Elemente derselben Gruppe: feste Lösungen; Elemente unterschiedlicher Gruppen:	
B2				meist stöchiometrisch scharfe Verbindungen mit kovalenten Bindungsanteilen

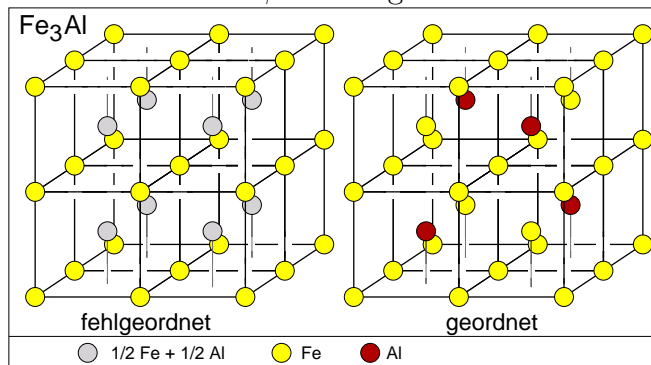
Typen intermetallischer Phasen nach Metallkombinationen

3.3.2. Überstrukturen, Ordnungsvarianten

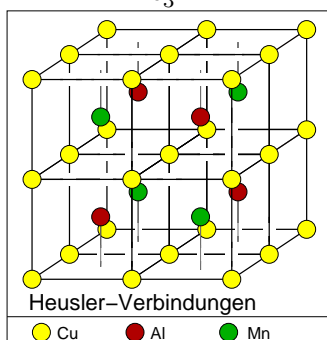
ausgeordnete b.c.c.-Varianten:



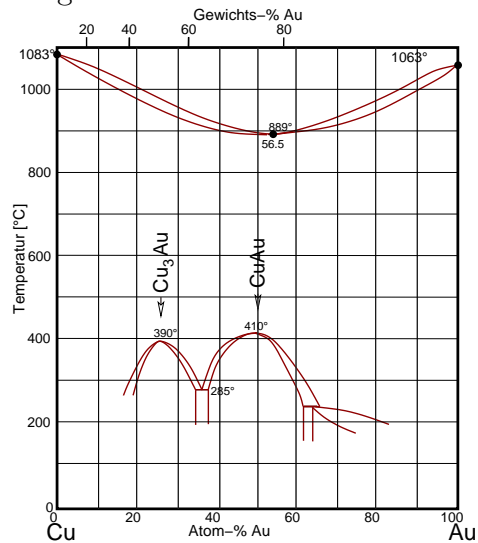
β -Messing



Fe₃Al

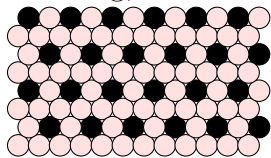
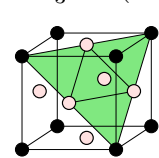
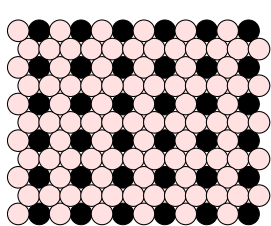
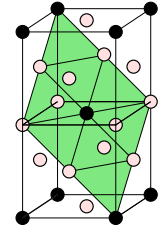
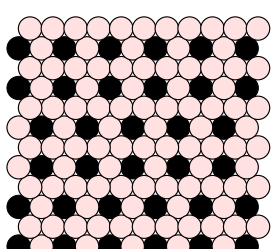
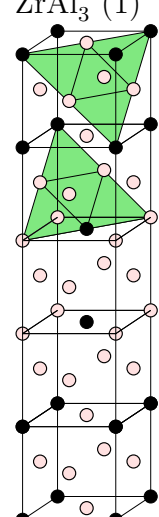
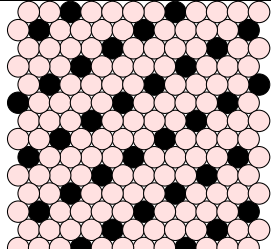
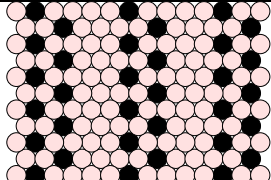
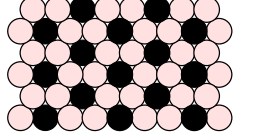
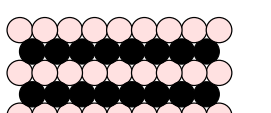
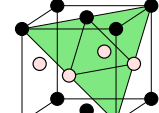


ausgeordnete f.c.c.-Varianten:



Phasendiagramm Cu-Au
Strukturen s. Vorl. 3.4.

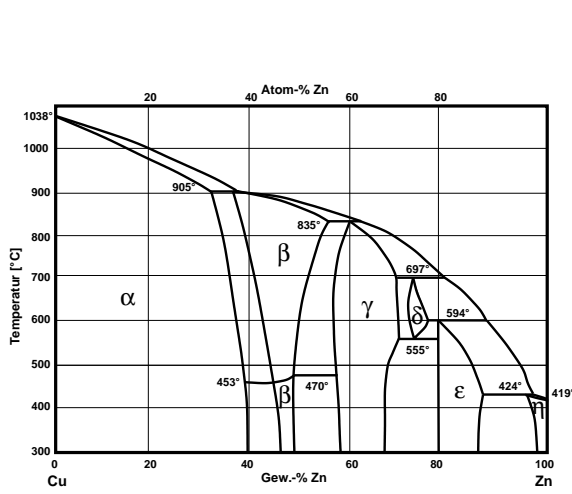
3.3.2. Überstrukturen, Ordnungsvarianten (Forts.)

Zusammensetzung	Überstruktur der Schicht	Basisstapelfolge		
		ABC	AB	ABAC
AB_3	dreieckig, 3^6 	Cu_3Au (75) 	Ni_3Sn (15)	$TiNi_3$ (7)
	rechteckig, 4^4 	$TiAl_3$ (7) 	Cu_3Ti (15)	-
	$3^3 \cdot 4^2$ 	$ZrAl_3$ (1) 	-	-
AB_4		$MoNi_4$ (7)	-	-
			$ZrAu_4$ (1) -	
AB_2		-	WAl_5 ($WAl_2 + Al_3$)	-
AB	in einfachen Reihen 	$CuAu$ (19) 	$AuCd$ (3)	-

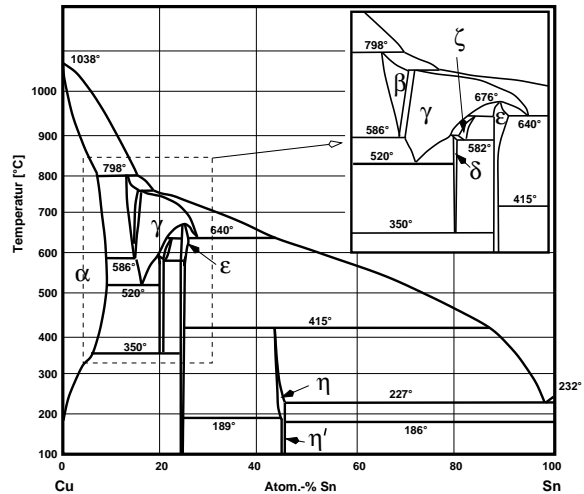
3.3.3. Hume-Rothery-Phasen (A2-B1)

	α -Phase	β -Phase	γ -Phase	ϵ -Phase
Struktur	f.c.c.	b.c.c.	kompl. kubisch (s.u.)	h.c.p.
VEC (n. Hume-Rothery)	-	$\frac{3}{2} = \frac{21}{14} = 1.5$	$\frac{21}{13} = 1.615$	$\frac{7}{4} = 1.75$
Maximale Löslichkeit	1.362	1.48	1.538	
Experimentelle Werte				
Cu-Zn	1.284	CuZn (1.48)	Cu ₅ Zn ₈ (1.58-1.66)	CuZn ₃
Cu-Sn	1.270	Cu ₅ Sn (1.49)	Cu ₃₁ Sn ₈ (1.67)	Cu ₃ Sn
Cu-Al	1.408	Cu ₃ Al (1.48)	Cu ₉ Al ₄ (1.62-1.77)	-
Co-Zn		CoZn ₃	Co ₅ Zn ₂₁	-
Cu-In		Cu ₃ In	Cu ₉ In ₄	-
Rh-Zn		-	Rh ₅ Zn ₂₁	-

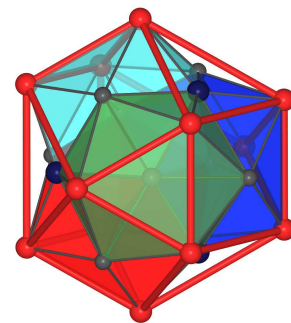
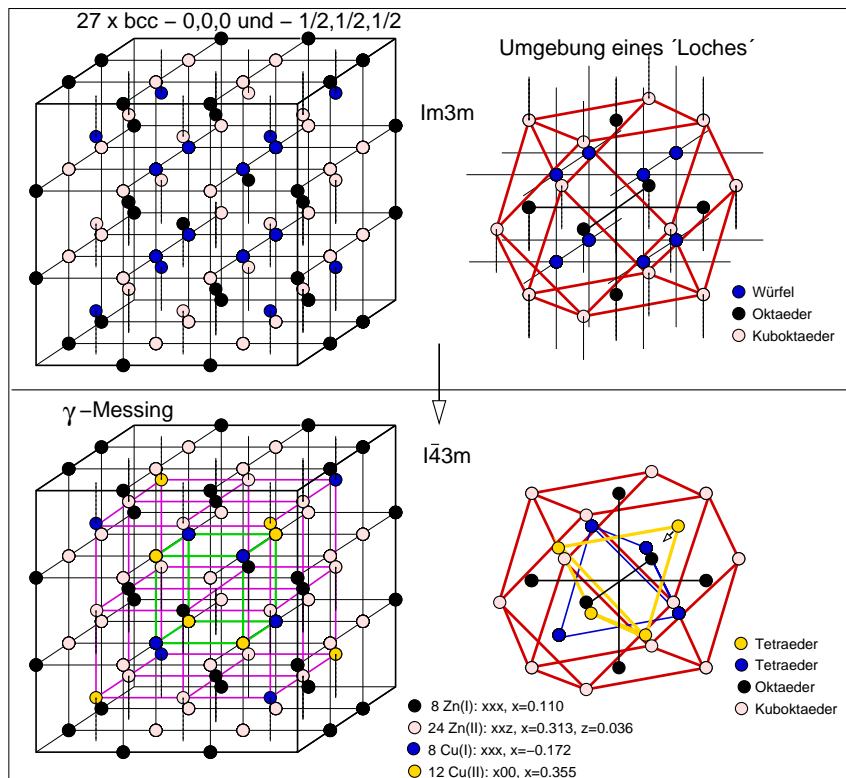
Übersicht Hume-Rothery-Phasen



Phasendiagramm Cu-Zn (Messing)



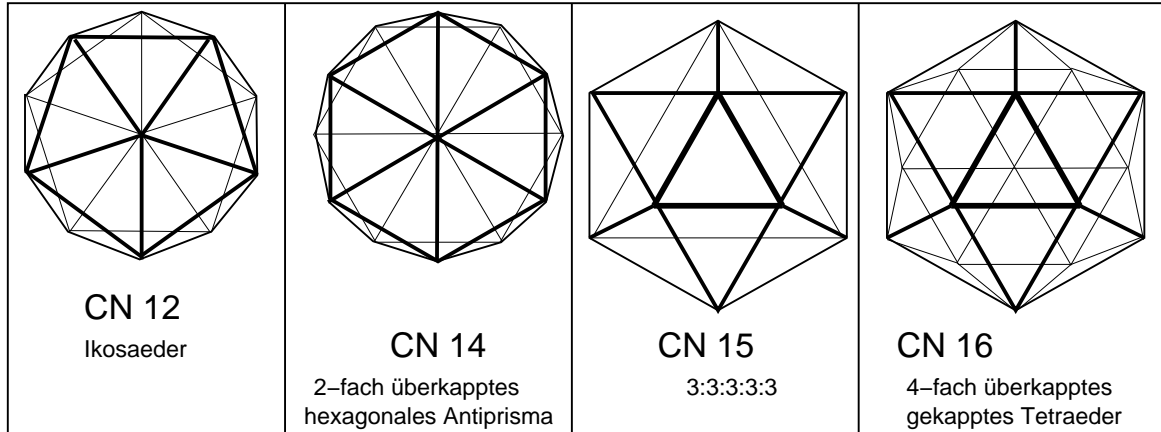
Phasendiagramm Cu-Sn (Bronze)



Cluster aus vier Icosaedern

Struktur von γ -Messing

3.3.4. Laves-Phasen, Packungsprinzip, Frank-Kasper-Phasen



Frank-Kasper-Polyeder

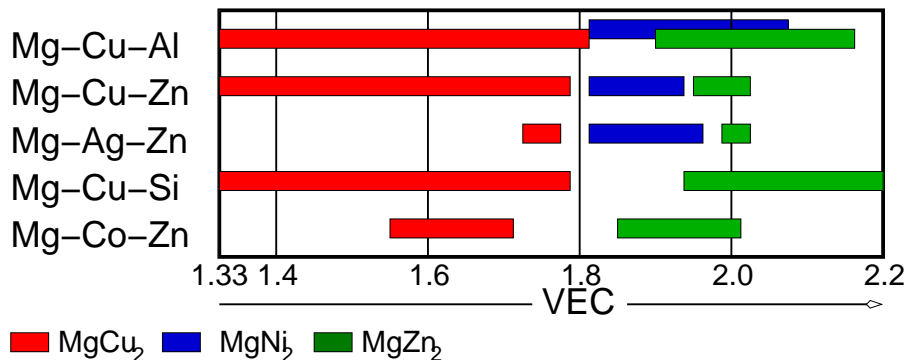
Struktur-typ	Z	Zahl der Atome mit				Zahl bin./ternärer Verbindungen	Beispiele
		CN 12	CN 14	CN 15	CN 16		
Cu ₄ Cd ₃	1124	736	120	144	124	1	Mn-Mo-Fe Mn-Mo-Co s.u. Fe ₇ W ₆
R-Phase	53	27	12	6	8	ca. 100	
δ-Phase, P-Phase	56	24	20	8	4		
σ-Phase	30	10	16	4	-		
μ-Phase	13	7	2	2	2		
MgZn ₂ (C 14)	12	8	-	-	4	ca. 350	s.u.
MgCu ₂ (C 15)	24	16	-	-	8	ca. 500	s.u.
MgNi ₂ (C 36)	24	16	-	-	8	ca. 50	s.u.
β-Mg ₂ Al ₃	1168	672	-	-	252	1	
Mg ₃₂ (Al,Zn) ₄₉	162	98	12	12	40	1	

Beispiele für Frank-Kasper-Phasen

Laves-Phasen

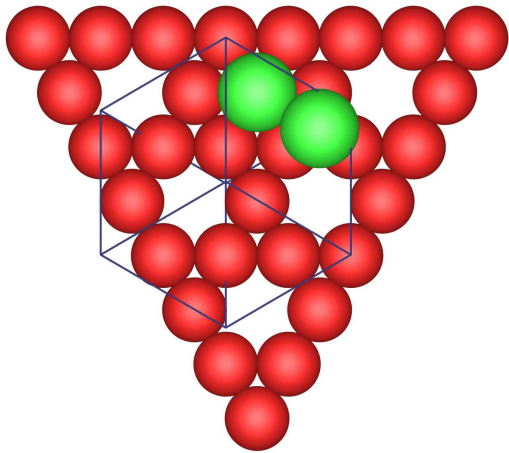
Struktur-typ	Gesamt-zahl	Elementkombination (Beispiel)						
		A1-A1	A1-A2	A1-B1	(A1-B2)	A2-A2	A2-B1	(A2-B2)
MgCu ₂	ca. 500	KNa ₂	BaPt ₂ , NaAg ₂	CaAl ₂	KBi ₂	YFe ₂ , TaV ₂	YAl ₂	BiAu ₂
MgZn ₂	ca. 350	CaLi ₂ , CsNa ₂	BaPt ₂ , NaAg ₂	CaCd ₂	-	TiMn ₂	-	-
MgNi ₂	ca. 50	-	MgNi ₂	-	-	TaCo ₂	TaZn ₂	-

Elementkombinationen und Beispiele für Laves-Phasen

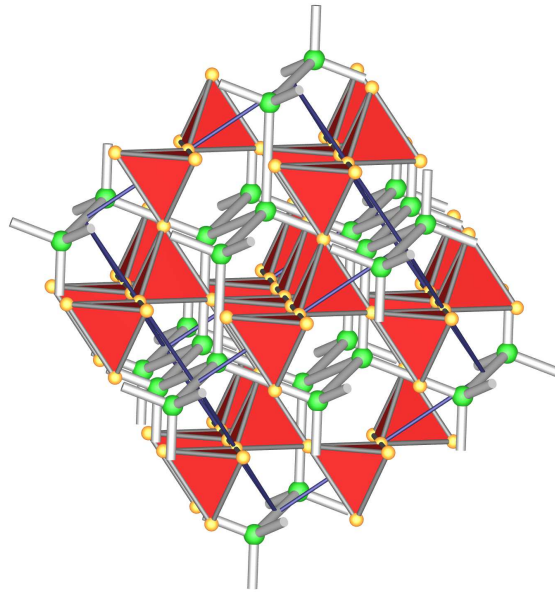


Valenzelektronenkonzentrationen ternärer Laves-Phasen

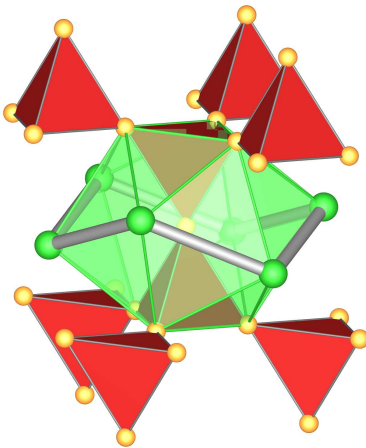
3.3.4 Laves-Phasen Kristallstrukturen



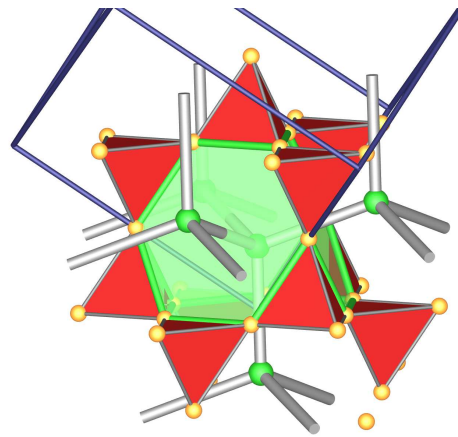
Cu-Kagomé-Netz



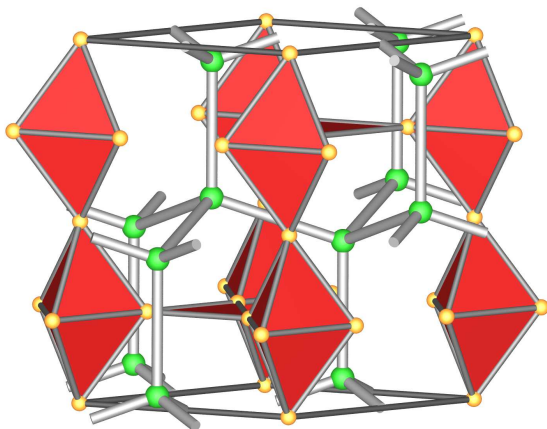
MgCu₂: Gesamtstruktur



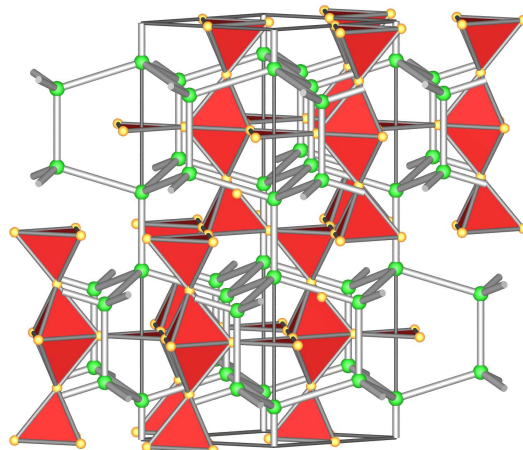
Cu-Umgebung: CN 6+6 (FK 12)



Mg-Umgebung: CN 12+4 (FK 16)



MgZn₂



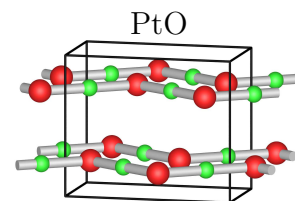
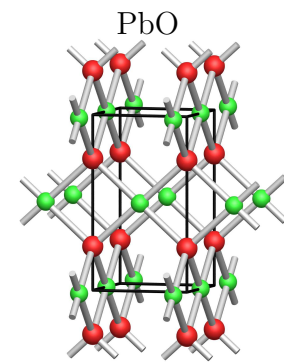
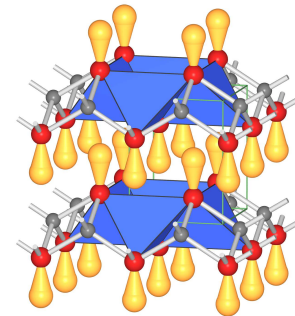
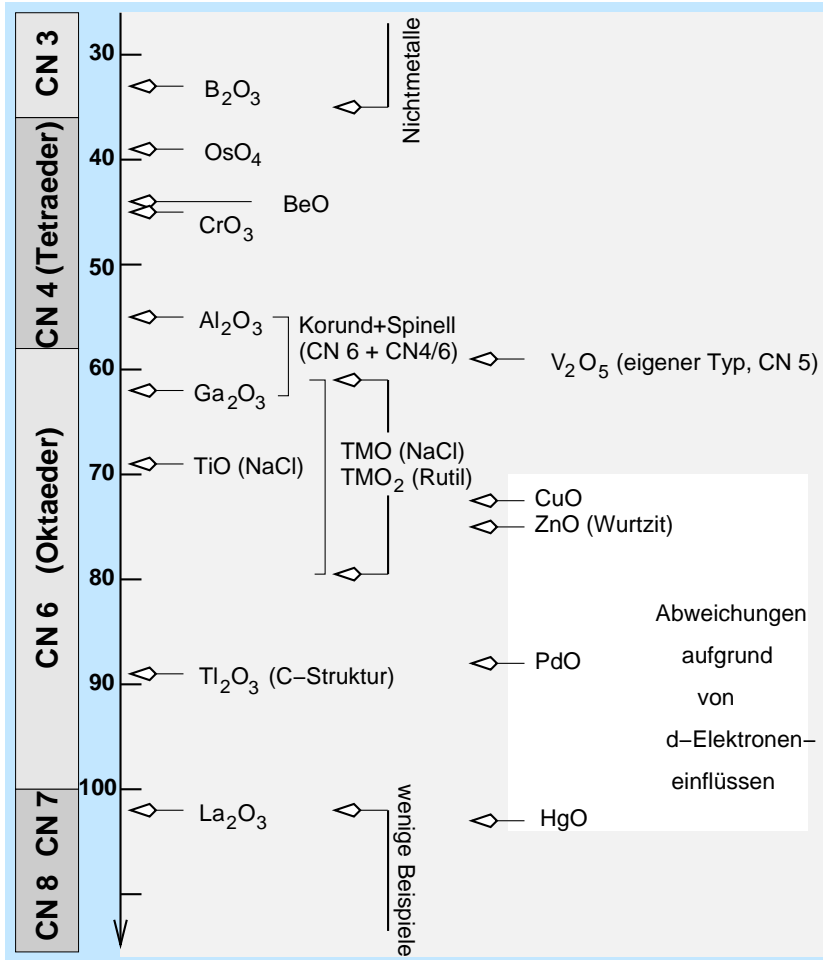
MgNi₂

4. Ionenkristalle

4.2. Kondensation von KKP: Pauling-Regeln

❶ **Pauling-Regel: Radienverhältnisregel:** Um jedes Kation wird ein Koordinationspolyeder gebildet. Der Abstand zwischen Kation und Anion ist durch die Summe der Ionenradien bestimmt, die Koordinationszahl dagegen vom Radienverhältnis.

Gültigkeit/Abweichungen (am Beispiel Oxide)



HgO (rot)

Octahedral Site Preference Energy (in Oxiden, in kJ/mol)

		Oktaederst.	Tetraederst.	Δ
d^3	Cr^{3+}	225	67	158
d^5	Fe^{3+}	0	0	0
d^6	Fe^{2+}	50	33	17
d^8	Ni^{2+}	122	36	86
d^{10}	Zn^{2+}	0	0	0

❷ Pauling-Regel: Elektrostatische Valenzsummen-Regel

Die Valenz eines Anions in einer stabilen ionischen Struktur versucht die Stärke der elektrostatischen Bindungen der umgebenden Kationen zu kompensieren (und umgekehrt).

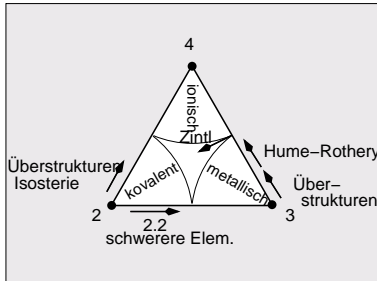
❸ **Pauling-Regel:** Teilung von Kanten und besonders von Flächen zwischen Koordinationspolyedern reduziert die Stabilität einer Struktur. Dieser Effekt ist besonders ausgeprägt für Kationen hoher Valenz geringer Koordinationszahl.

❹ **Pauling-Regel:** In einer Struktur mit mehreren Kationen weichen Kationen mit hohen Ladungen einem Teilen von Bauelemente aus.

❺ **Pauling-Regel ('Sparsamkeitsregel'):** Die Zahl verschiedener Bauelemente in einer Kristallstruktur ist klein.

- **Wärmeleitung** bei 3-dim. Bau:
 - kovalent extrem gut, über Phononen (Diamant: 5× besser als Cu)
 - ionisch mittel bis schlecht
 - metallisch gut (primär über e^-)

9 Kapitelfolge im Dreieck



- kovalent (nach rechts (2.2) und oben (Überstrukturen, Isosterie))
- ionisch (3)
- metallisch (4)

1.3 Systematik, Nomenklatur, Beschreibung

Verständigung in Strukturchemie:

- **Strukturtyp:** (einzelne, ungeordnet) ('Vokabular')
 - bestimmte Atomanordnung in kristallinem FK
 - Isotypie? (gleicher Strukturtyp)
 - ◇ gleich: Raumgruppe, Wyckoff-Sequenz
 - ◇ ähnlich (?): Gitterparameter Lageparameter
 - Name: nach zuerst strukturell charakterisierter Verbindung
 - ◇ NaCl-Typ, Cu-Typ; auch Mineralname: Rutil-Typ, Quarz-Typ...
- **Ordnung** in Strukturtypen
 - z.T. chemische Ordnung \mapsto Strukturberichtsnomenklatur:

VL 1.2

Gruppe	Verbindungen	Beispiele
A	Elemente	A1: f.c.c., Cu-Typ A2: b.c.c., W-Typ A3: h.c.p., Mg-Typ A4: Diamant A5: weißes Sn A14: I_2
B	Verbindungen des Formeltyps AB	B1: NaCl B2: CsCl B12: BN
C	Verbindungen des Formeltyps AB_2	C1: CaF_2 C4: TiO_2 C6: CdI_2
D	Verbindungen des Formeltyps $A_m B_n$	D1: NH_3
E	Verbindungen mit mehr als zwei Atomsorten ohne zusammengehörige Baugruppen	PbFCl
F	Verbindungen mit mehr als zwei Atomarten mit zusammengehörigen Baugruppen aus zwei oder drei Atomen	F1: KCN
G	Verbindungen mit vieratomigen Baugruppen	G1: $MgCO_3$
H	Verbindungen mit fünfatomigen Baugruppen	H2: $BaSO_4$
L	Legierungen	L10: CuAu
M	Mischkristalle	
O	Organische Verbindungen	O1: CH_4
S	Silicate	

- kristallographische Ordnung: div. Ansätze
 - z.B. Pearson-Code (Kristallsystem + Zahl der Atom in EZ)
- Symmetrie als Ordnungsprinzip
 - ◇ sehr mächtig, mathematisch genau (Gruppe-Untergruppe-Beziehung)
 - ◇ hier an einzelnen Stellen versucht (eher anschaulich)
 - Ordnungs-Varianten (Homöotype) (Po: NaCl, Si: GaAs, Cu: CuAu, Cu₃Au)
 - Defekt-Varianten (NaCl: CdCl₂)
 - aufgefüllte (gestopfte, stuffed) Varianten (umgekehrt)
 - Verzerrungs-Varianten (Po: Te, As)
 - Stapel-Varianten (Polytype) (CdI₂ - CdCl₂)
- **Nomenklatur/Formeln:** mit Hilfen zur Struktur
 - vorangestellte Dimensionalität: ${}^2_\infty C$ (für Graphit)
 - hochgestellte eckige Klammern mit CN: $C^{[3]}$, $Na^{[6]}Cl^{[6]}$
 - Niggli-Formeln: CN erkennbar, z.B. $SiO_2 = SiO_{4/2}$

2 Strukturchemie kovalenter Festkörper

2.1 Bindung, Konzepte, Radien

- **Konzepte** zum Verständnis kovalenter Bindung
 - ◇ CN: Koordinationszahl
 - ◇ GEO: geometrische Anordnung der Bindungspartner
 - ◇ GS: Gesamtstruktur: 0-, 1-, 2- oder 3-dim. Verbände (je nach Bindigkeit)
 - im Hauptstudium alle wohlbekannt
 - einfachstes und wichtigstes Prinzip (bis CN 4)
 - ◇ CN: Oktettregel (8-N-Regel)
 - ◇ GEO: VSEPR, Gillespie-Nyholm-Konzept
 - div. Erweiterungen für Spezialfälle:
 - ◇ CN: Wade-Regeln (bei e^- -Mangel)
 - ◇ Hypervalenz (bei Oktettüberschreitung/Mehrfach-Bdg.)
 - umfassenderes Konzept: MO-Theorie (meist LCAO)
 - ◇ CN + GEO folgen aus Symmetrie der MO's (Voraussetzung: nur mit Theorie!)
- ↓ bei allen Ansätzen:
 - ◇ GS: keine Aussage möglich (z.B. S, Se; P-Modifikationen)
 - ? Molekül, 1-, 2- oder 3-dim. unendlich
 - ? da auch WW zwischen nichtbindenden Zuständen wichtig

- **Atomabstände/Radien**

Unterscheidung in:

- Abstände zwischen Partnern in $2e^-$ -2Zentren- ($2e2c$) Bindung
 - ◇ Einfachbindungen
 - ◇ Mehrfachbindungen (bei 2. Periode)
- Abstände zwischen den 'Molekülen'
 - ◇ vdW-Radien
- Radientabelle hierzu (in [pm])

VL 2.1

r_{kov}	H					He
r_{vdW}	37					-
	120					140
r_{kov}		C	N	O	F	Ne
r_{vdW}		77	74	74	72	-
		170	155	152	147	154
r_{kov}		Si	P	S	Cl	Ar
r_{vdW}		117	110	104	99	-
		210	180	180	175	188
r_{kov}		Ge	As	Se	Br	Kr
r_{vdW}		122	121	117	114	-
			185	190	185	202
r_{kov}		Sn	Sb	Te	I	Xe
r_{vdW}		140	141	137	133	-
			200	206	198	216

- Verläufe im PSE (aus Zahlenwerten)
 - ◇ von oben nach unten:
 - alle r zunehmend (klar)
 - Verhältnis r_{vdW}/r_{kov} abnehmend:

- z.B. V. HG: N: 2.09
P: 1.64
As: 1.53
Sb: 1.42
- Bandlücke abnehmend
- metallischer Charakter zunehmend
- effektive Koordinationszahlen zunehmend
→ Effekt wie erhöhter Druck (Druckhomologenregel)
- ◇ von links nach rechts:
 - alle r leicht abnehmend

↓ jetzt 1. Gruppe kovalenter Verbindungen = nichtmetallische Elemente ↓

2.2 Elementstrukturen der Nichtmetalle

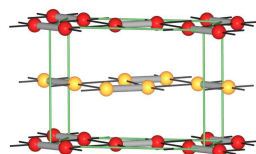
- Moleküle (0-D) ... bis 3D-Verbände
- bei schwereren Übergänge zu metallischer Bdg.

2.2.1 Elemente der VIII. Hauptgruppe (Edelgase)

- Bindigkeit
 - 8. HG → nach 8-*N*-Regel → 0-bindig → Gase
- Strukturen
 - im Kristall nur vdW-Kräfte → ungerichtet → dichte Packungen WEB
 - ◇ He: h.c.p.
 - ◇ Ne, Ar, Kr, Xe: f.c.c.
 - Gitterenergien sehr niedrig
 - ◇ Ar: 7.7 kJ/mol
 - ◇ Kr: 11.1 kJ/mol

2.2.2 Elemente der VII. Hauptgruppe (Halogene)

- Bindigkeit
 - 7. HG → 8-*N*-Regel → einbindig = Hanteln
- Strukturen
 - CN/GEO: Moleküle sind Hanteln (Abstände aus Kovalenzradien)
 - GS: unterschiedliche Packungen der Hanteln (Abstände = vdW.-Radien)
- im Einzelnen (bei O_2/N_2 zeigen)
 - F_2 α :
 - ◇ < 45.6 K, monoklin $C2/c$ WEB
 - ◇ Hanteln leicht schräg in Schichten
 - ◇ Stapelfolge —:ABC:—
 - β :
 - ◇ zwischen 45.6 und M_p . bei 53.5 K
 - ◇ Cr_3Si -Typ ($Pm\bar{3}n$); Rotation der Moleküle
 - Cl_2, Br_2, I_2 VRML, VL 2.1



- ◇ alle isotyp, $A14, I_2$ -Struktur
- ◇ orthorhombisch ($Cmca$), Hanteln zu Schichten in b - c kondensiert I₂-Muster
- ◇ Stapelung der Schichten gemäß AB

□ **HP-I₂**

VRML

- ◇ > 23 GPa: inkommensurabel moduliert
- ◇ > 54 GPa verzerrte f.c.c.-Struktur
- ◇ auch elektrisch: Übergang in Metall

• intra- und intermolekulare Abstände

X_2	$r_{kov.}$	r_{vdW}	d_{X-X}^1 intramol.	d_{X-X}^2 in Schichten	d_{X-X}^3 zwischen Schichten	d^2/d^1
F_2	72	147	149	282		
Cl_2 (A14)	99	175	198	332-382	374-397	1.93
Br_2 (A14)	114	185	227	331-379	399-414	1.67
I_2 (A14)	133	198	267	357-405	435-450	1.52

□ Gänge der Abstände erwähnen

2.2.3 Elemente der VI. Hauptgruppe• Bindigkeit□ 6. HG \mapsto 8-N-Regel \mapsto zweibindig• Strukturen

- Ketten oder Ringe (0-dim. bzw. 1-dim. ∞)
- beim 1. Element auch Mehrfachbindungen, dann Moleküle (0-dim ∞)

Sauerstoff

O_2	□ Schmp: -219 °C / 54 K (T identisch F_2 !)
	□ als Feststoff: paramagnetische O_2 -Moleküle; $d_{O-O}=121$ pm (Doppelbindung)
	□ Dissoziationsenergie: 498 kJ/mol
	□ insgesamt 3 Modifikationen:
fl.	$\xrightarrow{54K} \gamma \xrightarrow{43.8K} \beta \xrightarrow{24K} \alpha$
	$\rho=1.32$ $\rho=1.334$ $\rho=1.495$
Str:	Cr_3Si rhomboedrisch monoklin VRML
	O_2 fehl- O_2 entlang AD-Stapelung (α -U-Typ)
	geordnet [111] aus- über Kantenmitten
	$\beta-F_2$ gerichtet ($C2/m$)

Ozon O_3

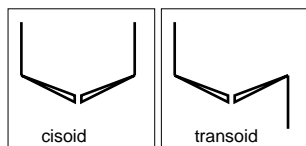
- allotrope Form von O_2
- instabiles, blaues, diamagnetisches Gas
- < -192.5 °C (80 K) ◇ schwarzvioletter Feststoff
◇ neigt zu explosionsartiger Zersetzung zu O_2
- gewinkeltes Molek. auch im FK: $d_{O-O}=127.8$ pm (BO=1.5), $\angle_{O-O-O}=116.8$ VRML

Schwefel

- viele verschiedene Modifikationen
- Element mit den meisten allotropen (polymorphen) Formen
- Unterschiede in:
 - ① Ringgrößen ($n = 6, 7, 8, 10, 12, 18, 20$)
 - ② Stapelung der Ringe
 - ③ Kettenkonformationen
- Trennverfahren z.B. für Ringe: Chromatographie
- Synthese: spezielle Verfahren für definierte Ringe (z.B. $cp_2TiS_5 + S_nCl_2$)

- Abstände und Winkel in allen Modifikationen

- $d_{S-S} = 206 \text{ pm}$ (+/- 10 pm)
- $\angle_{S-S-S} = 101 - 110^\circ$ (entspricht genau VSEPR)
- Dieder-Winkel: $74-100^\circ$ (bei 4 Atomen Winkel zwischen 123 und 234)
- damit: Freiheit erst ab dem 5. Atom:



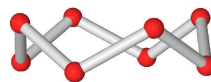
Auftreten:

- kleine Ringe ($n=6-8$): nur cisoid, dann mit ziemlich kleinen Diederwinkeln
- größere Ringe: cis- und transoid gemischt
- Ketten: nur transoid

- die wichtigsten Formen (Strukturen und Vorkommen)

- S_8 ◇ Molekül in allen thermodynamisch stabilen Formen

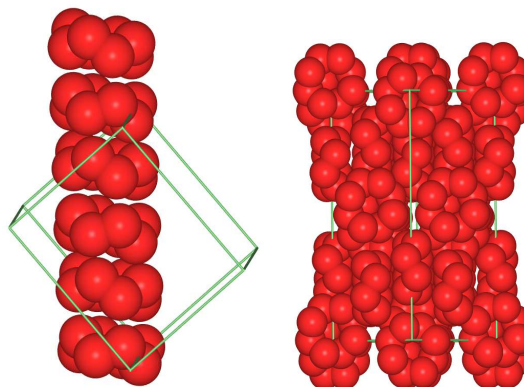
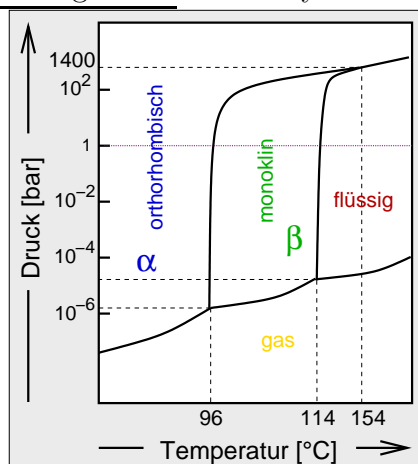
VRML



◇ S_8 -Ring: $\angle_{S-S-S} = 108^\circ$, $d_{S-S} = 204 \text{ pm}$

- p-T-Diagramm: thermodynamisch stabil: nur $\alpha + \beta$ -S; fl. und gasf.

SVG



- α - S_8 ◇ orthorhombisch, RG $Fddd$
◇ Säulen aus leicht versetzten Ringen
◇ senkrecht zueinander gestapelt
- β - S_8 ◇ monoklin, andere Packung der Ringe, z.T. fehlgeord.
Versuch: weißliche Nadeln aus p-Xylol

VRML

VRML

VERSUCH

- bekannt: Phasenumwandlungen beim Aufheizen unter Normaldruck:

- ◇ immer etwas anders als im PD, wg. Schmelzpunktserniedrigung durch andere Ringe
- ◇ radikalische Spezies mit ESR erfaßbar

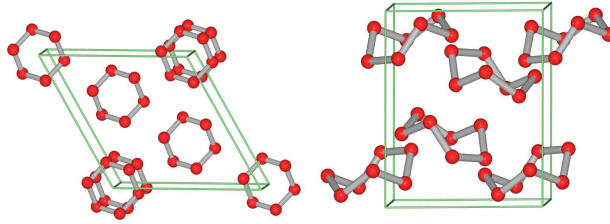
- Prozesse und Strukturen im einzelnen:

- ◇ bis 95.6°C : α - S_8 (kristallin, orthorhombisch, gelb)
- ◇ ab 95.6°C : β - S_8 (kristallin, monoklin), fast klare Nadeln
- ◇ ab 119.6°C : λ - S_8 (leichtflüssig, S_8 -Ringe)
- ◇ π -S: niedermolekulare Ringe ($n=6-26$)
- ◇ μ -S: S_x -Ketten ($x=10^3 - 10^6$, zähflüssig, dunkelbraun)
→ abgeschreckt: plastischer S
- ◇ 444.6°C S_n $n=1-8$, dunkelbraun, Gas,
T-abhängiges GG, auch S_2 -Diradikale wie in O_2

andere Ringe

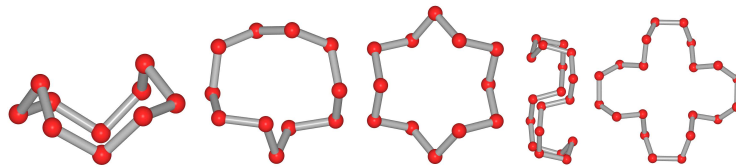
- kleinere Ringe \mapsto nur cisoidale Verknüpfung
 - $\diamond S_6$ (Sessel)
 - $\diamond S_7$ (2 Modifikationen)
(mit Bindungsalternanz, vgl. Polychalkogen-Kationen)

VL 2.1



- größere Ringe
 - $\diamond \mapsto$ immer mehr transoidale Verknüpfung (cisoid gelb markiert)
 - $\diamond S_{10}; S_6 \cdot S_{10}, S_{11}; S_{12}; S_{13}; S_{18}; S_{20}$

VRMLs



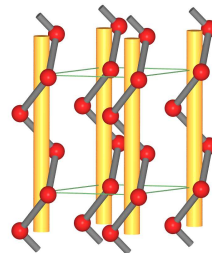
Ketten

- $\diamond S_{\infty}$: 10_3 -Schraubenachsen, all-transoid (3 Windungen auf 10 Atome)

VRML, VL 2.2



Selen, Tellur, Polonium



- 3_1 Schraubenketten (graues Se, α)
 - $\diamond d_{Se-Se} = 237 \text{ pm}$, $\angle Se - Se - Se = 105^\circ$; Diederwinkel: 102°
- auch 3 Formen von Se_8 , metastabil, + Glas

VRML, VL 2.2

Muster

- analog grauem Se
- keine Ringe bekannt
- $> 7 \text{ MPa}$: β -Po-Struktur

- α : kub. P
- β : wie α , aber rhomb. verzerrt (gestaucht, $\alpha = 98.1^\circ$)

\mapsto Se/Te \mapsto aus Po durch 2+4 Koordination ableitbar

VRML

- Bsp. für elektronisch bedingte Verzerrung (Peierls-Verzerrung)

Zusammenfassung

	d_{XX}^1 intram. [pm]	d_{XX}^2 interm. [pm]	\angle_{XXX} [°]	Dieder- winkel [°]	An- ordnung	Band- lücke [eV]
S_8 (α)	205	380	108	98	cisoid	
S_{12}					cisoid/transoid	
S_∞					transoid	
Se (grau)	237	344	103.1		transoid	2.2
Te	283	349	101.5		transoid	0.3
Po (α)	336	336	90	90	-	

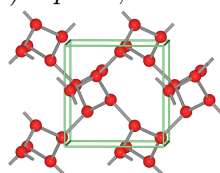
- Atomabstände und Bindung
 - ◇ Abstände im Molekül (intra) und dazwischen (inter):
 - ↳ nähern sich nach unten im PSE immer mehr an
 - ◇ metallischer Charakter zunehmend
 - ◇ Bandlücke abnehmend
 - ◇ Grenze des kovalenten Bindungskonzepts bei Po erreicht
- Druckhomologenregel
 - ◇ HP-Modifikationen \mapsto häufig Strukturen des schwerern Homologen

2.2.4 Elemente der V. Hauptgruppe (Pnicogene, Pentele)

- Bindigkeit
 - 5. HG \mapsto 8-N-Regel \mapsto 3-bindig
- Strukturen (! jetzt alle Dimensionen möglich !)
 - isolierte Moleküle: N_2 bzw. P_4
 - verknüpfte Ketten (Hittorf-P.)
 - Schichten (As, Sb, Bi)
 - sogar auch Raumnetze

Stickstoff

- Dreifachbindung \mapsto Moleküle
- $d_{N-N}=109.8$ pm
- Dissoziationsenergie: 945 kJ/mol
- Kp: -195.8 °C = 77.33 K
- zahlreiche Modifikationen als f(T,P) VRML
 - ◇ α , 20 K: kub. $Pa\bar{3}$ (N_2 wie S_2 in Pyrit)
 - ◇ γ : > 4 GPa (40 kbar), 20 K: geordnet, tetragonal, bcc-Basisanordnung)
 - ◇ β : > 2.94 GPa, 50 K: hex. Stabpackung AB
 - ◇ 5 GPa, 300 K: Cr_3Si (kubisch), partiell fehlgeordnet
- HP (2004): sp^3 -N, Struktur ähnlich wie Si^- in $SrSi_2$ (kubisch, Raumnetz) VRML



- ◇ Herstellung: 100 GPa + 2000 K (Diamantstempelzelle)
- ◇ auch: Stickstoff-Diamant (z.B. ähnlich hart)
- ◇ cg-N (sog. cubic-gauche-Struktur), 4_1 -Schrauben
- ◇ flache trigonale CN 3