

Vorlesung *Anorganische Strukturchemie* (AC-V)

① Suche Sie die kristallographischen Daten und Strukturtypen der Elemente sowie der binären Verbindungen mit den Elementkombinationen **Ca**, **Cd** und **Cl** in der ICSD. Überprüfen Sie die Bindungstypen anhand der Elektronegativitäten (Summe, Differenz), die Atomabstände anhand der Radien. Kennen Sie die Strukturtypen?

(a) atomare Eigenschaften

• Ca (Metall): EN, Ionenradius und metallischer Radius:

1.00 (nach Pauling) 134 pm (nach Shannon für CN=12) 197.4 (Fischneidner f. CN=12)

also: M-Radius
sehr viel größer als der Ionenradius (bis Faktor 2!)

• Cd (Metall): EN, Ionenradius und metallischer Radius:

1.69 (Pauling) 95 pm 156.8 pm

Radien sind für unterschiedliche Koordinationszahlen tabelliert
(Ionen: meist CN=6
Metalle: " " =12)

• Cl (Nichtmetall): EN, Kovalenzradius, vdW-Radius, Ionenradius

3.16 $r_{kov} = 99 \text{ pm}$ $r_{vdW} = 175 \text{ pm}$ $Cl^-: 161 \text{ pm}$ (CN=6)

Kovalenzradius viel kleiner r_{vdW} aber Unterschied im PSE nach unten abnehmend

(b) reine Elemente: Strukturen und Atomabstände

• Ca alle 3 Metallstrukturen kommen vor (als f(T,P))

- $Fm\bar{3}m$, f.c.c. / Cu-Typ $d_{Ca-Ca} = 397$ (CN=12) ← Kuboktaeder
- $Im\bar{3}m$, b.c.c. / W-Typ $3 \times 387,7 \text{ pm} + 6 \times 447,7$ ← Würfel + Oktaeder
- $P6_3/mmc$, h.c.p. / Mg-Typ $6 \times 400 + 6 \times 402,8$ (CN=12) ← Antikuboktaeder

• Cd • $P6_3/mmc$, h.c.p. 297.6 pm (6x) } ziemlich stark verzerrt (gestreckt)
 329.4 pm (6x) } Antikuboktaeder

• $Cmca$, orthorhombisch, I_2 -Struktur $1 \times 198.4 \text{ pm}$ ← Einfach- bds

• Cl • bei 100 K bestimmte Struktur, sonst natürlich ein Gas. $11 \times 330 - 400 \text{ pm}$
— $\bar{Z} = 12$ — bei hohem Druck f.c.c.!

(c) binäre Verbindungen (Strukturtypen, Atomabstände, vgl. mit Radien, CN)

• Ca+Cl CaCl_2 , in 3 Modifikationen

$\Sigma r = 295 \text{ pm}$
 $\Delta E = 2.16$
 ↑
 ein Salz

- 1) $P4_2/mnm$, Ruhityp; $d_{\text{Ca-Cl}} = 273. - 274.5 \text{ Gx}$
 etwas kleiner als Σ Ionenradien
 die beiden sind eng verwandt
- 2) $Pnmm$, eigener(der) CaCl_2 -Typ; $d_{\text{Ca-Cl}} : 274.1 - 274.3 \text{ Gx}$
 ↑
 Oktaeder

3) $PbCl_2$ -Typ, eine Hochdruck-modifikation, 8000 MPa
 $d_{\text{Ca-Cl}} : 264.8$
 272 } (CaCl)
 206 → ????

• Cd+Cl CdCl_2 , im CdCl_2 -Typ

$\Sigma r = 256 \text{ pm}$
 $\Delta E = 1.47$
 ↑
 noch ein Salz

$R\bar{3}m$, $d_{\text{Cd-Cl}} : 272.2 \text{ pm}$ (6x) ← Schichten aus Oktaedern; f.c.c. der Cl^- -Ionen

• Ca+Cd

$\Delta r = 354.6 \text{ pm}$

$\Delta E = 0.69$

↑
 ein Metall, wenn man genauer schaut schon leicht polar (Ca: $\delta+$, Cd: $\delta-$)

viele intermetallische Verbindungen, einige sehr grundlegend, einige seltsame

- CaCd_2 ist dimorph
 - MgZn_2 , hexagonale Laves-Phase
 $d_{\text{min}}(\text{Ca-Ca}) = 361 \text{ pm}$
 $\text{Ca-Cd} = 346 \text{ pm}$
 $\text{Cd-Cd} = 294 \text{ pm}$
 - KHg_2
 Cd-4bindig , Raumnetz ähnlich dem hex. Diamant
- CaCd_6 γCd_6 -Typ, kubisch, aber sehr kompliziert ein sog. "Approximant" von Quasikristallen!

• $\text{Ca}_{13}\text{Cd}_{76}$
 • $\text{Ca}_{14}\text{Cd}_{51}$
 } 2 ziemlich komplexe hexagonale Monsterstrukturen, alle Atome mit CN=10-14

was Ternäres??

? • Ca+Cd+Cl ?? da scheint es tatsächlich nichts zu geben bisher. könnte es aber geben, das wären dann Ca-Chloridocadmiate, z.B. $\text{Ca}[\text{CdCl}_4] \dots ?$
 $\text{Ca}_2[\text{CdCl}_6] \dots ?$