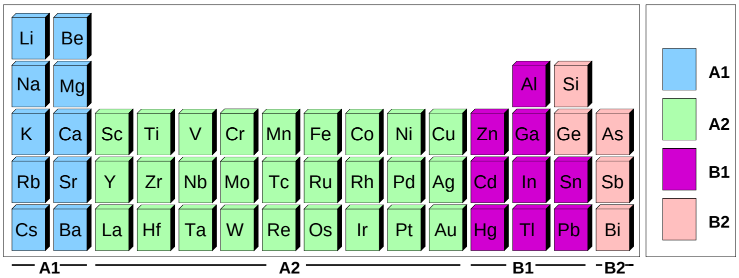
3. Strukturchemie von Metallen und Legierungen

3.1. Bindung, Konzepte, Radien

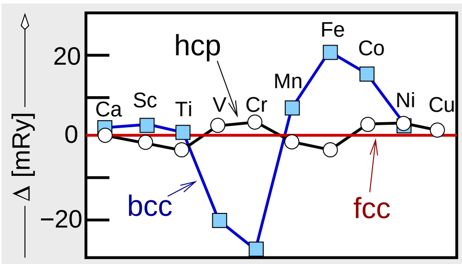


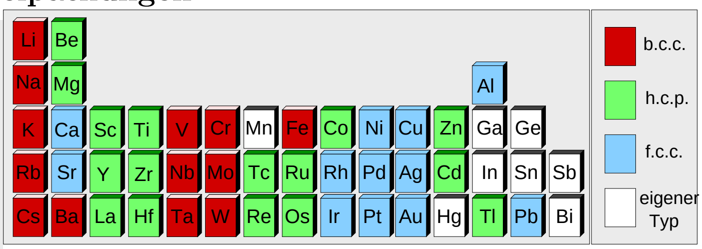
Einteilung der Metalle:

	A1		A2									B1/B2					
	Li	**Be**														
EN	1.0	1.5														
r_{Metall}	156	113														
Valenz	1	2														
	Na	**Mg**											**Al**	**Si**		
EN	0.9	1.2											1.5	1.8		
r_{Metall}	191	160											143	132		
Valenz	1	2											3	4		
	K	**Ca**	**Sc**	**Ti**	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**Ga**	**Ge**	**As**	**Se**
EN	0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.8	1.8	1.9	1.6	1.6	1.8	2.0	2.4
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
	Rb	**Sr**	**Y**	**Zr**	**Nb**	**Mo**	**Tc**	**Ru**	**Rh**	**Pd**	**Ag**	**Cd**	**In**	**Sn**	**Sb**	**Te**
EN	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1
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
	Cs	**Ba**	**La**	**Hf**	**Ta**	**W**	**Re**	**Os**	**Ir**	**Pt**	**Au**	**Hg**	**Tl**	**Pb**	**Bi**	**Po**
EN	0.7	0.9	1.1	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9	1.8	1.8	1.9	2.0
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

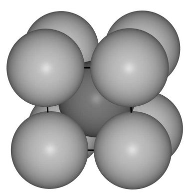
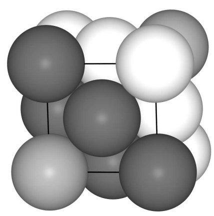
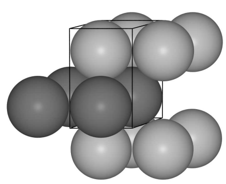
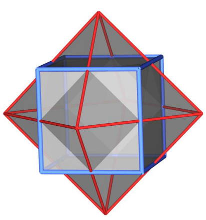
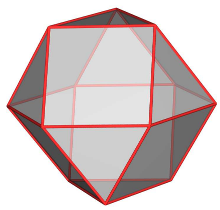
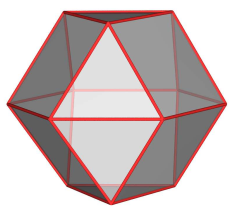
Strukturbest. Größen: Valenzen, Elektronegativitäten, metallische Radien für CN 12

3.2. Elementare Metalle, Kugelpackungen





Strukturen der Metalle

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

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

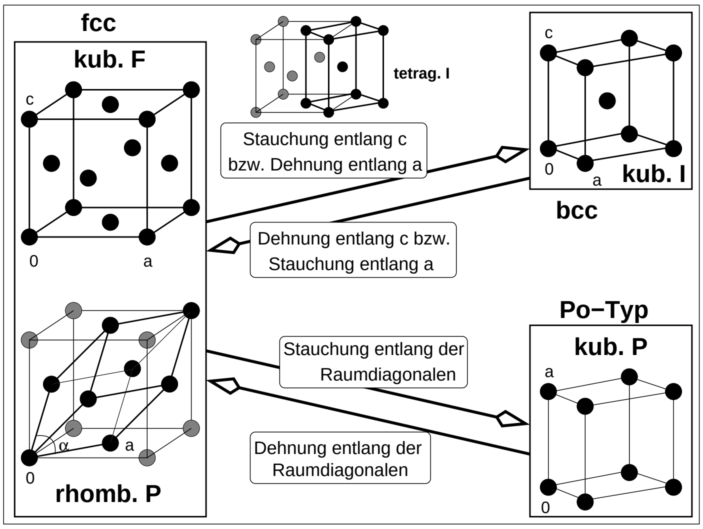
3. Strukturchemie von Metallen und Legierungen (Forts.)

Varianten einfacher Strukturtypen:

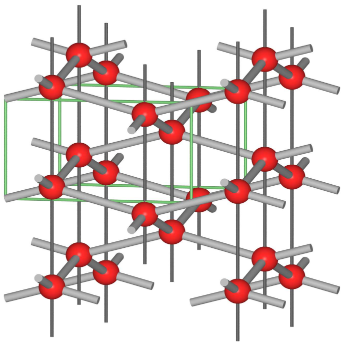
Stapelvarianten

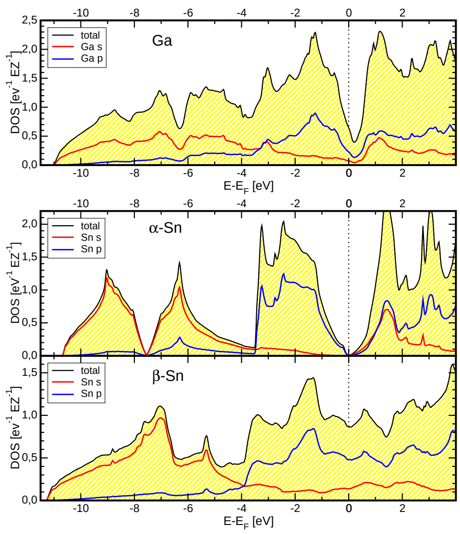
Zahl der Schichten	Schicht-folge	Jagodzinski-Symbol	Beispiele
2	‖:AB:‖	h	Mg-Typ
3	‖:ABC:‖	c	Cu-Typ
4	‖:ABAC:‖	hc	La, Pr, Nd, Pm
5	‖:ABCBC:‖	hhccc	
6	‖:ABCACB:‖	hcc	
9	‖:ABABCBCAC:‖	hhc	Sm

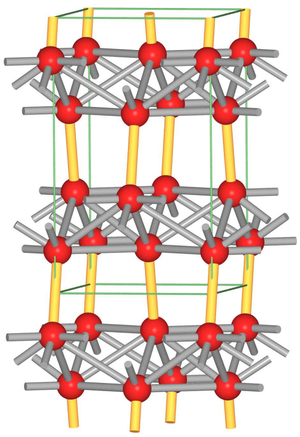
Verzerrungsvarianten



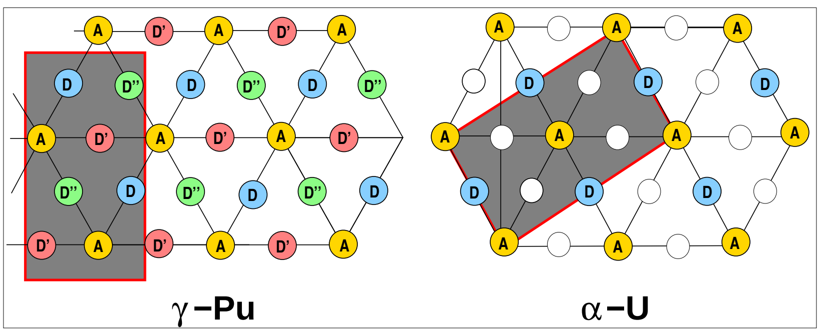
Besondere Strukturtypen







Sn (weiß) DOS von Ga (o) und α/β-Sn (u) Gallium



γ-Plutonium und α-Uran-Struktur

3.3. Kugelpackungen bei Verbindungen (Legierungen, intermetallische Phasen)

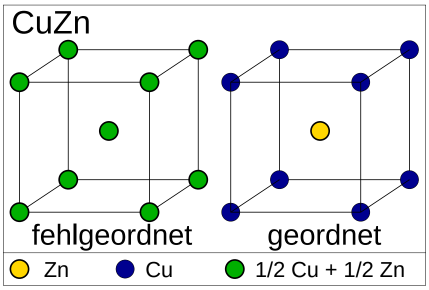
3.3.1. Übersicht intermetallische Phasen

	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: (CdI_2 ↦ NiAs ↦ Ni_2Ge (z.T. mit Phasenbreiten)); MoS_2, Pyrit
B1			Elemente derselben Gruppe: feste Lösungen; Elemente unterschiedlicher Gruppen:	
B2				meist stöchiometrisch scharfe Verbindungen mit kovalenten Bindungsanteilen

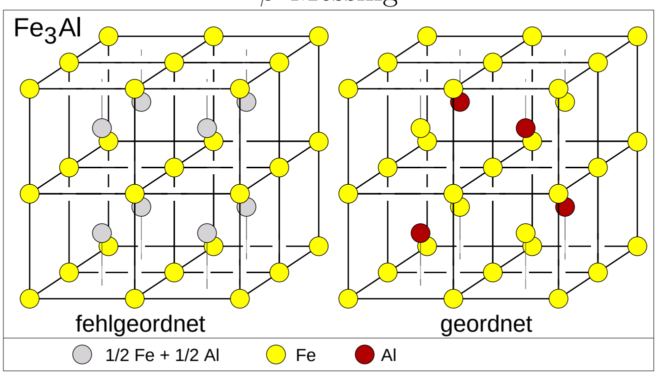
Typen intermetallischer Phasen nach Metallkombinationen

3.3.2. Überstrukturen, Ordnungsvarianten

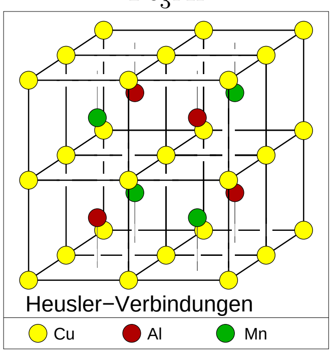
ausgeordnete b.c.c.-Varianten:



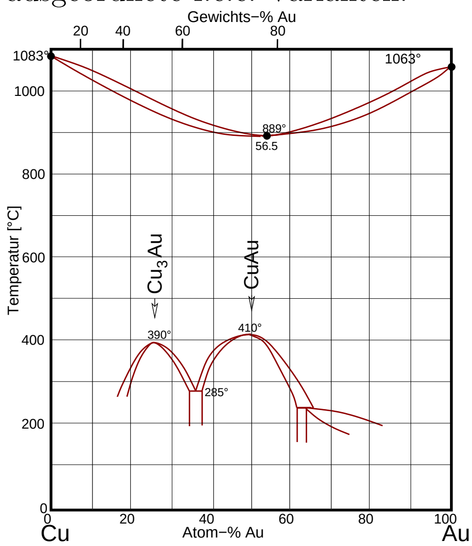
β-Messing



Fe_3Al



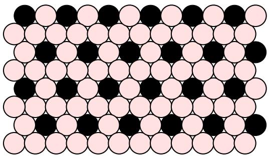
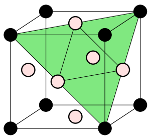
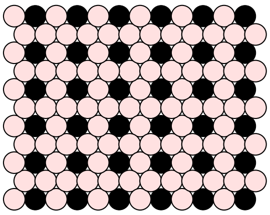
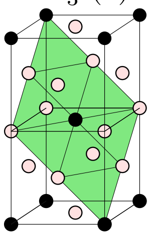
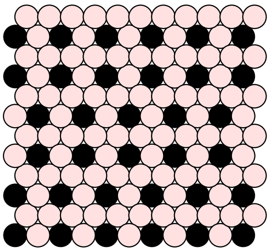
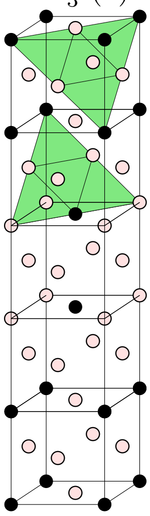
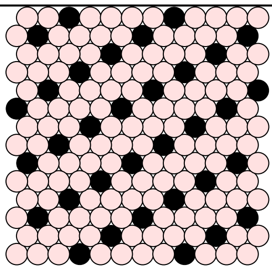
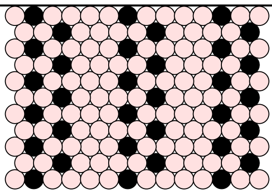
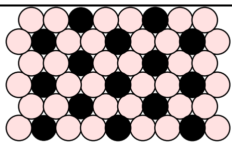
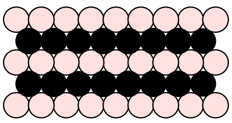
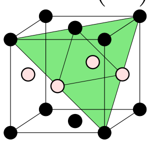
ausgeordnete f.c.c.-Varianten:



Phasendiagramm Cu-Au

Strukturen s. Vorl. 3.4.

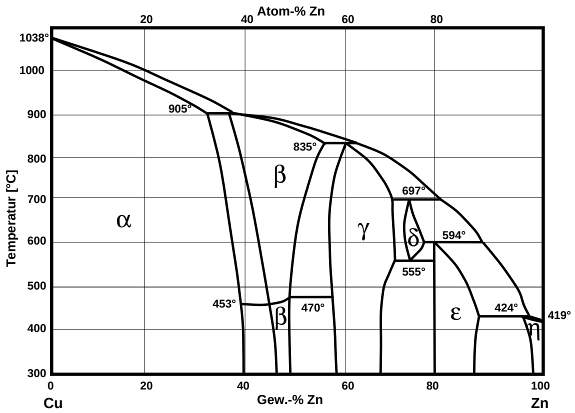
3.3.2. Überstrukturen, Ordnungsvarianten (Forts.)

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)	-

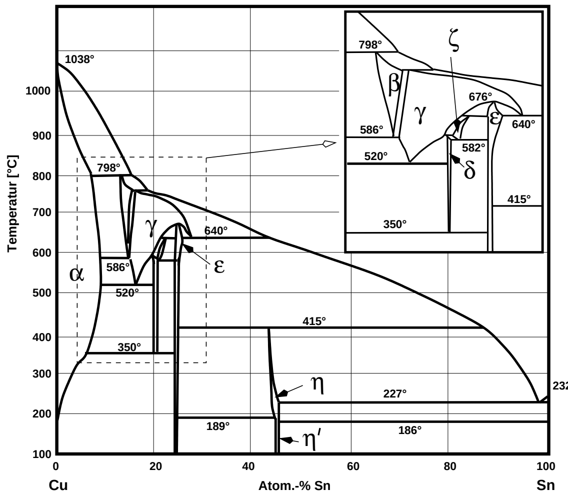
3.3.3. Hume-Rothery-Phasen (A2-B1)

	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_5Zn_8 (1.58-1.66)	$CuZn_3$
Cu-Sn	1.270	Cu_5Sn (1.49)	$Cu_{31}Sn_8$ (1.67)	Cu_3Sn
Cu-Al	1.408	Cu_3Al (1.48)	Cu_9Al_4 (1.62-1.77)	-
Co-Zn		$CoZn_3$	Co_5Zn_{21}	-
Cu-In		Cu_3In	Cu_9In_4	-
Rh-Zn		-	Rh_5Zn_{21}	-

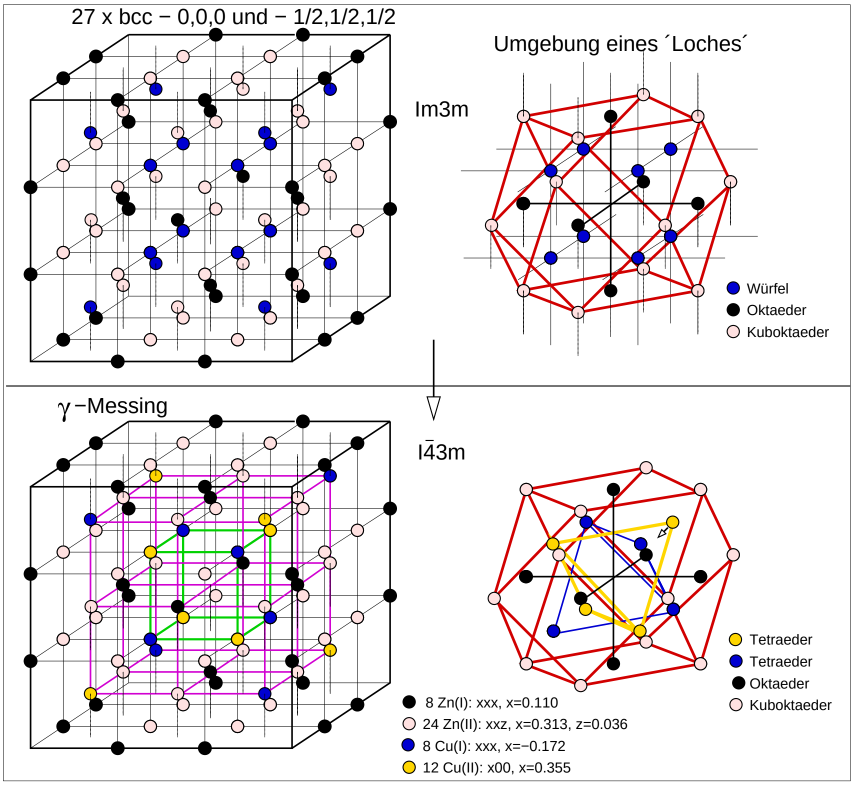
Übersicht Hume-Rothery-Phasen



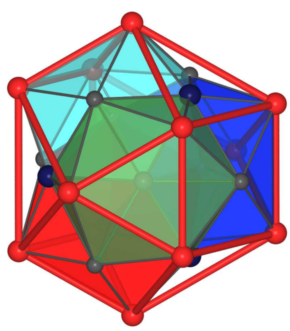
Phasendiagramm Cu-Zn (Messing)



Phasendiagramm Cu-Sn (Bronze)

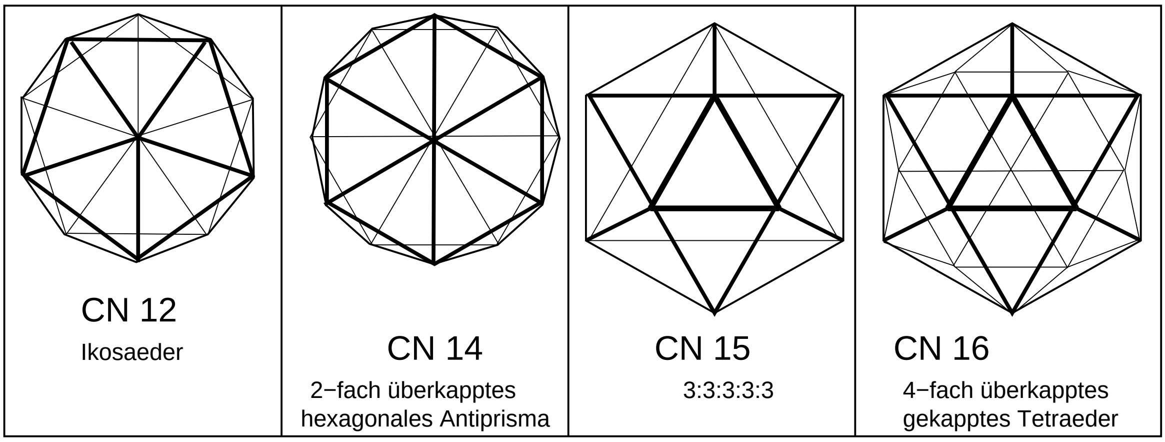


Struktur von γ-Messing



Cluster aus vier Ikosaedern

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



Frank-Kasper-Polyeder

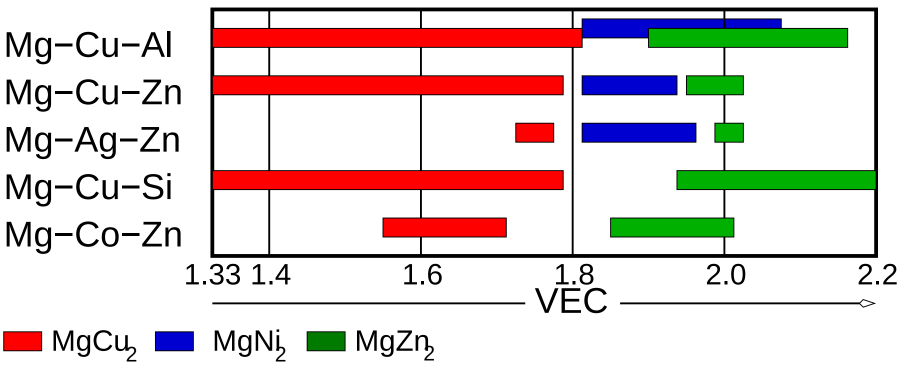
Struktur-typ	Z	Zahl der Atome mit				Zahl bin./ternärer Verbindungen	Beispiele
		CN 12	CN 14	CN 15	CN 16		
Cu_4Cd_3	1124	736	120	144	124	1	
R-Phase	53	27	12	6	8		Mn-Mo-Fe
δ-Phase, P-Phase	56	24	20	8	4		Mn-Mo-Co
σ-Phase	30	10	16	4	-	ca. 100	s.u.
μ-Phase	13	7	2	2	2		Fe_7W_6
$MgZn_2$ (C 14)	12	8	-	-	4	ca. 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_2Al_3	1168	672	-	-	252	1	
$Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$	162	98	12	12	40	1	

Beispiele für Frank-Kasper-Phasen

Laves-Phasen

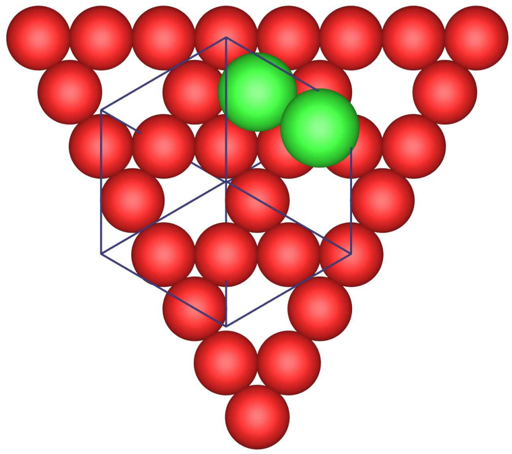
Struktur-typ	Gesamt-zahl	Elementkombination (Beispiel)						
		A1-A1	A1-A2	A1-B1	(A1-B2)	A2-A2	A2-B1	(A2-B2)
$MgCu_2$	ca. 500	KNa_2	$BaPt_2$,$NaAg_2$	$CaAl_2$	KBi_2	YFe_2,TaV_2	YAl_2	$BiAu_2$
$MgZn_2$	ca. 350	$CaLi_2$,$CsNa_2$	$BaPt_2$,$NaAg_2$	$CaCd_2$	-	$TiMn_2$	-	-
$MgNi_2$	ca. 50	-	$MgNi_2$	-	-	$TaCo_2$	$TaZn_2$	-

Elementkombinationen und Beispiele für Laves-Phasen

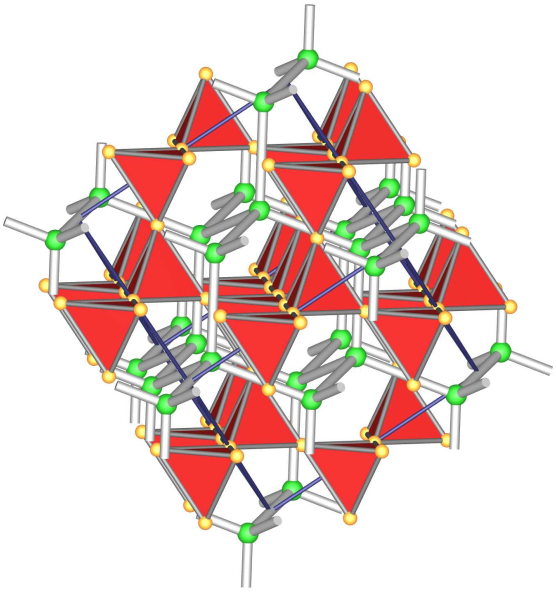


Valenzelektronenkonzentrationen ternärer Laves-Phasen

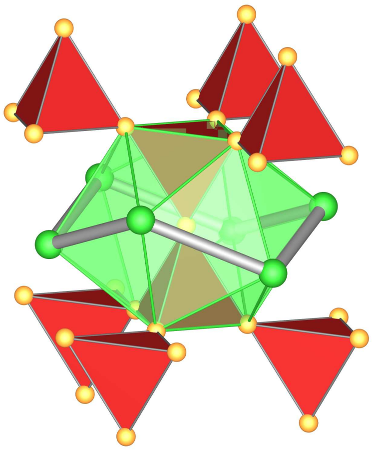
3.3.4 **Laves-Phasen** Kristallstrukturen



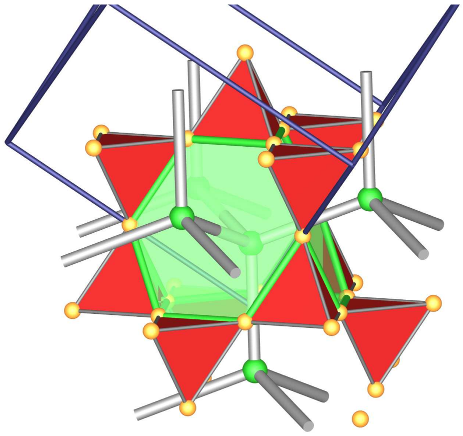
Cu-Kagomé-Netz



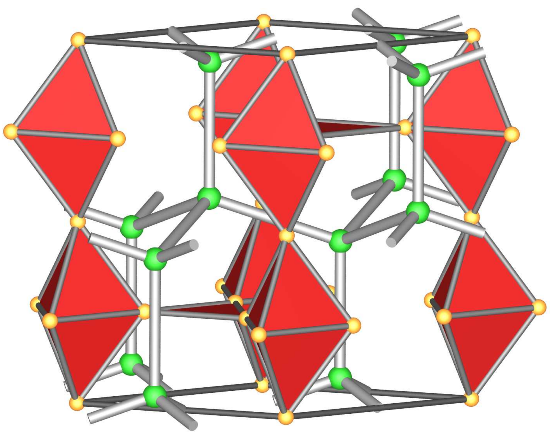
$MgCu_2$: Gesamtstruktur



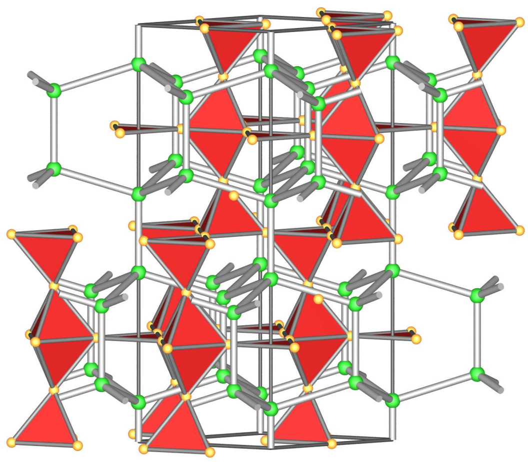
Cu-Umgebung: CN 6+6 (FK 12)



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



$MgZn_2$



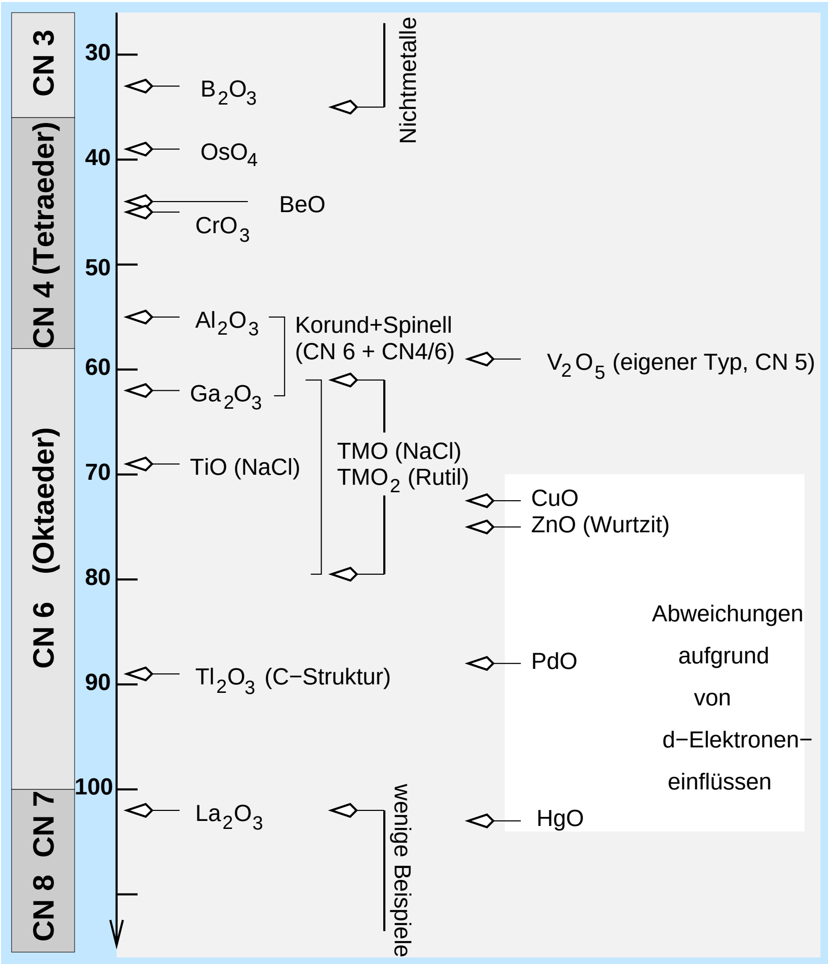
$MgNi_2$

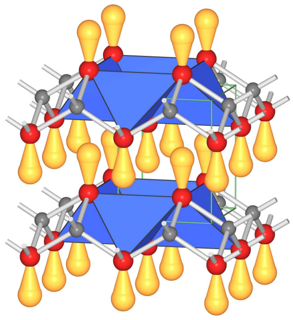
4. Ionenkristalle

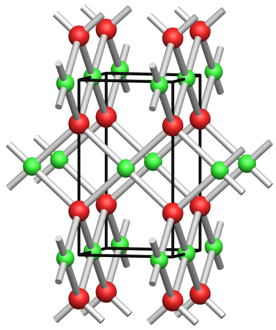
4.2. Kondensation von KKP: Pauling-Regeln

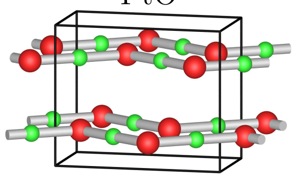
❶ Pauling-Regel: Radienverhältnisregel: Um jedes Kation wird ein Koordinationspolyeder gebildet. Der Abstand zwischen Kation und Anion ist durch die Summe der Ionenradien bestimmt, die Koordinationszahl dagegen vom Radienverhältnis.

Gültigkeit/Abweichungen (am Beispiel Oxide)




PbO


PtO


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).

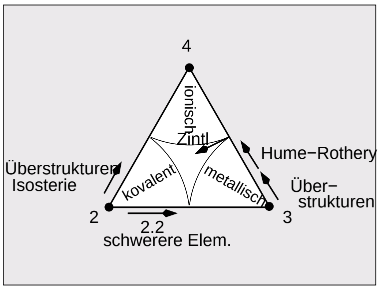
❸ Pauling-Regel: Teilung von Kanten und besonders von Flächen zwischen Koordinationspolyedern reduziert die Stabilität einer Struktur. Dieser Effekt ist besonders ausgeprägt für Kationen hoher Valenz geringer Koordinationszahl.

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^-)

❾ 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 ↦ 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_mB_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, Cu_3Au)
    - Defekt-Varianten (NaCl: $CdCl_2$)
    - aufgefüllte (gestopfte, stuffed) Varianten (umgekehrt)
    - Verzerrungs-Varianten (Po: Te, As)
    - Stapel-Varianten (Polytype) (CdI_2 - $CdCl_2$)

- **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 (Voraussage: 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

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

  ☐ <u>Verläufe im PSE (aus Zahlenwerten)</u>
  - ◇ 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
$\mapsto$ Effekt wie erhöhter Druck (Druckhomologenregel)

◇ von links nach rechts:
- alle r leicht abnehmend

$\Downarrow$ jetzt 1. Gruppe kovalenter Verbindungen = nichtmetallische Elemente $\Downarrow$

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 $\mapsto$ nach 8-N-Regel $\mapsto$ 0-bindig $\mapsto$ Gase

• Strukturen
☐ im Kristall nur vdW-Kräfte $\mapsto$ ungerichtet $\mapsto$ 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

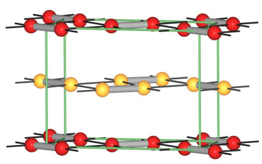
2.2.2 Elemente der VII. Hauptgruppe (Halogene)

• Bindigkeit
☐ 7. HG $\mapsto$ 8-N-Regel $\mapsto$ 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 Mp. 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 I_2-Muster
◇ Stapelung der Schichten gemäß AB

- ☐ **HP-I_2** 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^1_{X-X} intramol.	d^2_{X-X} in Schichten	d^3_{X-X} 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

$\boxed{O_2}$

- ☐ Schmp: -219 ^{o}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.	$\xrightarrow{54K}$	γ	$\xrightarrow{43.8K}$	β	$\xrightarrow{24K}$	α
		ρ=1.32		ρ=1.334		ρ=1.495
Str:		Cr_3Si O_2 fehl-geordnet β-F_2		rhomboedrisch O_2 entlang [111] aus-gerichtet		monoklin VRML AD-Stapelung (α-U-Typ) über Kantenmitten ($C2/m$)

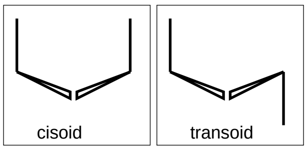
$\boxed{\text{Ozon } O_3}$

- ☐ allotrope Form von O_2
- ☐ instabiles, blaues, diamagnetisches Gas
- ☐ < -192.5 ^{o}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)

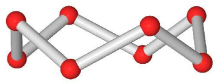
• Abstände und Winkel in allen Modifikationen
- ☐ d_{S-S} = 206 pm (+/- 10 pm)
- ☐ $\angle_{S-S-S} = 101 - 110^o$ (entspricht genau VSEPR)
- ☐ Dieder-Winkel: 74-100 ^{o} (bei 4 Atomen Winkel zwischen 123 und 234)
- ☐ damit: Freiheit erst ab dem 5. Atom:



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

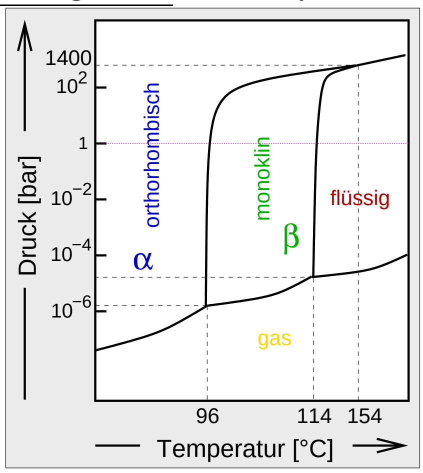
• die wichtigsten Formen (Strukturen und Vorkommen)

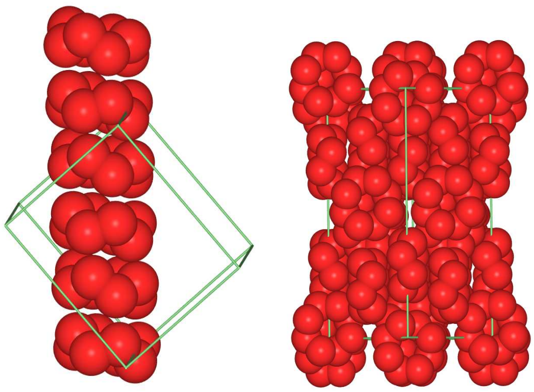
$\boxed{S_8}$ ◇ Molekül in allen thermodynamisch stabilen Formen VRML



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

☐ p-T-Diagramm: thermodynamisch stabil: nur α + β-S; fl. und gasf. SVG





☐ α-S_8 ◇ orthorhombisch, RG $Fddd$ VRML
◇ Säulen aus leicht versetzten Ringen
◇ senkrecht zueinander gestapelt

☐ β-S_8 ◇ monoklin, andere Packung der Ringe, z.T. fehlgeord. VRML
Versuch: weißliche Nadeln aus p-Xylol VERSUCH

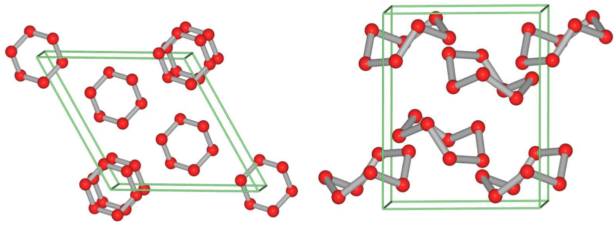
☐ bekannt: Phasenumwandlungen beim Aufheizen unter Normaldruck:
◇ immer etwas anders als im PD, wg. Schmelzpunktserniedrigung durch andere Ringe
◇ radikalische Spezies mit ESR erfaßbar

☐ Prozesse und Strukturen im einzelnen:
◇ bis 95.6 ^oC: α-S_8 (kristallin, orthorhombisch, gelb)
◇ ab 95.6 ^oC: β-S_8 (kristallin, monoklin), fast klare Nadeln
◇ ab 119.6 ^oC: 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 ^oC S_n n=1-8, dunkelbraun, Gas,
T-abhängiges GG, auch S_2-Diradikale wie in O_2

andere Ringe

- ☐ kleinere Ringe ↦ nur cisoide Verknüpfung
  - ◇ S_6 (Sessel)
  - ◇ S_7 (2 Modifikationen)
    (mit Bindungsalternanz, vgl. Polychalkogen-Kationen)

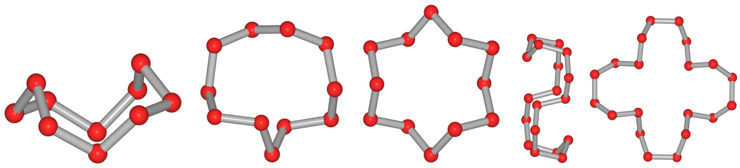
VL 2.1



- ☐ größere Ringe

VRMLs

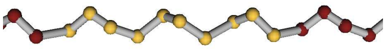
  - ◇ ↦ immer mehr transoide-Verknüpfung (cisoid gelb markiert)
  - ◇ S_{10}; $S_6 \cdot S_{10}$, S_{11}; S_{12}; S_{13}; S_{18}; S_{20}



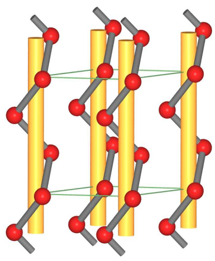
Ketten

VRML, VL 2.2

- ◇ S_∞: 10_3-Schraubenachsen, all-transoid (3 Windungen auf 10 Atome)



Selen, Tellur, Polonium



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

VRML, VL 2.2

Muster

Te
- ☐ analog grauem Se
- ☐ keine Ringe bekannt
- ☐ > 7 MPa: β-Po-Struktur

Po
- ☐ $\underline{\alpha}$: kub. P
- ☐ $\underline{\beta}$: wie α, aber rhomb. verzerrt (gestaucht, α=98.1^o)

↦ Se/Te ↦ aus Po durch 2+4 Koordination ableitbar

VRML

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

Zusammenfassung

	d^1_{XX} intram. [pm]	d^2_{XX} interm. [pm]	$\angle_{XXX}$ [^{o}]	Dieder-winkel [^{o}]	An-ordnung	Band-lücke [eV]
S_8 (α) S_{12} S_∞	205	380	108	98	cisoid cisoid/transoid 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):
    - $\mapsto$ nähern sich nach unten im PSE immer mehr an
  - ◇ metallischer Charakter zunehmend
  - ◇ Bandlücke abnehmend
  - ◇ Grenze des kovalenten Bindungskonzepts bei Po erreicht

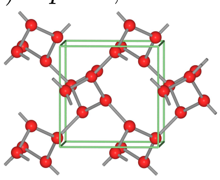
- ☐ Druckhomologenregel
  - ◇ HP-Modifikationen $\mapsto$ häufig Strukturen des schwerern Homologen

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
- ☐ $d_{\text{N-N}}$=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