

① Suchen Sie die kristallographischen Daten und Strukturtypen der Elemente sowie der binären Verbindungen mit den Elementkombinationen **Ca**, **Cd** und **Cl** in der ICSD (Inorganic Crystal Structure Database, VPN) oder alternativ in der COD (Crystallography Open Database, freier Zugang). 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:

Ca^{2+} Ca^0
 $r = 134 \text{ pm}$ $r = 137 \text{ pm}$
 (nach Shannon) (nach Gschneidner)
 CN=12 (c)

EN=1.00 (Pauling)
 ← Ionenradien
 ← Metallradien
- Cd** (Metall): EN, Ionenradius und metallischer Radius:

Cd^{2+} Cd^0
 $r = 95 \text{ pm}$ $r = 156.8 \text{ pm}$

EN=1.69 (Pauling)
 ← M^{2+} -Radius im PSE nach rechts fallend
 typische Werte für AM^{2+} : 70-100 pm
- Cl** (Nichtmetall): EN, Kovalenzradius, vdW-Radius, Ionenradius:

Cl^0
 $r = 99 \text{ pm}$ $r = 175 \text{ pm}$ $r = 161 \text{ pm}$
 (CN=6)
 im PSE nach unten fallende Unterschiede

(b) reine Elemente: Strukturen und Atomabstände

- Abstände in den Metallen sind Basis der Metallradien-Tabelle
- Ca** 3 Strukturen, typische Metallstrukturen

als f(Typ)

 - Ca-Typ, $Fm\bar{3}m$, f.c.c. $\Rightarrow d_{\text{Ca-Ca}} = 400 \text{ pm}$ CN=12 Kuboktaeder 3:6:3
 - W-Typ, $Im\bar{3}m$, b.c.c. \Rightarrow Würfel + Oktaeder 8 + 6
 - (o) Mg-Typ, $P6_3/mmc$, h.c.p. \Rightarrow 387 pm 447 pm
 vermutlich H-haltig
 - Cd**

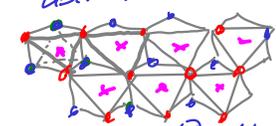
• " " " $\frac{297.6}{325.4} \frac{6*}{6*}$ } Anti kuboktaeder 3:6:3
 r_{Metall}
 - Cl**

Kristallklassen: $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$
 $Cmca$, Cl_2 -Moleküle (s. morgen)
 orthorhombisch $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
 A14; I_2^- Typ
 1* 158.4 pm
 11* 370 - 400 pm
 daraus \hookrightarrow Kovalenzradius 93 pm
 daraus v.d.W.-Radien

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

3 AB_2 -
Salztypen

- Ca+Cl: $CaCl_2$; $SA/2 \Rightarrow \Delta EN = 2.16$ $\bar{r}(Ca^{2+}) + r(Cl^-) = 295 pm$
 2 Modifikationen
 ① Rg: $P4_2/mnm$, Rutil-Typ TiO_2
 tetragonal ($a=b$)
 kristallkl. $\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$
 v. Salzstrukt. AB_2
 Beschr. $\left. \begin{array}{l} TiO_6 \text{-Oktaeder: } \\ \cdot \text{ als kkp} \\ \cdot \text{ h.c.p. aus } O^{2-} + \frac{1}{2} \text{ der Oktaeder-} \\ \text{ leicht gewellt Lücken mit } Ca^{2+} \end{array} \right\}$ ①
 Ca-Ce-Abstand \uparrow 273-274 pm
 ② Rg: $Pnmm$ orthorhomb.
 Beschreibung: h.c.p. von O^{2-} , $CaCl_6$ -Oktaederverkn. wie bei Rutil, aber Cl^- -Netze ganz eben

- Cd+Cl • $CdCl_2$ -Typ $R\bar{3}m$
 $d_{Cd-Cl} = 272 pm (6x)$
 trigonal rhomboedrisch
 $a=b$; $\gamma = 120^\circ$
 • $[CdCl_6]$ Oktaeder in Schichten über Kanten verkn.

 • h.c.p. von Cl^- $\frac{1}{2}$ der OL schichtweise besetzt
 A } h.c.p. von Cl^-
 B }

viele Legierungen, mit polarer Bindung, stöchiometrische Phasen

- $\Delta EN = 0.63$
- Ca+Cd
 s. Kap. 3
 • $CaCd$ • $CaCd_2$ • $CaCd_6$ • $Ca_{14}Cd_{21}$
 bis hin zu Quasikristalle
 (1) $MgZn_2$ -Typ (Laves-Phasen)
 (2) KH_2 -Typ Tetraederraumnetz
 $Cd \hat{=} \text{Diamant}$
 $Zinn$ -artig.

- Ca+Cd+Cl $\frac{?}{?}$ $\frac{?}{?}$ $\frac{?}{?}$ aber denkbar:
 $Ca[CaCl_4]$ und kondensierte
 $Ca_2[CaCl_6]$ Anionen denkbar
 davon