

Vorlesung

# *Intermetallische Phasen*

Caroline Röhr  
SS 2017

**Inhaltsübersicht** (vorläufig, noch ohne Exkurse)

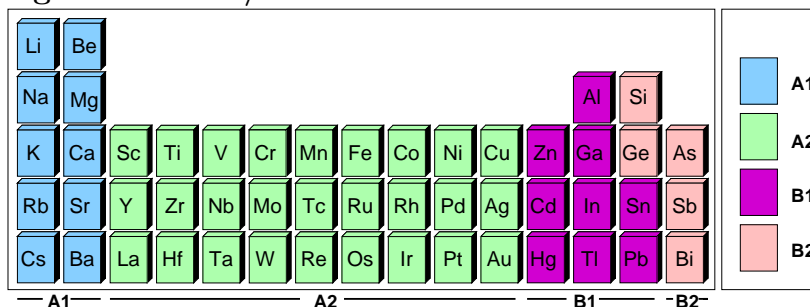
1.	Einleitung	6	Zintl-Phasen (A1-B2)
1.1	Allgemeines	6.1	Zintl-Klemm-Busmann-Konzept
1.2	Metalle, strukturbestimmende Größen	6.2	Binäre Zintl-Phasen
1.3	Einteilung der Metalle/intermetallische Phasen	6.3	Ternäre Zintl-Phasen
1.4	Literatur	6.4	Clusterverbindungen, Phasen an der Zintl-Grenze (Übergang zu A1-B1)
2.	Elementare Metalle, Metallischer Zustand	7	Packungsdominierte Phasen (A1-A1/A2/B1)
2.1	Physikalische und chemische Eigenschaften	7.1	Laves-Phasen
2.2	Elektronische Strukturen	7.2	CaCu <sub>5</sub> , CeNi <sub>3</sub> , PuNi <sub>3</sub>
2.3	Strukturchemie I: Einfache Strukturtypen	7.3	NaZn <sub>13</sub>
2.4	Strukturchemie II: Varianten einfacher Strukturtypen	7.4	$\sigma$ -Phasen
2.5	Strukturchemie III: Besondere Strukturen (A2)	7.5	NaTl-, CsCl-Typ usw. (A1-B1)
2.6	Strukturchemie IV: Elemente mit kovalenten Bindungsanteilen	8	NiAs-Phasen und Verwandte (A2-B2)
3.	Feste Lösungen (A2-A2, A1-A1)	8.1	NiAs-Typ
3.1	Wiederholung Phasendiagramme	8.2	Varianten des NiAs-Typs: CdI <sub>2</sub> , Ni <sub>2</sub> Ge usw.
3.2	Überstrukturen, Ordnungsvarianten	8.3	Pyrit-Typ und Verwandte
4.	Hume-Rothery-Phasen (A2-B1)	8.4	Weitere Phasen
4.1	Vorkommen, Phasenbeziehungen		
4.2	Strukturchemie		
4.3	Elektronische Strukturen, VEC		
4.4	Beispiele: Messing, Bronze		
5.	Phasen mit kovalenten Bindungsanteilen (B-B)		
5.1	Grimm-Sommerfeld-Regel		
5.2	III-V-Verbindungen		
5.3	Weitere Verbindungen		

**1.2. Metalle, strukturbestimmende Größen**

	A1		A2										B1/B2			
$\chi$ $r_{\text{Metall}}$ Valenz	<b>Li</b>	<b>Be</b>														
	1.0	1.5														
	156	113														
$\chi$ $r_{\text{Metall}}$ Valenz	<b>Na</b>	<b>Mg</b>											<b>Al</b>	<b>Si</b>		
	0.9	1.2											1.5	1.8		
	191	160											143	132		
$\chi$ $r_{\text{Metall}}$ Valenz	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Sc</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Ga</b>	<b>Ge</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>
	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
	238	197	164	146	135	128	126	127	125	125	128	139	141	137	139	140
$\chi$ $r_{\text{Metall}}$ Valenz	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Mo</b>	<b>Tc</b>	<b>Ru</b>	<b>Rh</b>	<b>Pd</b>	<b>Ag</b>	<b>Cd</b>	<b>In</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>
	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
	255	215	180	160	147	140	136	134	135	138	145	157	166	155	159	160
$\chi$ $r_{\text{Metall}}$ Valenz	<b>Cs</b>	<b>Ba</b>	<b>La</b>	<b>Hf</b>	<b>Ta</b>	<b>W</b>	<b>Re</b>	<b>Os</b>	<b>Ir</b>	<b>Pt</b>	<b>Au</b>	<b>Hg</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>Bi</b>	<b>Po</b>
	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
	273	224	188	158	147	141	138	135	136	139	144	157	172	175	170	176

Elektronegativitäten ( $\chi$ ) und metallische Radien (für CN=12, für die angegebenen Valenzen)

**1.3 Einteilung der Metalle/intermetallischen Phasen**



Einteilung der metallischen Elemente

### 1.3 Einteilung der Metalle/intermetallischen Phasen (Forts.)

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

Übersicht intermetallische Phasen nach Elementkombinationen

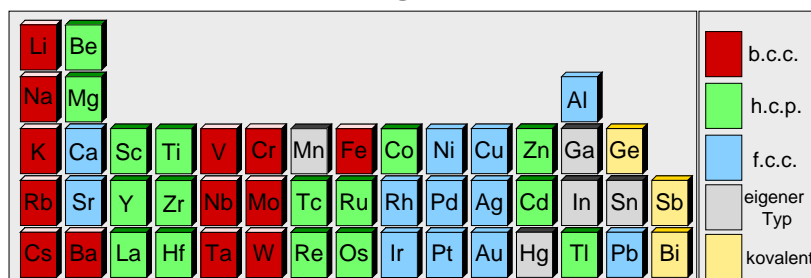
### 1.4 Literatur

Lehrbücher Strukturchemie			
U. Müller	Anorganische Strukturchemie	Springer, 2012	B
R. C. Evans	Einführung in die Kristallchemie	de Gruyter, 1976	B
H. Krebs	Anorganische Kristallchemie	Enke, 1986	B
A. F. Wells	Structural Inorganic Chemistry	Oxford, 1984	B
G. B. Bokii	Introduction to Crystal Chemistry	Moscow University Publ., 1954	-
Datenbanken			
	Inorganic Crystal Structure Base (ICSD)	FIZ Karlsruhe	Uni-Netz
P. Villars, K. Cenzual	Pearson's Crystal Structure Database for Inorganic Compounds	ASM International, 2013	PC in B
W. B. Pearson (ed.)	Handbook of Lattice and Spacing of Metals and Alloys	ASM	B
Speziellere Literatur			
R. Pöttgen, D. Johrendt	Intermetallics	De Gruyter 2014	-
W. Steurer, J. Dshemuchadse	Intermetallics	Oxford University Press 2016	-
P. I. Kripjakevic	Strukturtypen intermetallischer Phasen	Nauka, Moskau 1977	
W. B. Pearson	Structural Chemistry of Metals and Alloys	Wiley, 1972	
W. Hume-Rothery	The Structure of Metals and Alloys	Institute of Metals, London, 1963	
J. H. Westbrook, R. L. Fleischer (Ed.)	Intermetallic Compounds: Principles and Applications	Wiley, 1994	B
J. A. Alonso, N. H. March	Electrons in Metals and Alloys	Academic Press, 1989	B
U. Mizutani	Electron Theory of Metals	Cambridge University Press, 2001	
S. Kauzlarich (ed.)	Chemistry, Structure, and Bonding of Zintl Phases and Ions	VCH, 1996	B

Web-Seite: [ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/intermetallische\\_0.html](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/intermetallische_0.html)

## 2. Elementare Metalle, Metallischer Zustand

### 2.1. Physikalische und chemische Eigenschaften

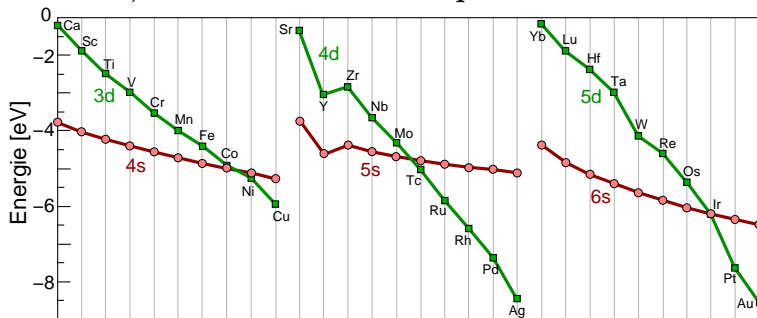


Strukturen der Elemente

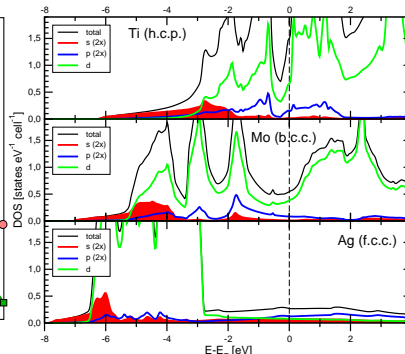
## 2. Elementare Metalle, Metallischer Zustand

### 2.1. Physikalische und chemische Eigenschaften (Forts.)

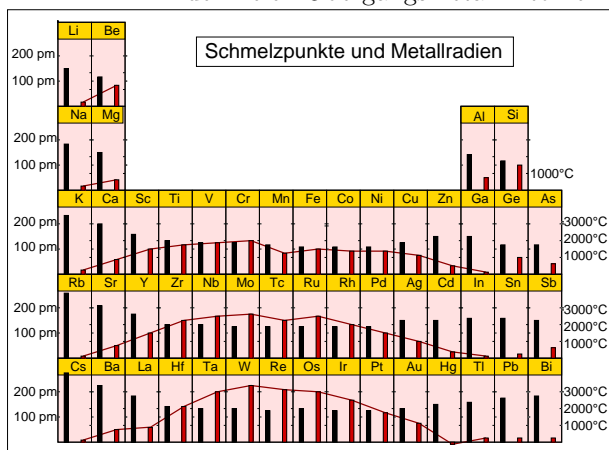
#### Dichten, Schmelz- und Siedepunkte



Energetische Lage der  $(n-1)$   $d$ - und der  $n$   $s$ -Orbitale der freien Übergangsmetall-Atome



(t) DOS von Ti, Mo und Ag

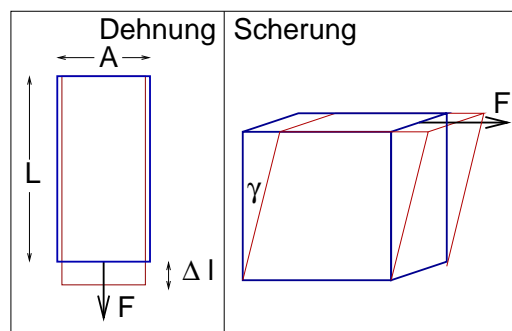


Schmelzpunkte und Atomradien der Metalle

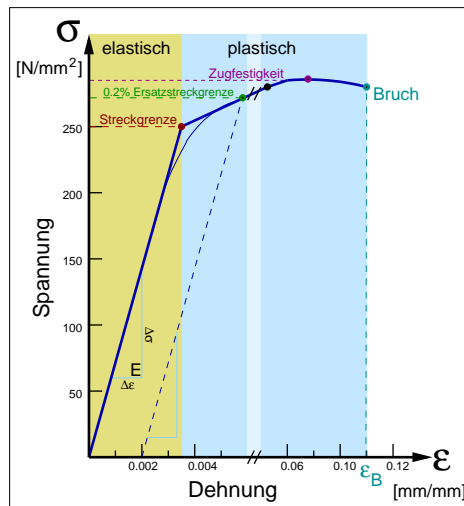
	Elastizitätsmodul $E$ [kN/mm <sup>2</sup> ]	Zugfestigkeit $\sigma_F$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Bruchdehnung $\epsilon_B$
Al	70	75-110	7
Dural	73	420-500	22
$\alpha$ -Fe	218	180-210	50
V2A-Stahl	195	500-750	40
Cu (rein)	100-130	200	40
Cu (kaltgezogen)	126	350	5
Au	81	140	50
Pb	16.1	12	
Mg	44.8	116	
Ir	530		
Si	100		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	379.3		
Beton	27-45	1.6-5.2	

Ausgewählte Werte mechanischer Eigenschaften

#### mechanische Eigenschaften

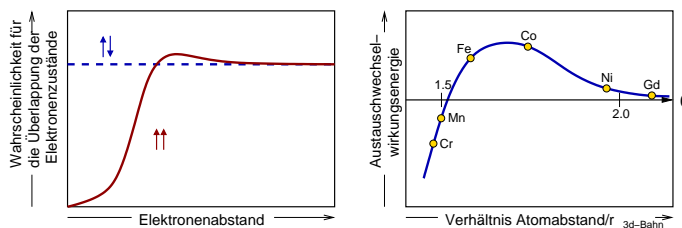


elastische mechanische Kenngrößen



Spannungs/Dehnungs-Kurve

#### magnetische Eigenschaften



Bethe-Slater Kurve

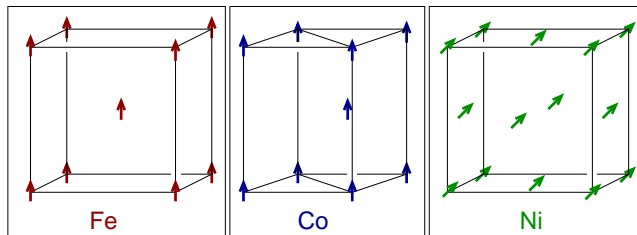
## 2. Elementare Metalle, Metallischer Zustand

### 2.1. Physikalische und chemische Eigenschaften (Forts.)

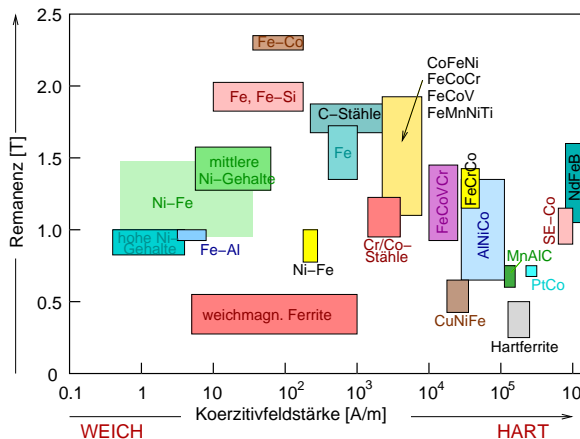
#### magnetische Eigenschaften (Forts.)

	$T_c/T_N$ [K]	Sättigungs- magnetisierung [T]
Fe	1043	1.740
Co	1388	1.446
Ni	627.2	0.510
Gd	292.5	2.060 (0K)
Cr	308	-

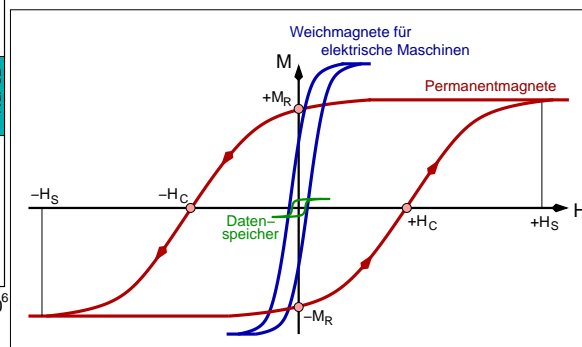
ferro/antiferromagnetische Metalle



Magnetstrukturen von Fe, Co und Ni



Übersicht Magnetmaterialien



Hysteresekurven nach Anwendungsbereichen

#### elektrische Eigenschaften

	$E_g$	Ladungsträger- konzentration [e <sup>-</sup> /cm <sup>3</sup> ]	e <sup>-</sup> -Beweg- lichkeit [cm <sup>2</sup> /Vs]	spezifische Leitfähigkeit [Ω <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> ]	$T_c$ [K] (SL)
Si	1.17 (i)		1350	$4 \cdot 10^{-4}$	
Ge	0.744 (i)		3600	$2.2 \cdot 10^{-4}$	
Te	0.33 (d)				
As	0	$2 \cdot 10^{20}$			
Sb	0	$5.5 \cdot 10^{19}$		2.8	
Bi	0	$2.88 \cdot 10^{17}$		1	
K	0	$1.4 \cdot 10^{22}$		$15.9 \cdot 10^6$	
Na	0	$2.65 \cdot 10^{22}$		$23 \cdot 10^6$	
Cu	0	$9.3 \cdot 10^{22}$		$65 \cdot 10^6$	
Al	0			$38 \cdot 10^6$	
α-Mn				$20 \cdot 10^6$	9.9
Hg				$4.4 \cdot 10^6$	4.2

#### Supraleitung

		Sprungtemperatur [K] kritisches Magnetfeld [Gauss]																															
		Ti		V		Cr		Mn		Fe		Co		Ni		Cu		Zn		Ga		Al		Si		P		S		Cl		Ar	
Li	Be																					1.140											
	0.026																			105													
Na	Mg																																
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																
			0.39	5.38							0.875	1.091																					
			100	1420							53	51																					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																
			0.546	9.50	0.92	7.77	0.51	0.0003			0.56	3.4035	3.722																				
			47	1980	95	1410	70	0.049			30	293	309																				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																
			6.00	4.483	0.012	1.4	0.655	0.14			4.153	2.39	7.193																				
			1100	830	1.07	198	65	19			412	171	803																				
Fr	Ra	Ac	Ce	Pr	Nd			Yb	Lu																								
			1.368	1.4																													
			1.62																														

keine Supraleiter

Supraleiter unter Druck

Supraleitung bei den Elementen

**2. Elementare Metalle, Metallischer Zustand****2.1. Physikalische und chemische Eigenschaften (Forts.)****Thermische Eigenschaften**

	linearer therm. Ausdehnungs- koeffizient [ $K^{-1}10^{-6}$ ]	Wärmeleitfähigkeits- koeffizient [W/mK]
W	4.5	178
Cu	16.5	398
Ag	19	428
Al	23.6	247
Ge	5.75	58.66
Glas	0.5	2

**Magnetische Eigenschaften**

	$T_c/T_N$ [K]	Sättigungs- magnetisierung [Gauß]
Fe	1043	1740
Co	1388	1446
Ni	627.2	510
Gd	292.5	2060 (0K)
Cr	308	

## 2. Elementare Metalle, Metallischer Zustand

### 2.2. Elektronische Struktur: Bandstruktur, Zustandsdichte

#### 1. eindimensional, ohne Kernpotentiale

Kinetische Energie der Elektronen:  
 $(\hat{H} - E)\psi(x) = 0$  bzw.  $(\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - E)\psi(x) = 0$

#### Lösungen:

(1) Energieeigenwerte

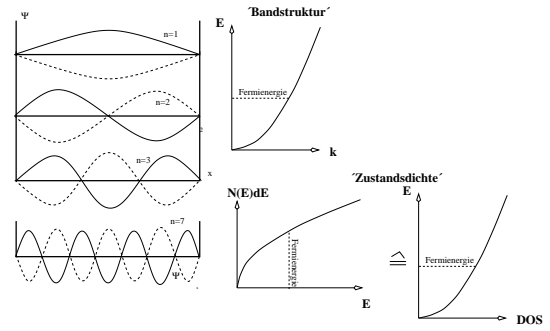
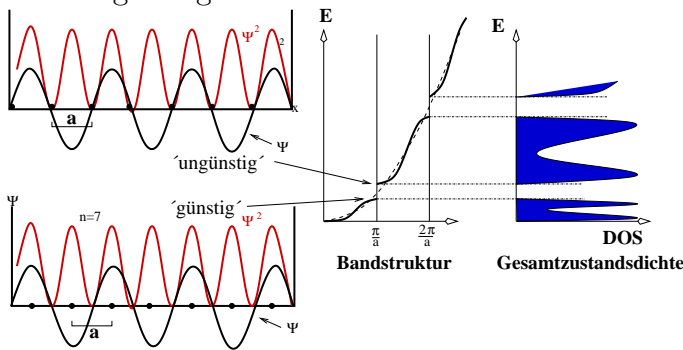
(Quantenzahl  $n$ , 'Kastlänge'  $L$ ):

$$E = \frac{\hbar^2 n^2}{8m_e L^2} \text{ bzw. } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \text{ mit } k = \pm \frac{2\pi n}{L}$$

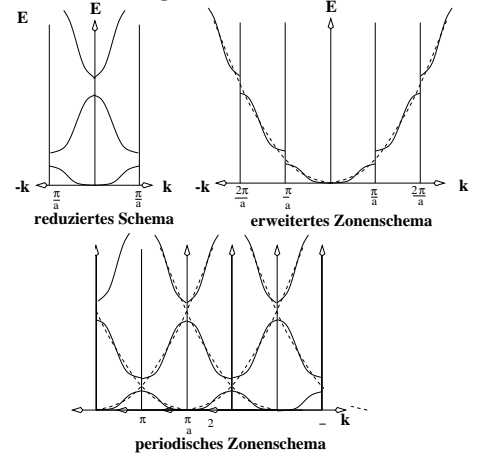
(2) Eigenfunktionen:  $\psi = e^{ikx} = \cos kx + i \sin kx$

#### 2. eindimensional, mit Kernpotentialen

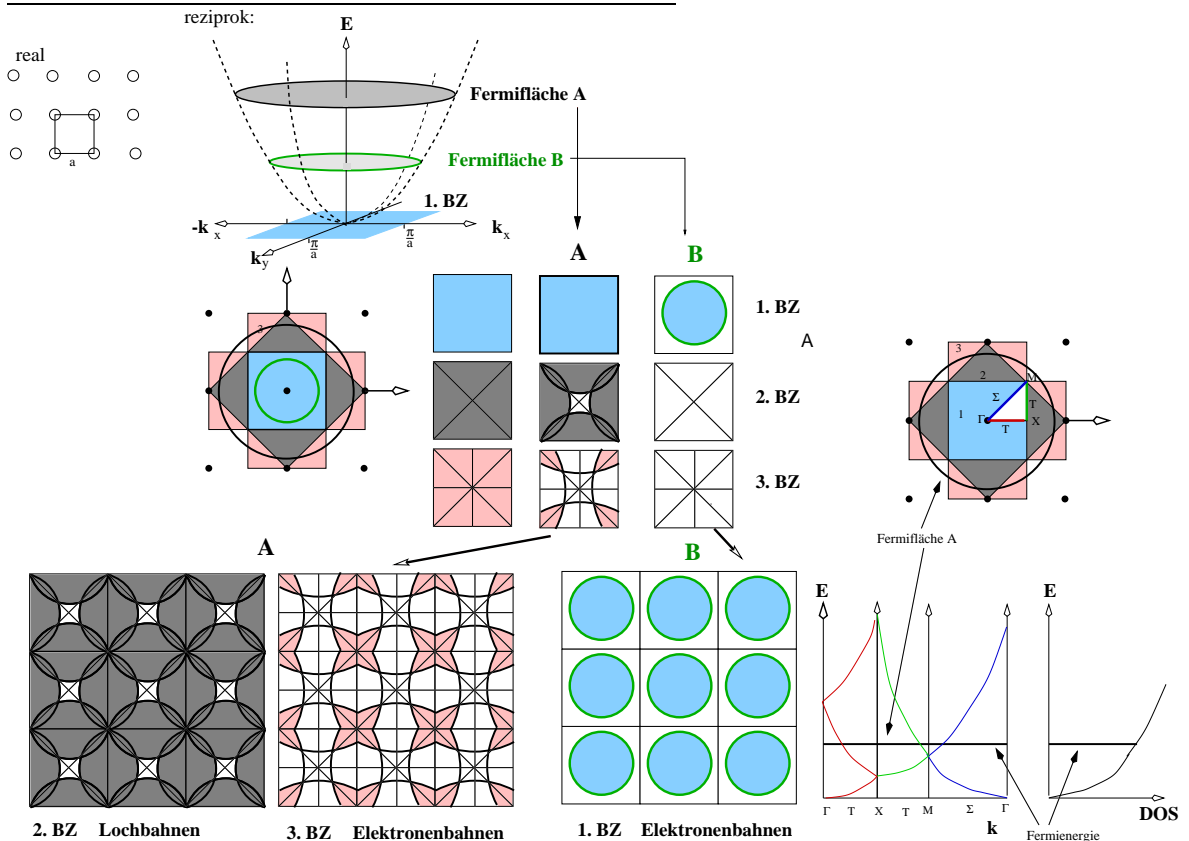
für  $\lambda = 2a$  (mit  $k = \frac{2\pi}{\lambda} \Rightarrow k = \frac{\pi}{a}$ )  $\mapsto$  'günstige'  
 und 'ungünstige' Coulomb-WW  $\mapsto$  Bandlücke



#### Darstellungen der Bandstruktur:



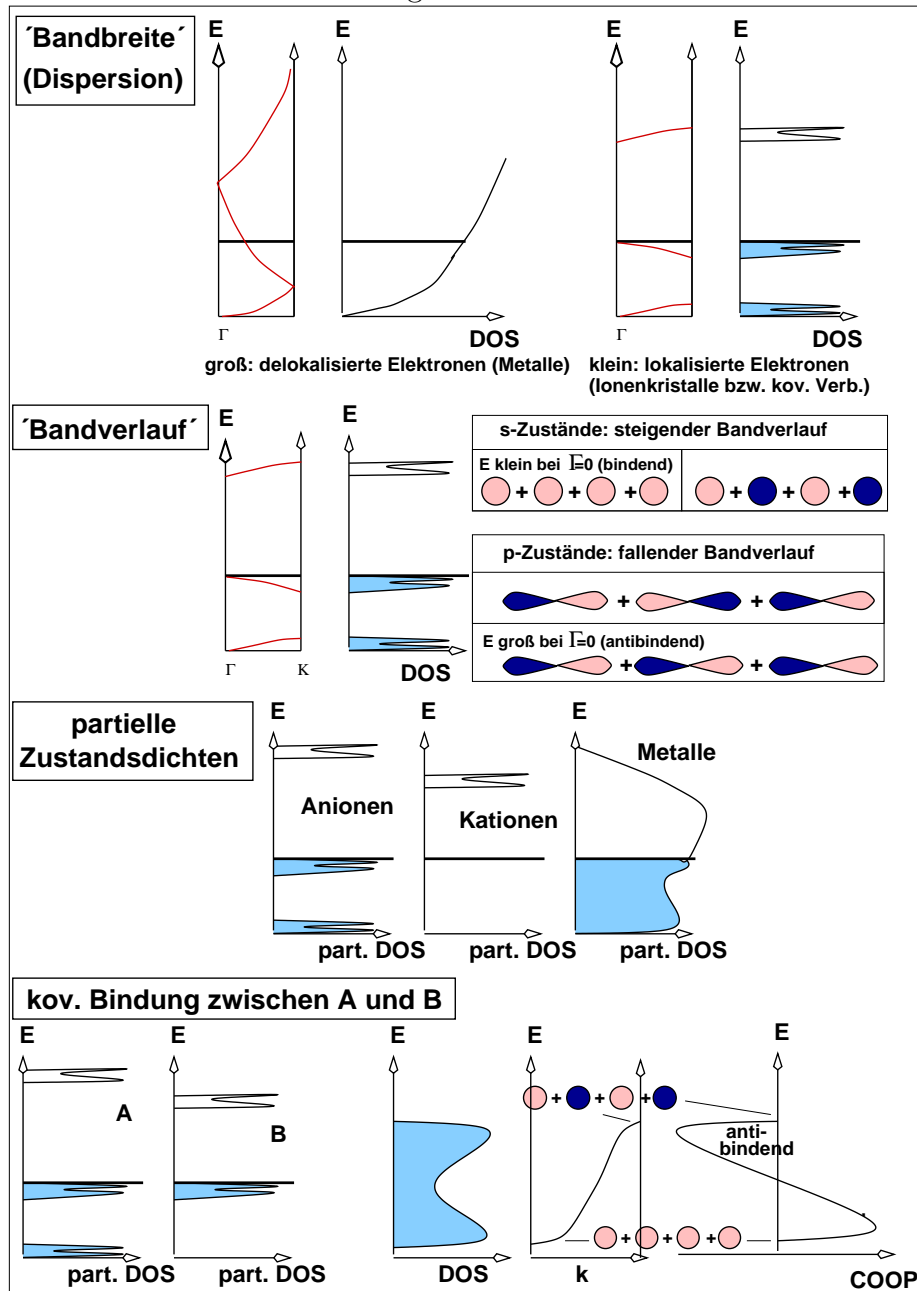
#### 3. zweidimensional, quadratische Kernanordnung



## 2. Elementare Metalle, Metallischer Zustand

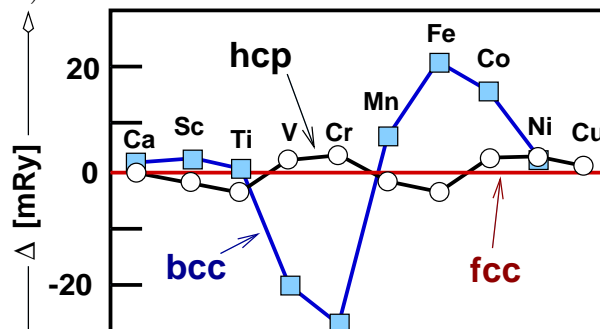
### 2.2. Elektronische Strukturen (Forts.)

Informationen zur chemischen Bindung



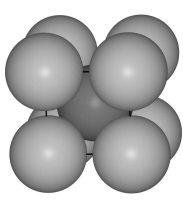
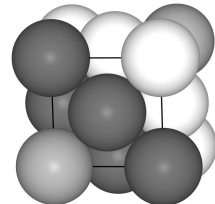
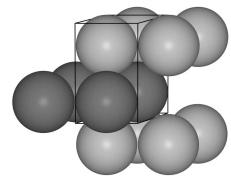
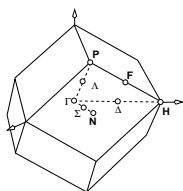
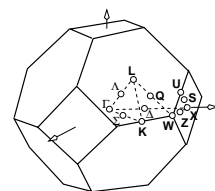
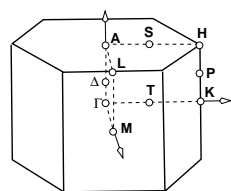
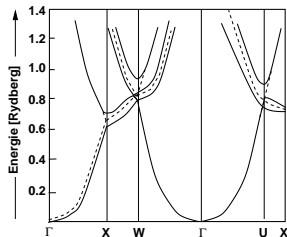
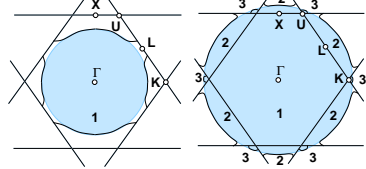
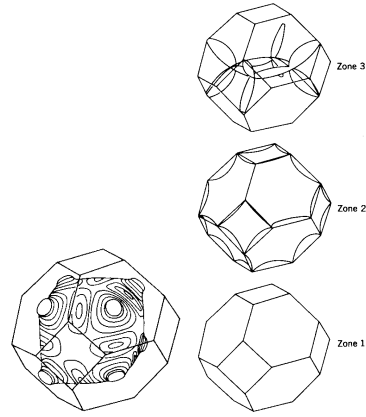
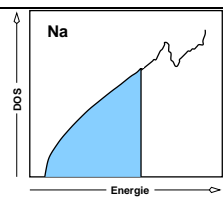
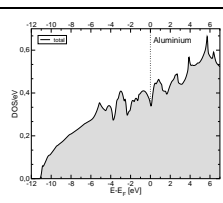
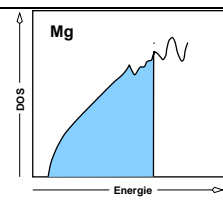
### 2.3. Strukturchemie I: Einfache Strukturtypen

Energiedifferenzen unterschiedlicher Strukturtypen für die 3d-Metallreihe relativ zu f.c.c. (1 Ry = 13.6 eV)





2.3. Strukturchemie I: Einfache Strukturtypen (Forts.)

	b.c.c.	f.c.c.	h.c.p.
Struktur (und Koordinationspolyeder)			
Brillouin-Zone			
Bandstruktur (Beispiel)			
Fermifläche (Beispiel) (links Cu, rechts Al)		 	
DOS			

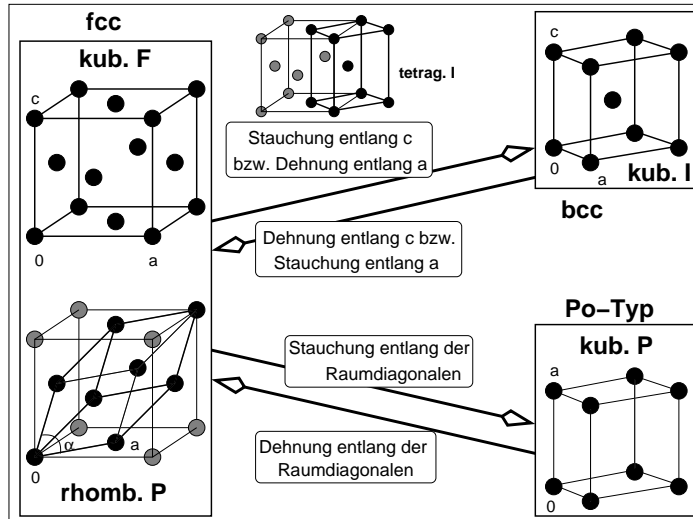
2. Elementare Metalle, Metallischer Zustand

2.4. Strukturchemie II: Varianten einfacher Strukturtypen

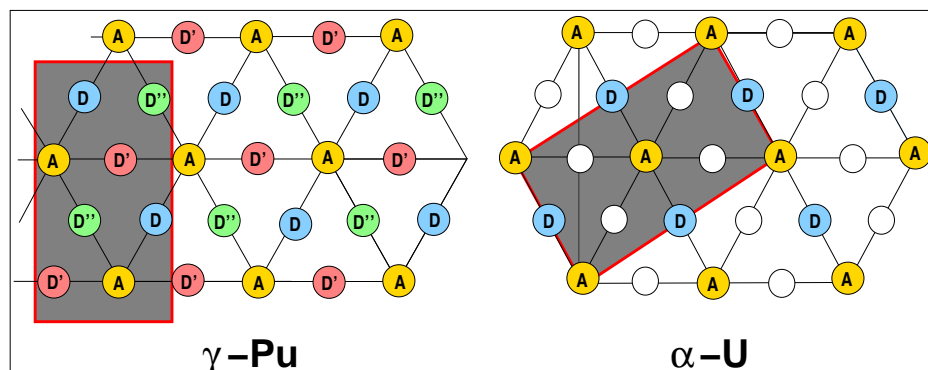
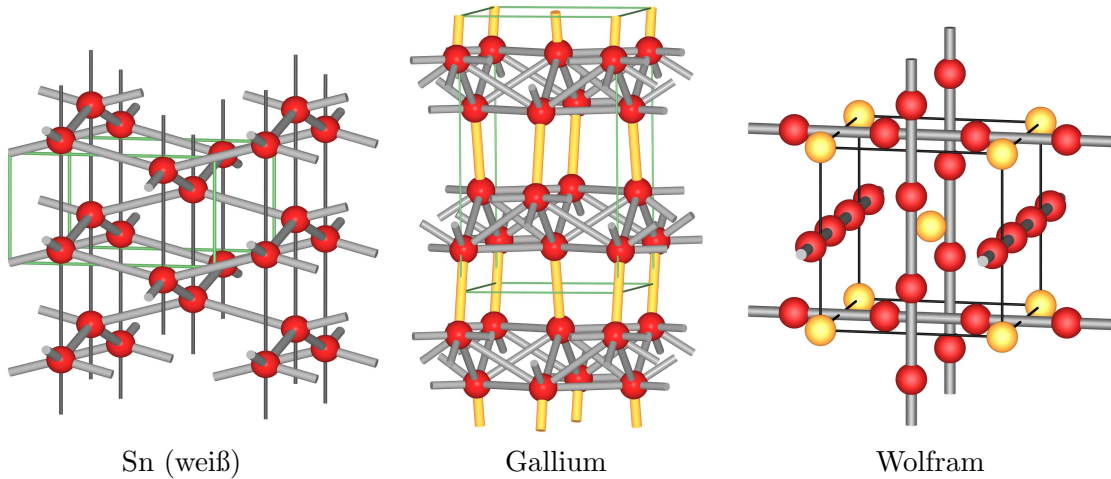
Stapelvarianten

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 :	chc	
6	: ABCACB :	cch	
9	: ABABCBCAC :	hhc	Sm

Verzerrungsvarianten



2.5. Strukturchemie III: Besondere Strukturtypen



---

7.4	Extreme Koordinationszahlen: <b>NaZn<sub>13</sub></b> -Typ . . . . .	75
7.5	$\sigma$ -Phasen . . . . .	75
<b>8</b>	<b>NiAs-Phasen und Verwandte (A2-B2)</b>	<b>77</b>
8.1	NiAs-Typ (B8) . . . . .	77
8.2	Varianten des NiAs-Typs: CdI <sub>2</sub> , Ni <sub>2</sub> Ge usw. . . . .	78
8.3	Pyrit-Typ . . . . .	78
8.4	Weitere Phasen . . . . .	79
8.5	ENDE . . . . .	79



# 1 Einleitung

## 1.1 Allgemeines

- **METALLE:**
  - im PSE wichtigste Gruppe
  - mindestens  $\frac{2}{3}$  alle Elemente  $\mapsto$  Metalle
  - viele Metalle technisch extrem wichtig
- **IHRE VERBINDUNGEN = Legierungen** noch wichtiger !!
  - extrem viele Kombinationen der Metalle möglich
  - vor allem Legierungen/Verbindungen technisch wichtig
    - ◇ Eigenschaften variabel/einstellbar durch 'Mischung'
- **praktisch/technische Bedeutung** (Material!)
  - Reduktionsmittel
    - ◇ Na, Al
  - Massenprodukte aufgrund mechanischer Eigenschaften (Werkstoffwissenschaften)
    - ◇ Fe/Stahl, Cu, Al, Cu/Zn: Messing, ... Muster
  - Anwendungen aufgrund physikalischer Eigenschaften
    - ◇ besonders hohe/niedrige Schmelzpunkte: Ga, Hg/Ta, W, Mo
    - ◇ gute Wärmeleiter: Cu, Al
    - ◇ gute elektrische Leiter: Cu, Ag, Au
    - ◇ Supraleiter: Nb<sub>3</sub>Sn
    - ◇ Magnetmaterialien (bis GMR): Fe, Co, SmCo<sub>5</sub>, Rh/RhCo
    - ◇ Lote, Wasserstoffspeicher, Elektrodenmaterialien
    - gestalterinnernde Legierungen (NiTi-Nol), Thermoelemente
- wichtig wie immer bei Materialien:  
?? **Struktur – elektronische Struktur – Eigenschaft – Anwendung ??**
- **Behandlung im Chemiestudium**
  - ◇ z.T. überhaupt nicht angesprochen
  - ◇ trivial? (nur lückenlose Mischbarkeit betrachtet)
  - ◇ kompliziert ?
  - ◇ manchmal wenige Beispiele recht ausführlich (z.B. Zintl, Cluster)
  - z.B.
    - ◇ in Vorlesungen (Chemie der Metalle)
      - metallische Bindung nur am Rande behandelt (manchmal sogar total vergessen)
    - ◇ Lehrbücher nicht besser
- **↓ Beispiele aus AC-Lehrbüchern**
  - ① **Mortimer** WEB

*Manche Legierungen sind feste Lösungen; Messing ist z.B. eine feste Lösung aus Zink*

in Kupfer. Allerdings sind nicht alle Legierungen feste Lösungen; einige sind heterogene Gemische, andere sind intermetallische Verbindungen.

- ???
- ◇ Intermetallische Verbindung?
- ◇ Intermetallische Phase?
- ◇ Feste Lösung?
- ◇ Legierung?
- Verbdg. ◇ i.A. stöchiometrisch scharf
  - ◇ z.B.  $\text{MgZn}_2$
  - ◇ also bei den meisten interm. Phasen nicht angebracht
- Phase ◇ neutrale thermodynamische Bezeichnung, erlaubt Phasenbreite
  - ◇ z.B.  $\epsilon\text{-AgCd}_3$ : Phasen von 70-82 % Cd
- feste Lsg. ◇ Lückenlose Mischbarkeit

**Fazit:**

- ◇ intermetallische Phase immer richtig
- ◇ da Phase im thermodynamischen Sinn gemeint ist
- ◇ Verbindung nur verwendet, wenn stöchiometrisch scharf

② **Shriver/Atkins** (insgesamt 3/4 Seite)

WEB

- der maximal denkbare Schwachsinn!

... Werden flüssige Mischungen von Metallen abgekühlt, bilden sich oft Phasen definierter Struktur, die keine Beziehung zu den ursprünglichen Metallstrukturen aufweisen und die man als intermetallische Verbindungen bezeichnet ... z.B.  $\beta$ -Messing ( $\text{CuZn}$ ) und Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{MgZn}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{Au}$  und  $\text{Na}_5\text{Zn}_{21}$ ...

zu Zintl-Phasen ...  $\text{NaTl}$  besitzt wie der Diamant gefüllte Bänder und liegt als farbloser nichtmetallischer Feststoff vor. ... in  $\text{LiZn}$  sind die Zn-Bänder nicht vollständig besetzt, so daß die Verbindung farbig und ein metallischer Leiter ist.

③ **Greenwood** (Chemie der Elemente)

- Register: Intermetallische Verbindungen s. Arsenide, Antimonide, Bismutide

④ **Riedel** (Anorganische Chemie)

- 8 Seiten von ca. 900, aber gute Beschreibung

⑤ **Holleman/Wiberg**

- Legierungen allgemein: 1 Seite von fast 2000
- aber: gutes Kapitel zu Zintl-Phasen

⑥ **Binnewies**

- Legierungen, interm\* nicht mal im Register !! (Lehn, J. M. schon)

• **Strukturchemie-Lehrbücher** besser ?

⑦ **Müller** (Anorganische Strukturchemie)

- 10 Seiten von 300

⑧ **Wells** (Structural Inorganic Chemistry)

- 40 Seiten von 1400

• **Gründe** für Vernachlässigung = Motivation für Vorlesung

Phasenbeziehungen

- ◇ neben scharfer Stöchiometrie häufig Phasenbreiten

- Strukturchemie
    - ◇ wegen der hohen CN (10-24) meist recht komplex
    - ◇ Strukturen oft nicht einfach darstellbar/erklärbar
  - metallische Bindung
    - ◇ eher von physikalischen Ansätzen verständlich
    - ◇ keine  $e^-$ -Zählregeln oder Bindungsstriche
    - ◇ breite Bänder, nur für Physiker interessant
    - ◇ (nur) manchmal greifen einfache chemische Konzepte:
      - kovalente  $\mapsto$  z.B. III-V-Verbindungen
      - ionisch+kovalent  $\mapsto$  Zintl-Phasen
  - TROTZDEM bzw. GERADE DESWEGEN = **Motivation/Ziel dieser Vorlesung**
    - metallische Bindung = nichts Unanständiges  
(nicht lokal in Bindungen denken, physikalischer Ansatz)
    - Strukturchemie zwar komplex, aber konzeptionell verständlich
    - Verbindungsbildung  
Legierungen  $\iff$  Intermetallische Verbindungen  
allgemeine und vorsichtige Bezeichnung: Intermetallische Phase  
(im Sinne der Phasenregel)
  - ev. nur Wiederholung + Auffrischung Nutzen für FK-Chemie allgemein
    - metallische Bindung
    - elektronische Strukturen
    - Phasendiagramme (sehr wichtig)
    - Methoden
      - Thermoanalyse (zur Untersuchung der Phasendiagramme)
      - Diffraktometrie (Überstrukturen usw.)
    - Metallstrukturen
    - einzelne Kapitel der Strukturchemie wiederholen:  
z.T. Anschluß an bekannte Verbindungen) (NiAs usw.)
- weiter:
- zu Metallen selber (strukturbestimmende Größen)
  - dann am Ende 1. Stunde  $\mapsto$  Inhaltsübersicht

## 1.2 Metalle, strukturbestimmende Größen

- Trennung Metalle – Nichtmetalle
  - ◇ Bindung: Bandlücke
  - ◇ Beobachtung: T-Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit
- **Strukturbestimmende Größen** atomarer Metalle
  - ❶ **VEC:** Zahl der  $e^-$ /Atom
    - das entscheidende Kriterium bei
      - ◇ kovalenten Verbindungen (8-N-Regel)
      - ◇ Ionenkristallen (Edelgasschale für Ionen)
    - auch bei intermetallischen Phasen oft sehr wichtig
    - Problem: Zahl der Valenzelektronen???
    - Na=1, Mg=2, Al=3 ziemlich klar  
beim Rest stark vom Partner abhängig

- ② **EN:**  $\Sigma$ EN und  $\Delta$ EN der beiden Partner
  - vgl. Ketelaar-Dreieck
- ③ **Radien** (metallische Radien) sehr kompliziertes Problem
  - $r_{\text{Metall}} = f(\text{Valenz})$  hier aus Ab-
  - $r_{\text{Metall}} = f(\text{CN})$  ständen im Element

- **Tabellen**

- EN nach Pauling
- metallische Radien für CN 12 für die angegebenen Valenzen (nach Teatum, Gschneidner, Waber)

	A1		A2										B1/B2					
	Li	Be																
EN	1.0	1.5																
$r_{\text{Metall}}$	156	113																
Valenz	1	2																
	Na	Mg											Al	Si				
EN	0.9	1.2											1.5	1.8				
$r_{\text{Metall}}$	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		
$r_{\text{Metall}}$	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		
$r_{\text{Metall}}$	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		
$r_{\text{Metall}}$	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		

### 1.3 Einteilung: Metalle/Intermetallische Phasen

Das Diagramm zeigt die Einteilung der Metalle in Gruppen A1, A2, B1, B2 und nach Kristallstruktur (b.c.c., h.c.p., f.c.c.) und Bindungsart (eigener Typ, kovalent). Die Metalle sind farblich markiert: A1 (blau), A2 (grün), B1 (lila), B2 (rosa). Die Kristallstruktur ist durch die Farbcodierung der Metalle angedeutet: b.c.c. (rot), h.c.p. (grün), f.c.c. (blau). Die Bindungsart ist durch die Farbcodierung der Metalle angedeutet: eigener Typ (grau), kovalent (gelb).

- **Einteilung der reinen Metalle**

- A- und B-Metalle

**A:** echte Metalle: von links im PSE bis Cu, Ag, Au

**B:** Metalle mit kovalenten Bindungsanteilen, alle mit besonderen Strukturen  
weniger dichte Packungen, niedrigere CN

- weitere Unterteilung

**A1:** elektropositive Metalle, z.T. sehr große Metallradien

**A2:** die meisten Übergangsmetalle (außer Zn, Cd, Hg)

◇ vergleichbare Metallradien, gleiche EN, nur VE-Zahl verschieden

**B1:** Zn-Gruppe, E(III), Sn und Pb

◇ stärker elektronegativer, besondere Metallstrukturen

◇ aber noch keine echten kovalenten Strukturen

**B2:** Si, Ge, (Sn), E(V), E(VI)

◇ Elemente mit kovalenten Bindungen

◇ Übergang zu Nichtmetallen, bereits geringe Bandlücken

VL 1.1

VL 1.2



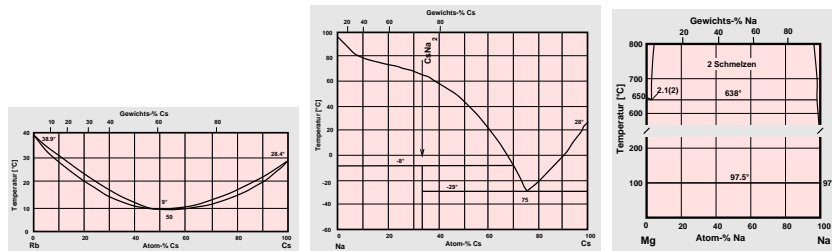
↓ damit generelle Aussagen zur 'Verbindungsbildung'/Gruppierung möglich... ↓

• **Binäre intermetallische Phasen** als Kombinationen der Gruppen

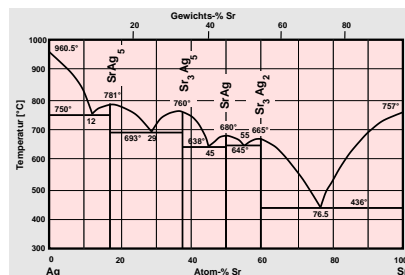
Tab. VL 1.2

PD: SVG

- **A1-A1**
  - ◇ vollständige Löslichkeit bei gleicher VE-Zahl (K-Rb) und kleinem  $\Delta r$  (Cs-Rb)
  - ◇ scharfe Verbindungen bei unterschiedlicher VE-Zahl oder großem  $\Delta r$  (Na-Cs)
  - ◇ keine Verbindungsbildung bei unterschiedlicher VE-Zahl: (Na-Mg)
  - ◇ Li meist mit Phasenbreiten

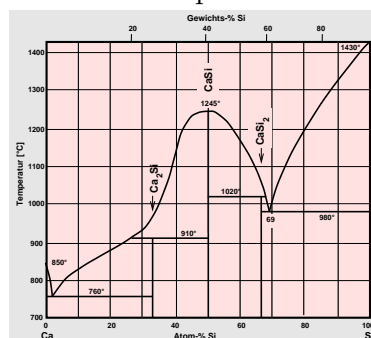


- **A1-A2**
  - ◇ Laves-Phasen, andere stöchiometrisch scharfe Verbindungen (Mg-Cu, Sr-Ag)
  - ◇ besonders bei frühen A2 auch keine Verbindungsbildung



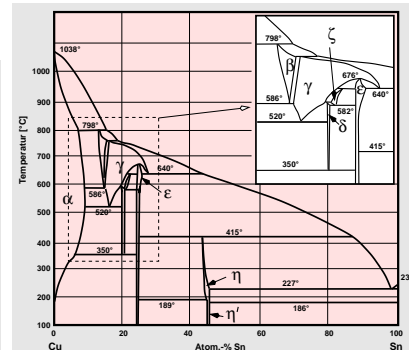
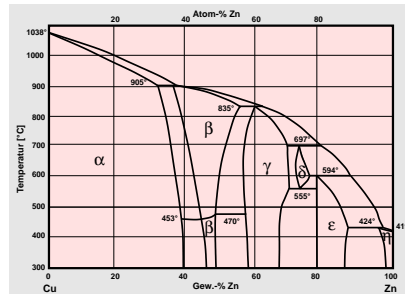
- **A1-B1**
  - ◇ Verbindungen an der Zintl-Grenze,
  - ◇ Laves-Phasen, stöchiometrisch scharf (da  $\Delta r$  meist groß)
  - ◇ viele besondere Strukturen (Ba-Al)
  - ◇ da  $\Delta EN$  groß  $\mapsto$  Clusterverbindungen (Wade-Regeln)
  - ◇ auch einige häufige Strukturtypen
  - ◇ CsCl, NaTl (Übergang zu Zintl-Phasen)

- **A1-B2**
  - ◇ Zintl-Phasen
  - scharf (z.B. Na-Bi, Ca-Si)
  - vielfältige Verbindungen
  - Konzepte zur Erklärung vorhanden



- **A2-A2**
  - ◇ feste Lösungen, große Phasenbreiten (Ag-Pd, Co-Pt),
  - ◇ Überstrukturen (Cu-Au)
  - ◇ (abhängig von Radiendifferenz)
  - ◇ technisch wichtige Legierungen!!!

- **A2-B1** ◇ Hume-Rothery-Phasen (Elektronenverbindungen)
  - ◇ kleinere bis mittlere Phasenbreiten (z.B. Cu-Zn)
  - ◇ bestimmte Phasenfolge als f(VEC)



- **A2-B2** ◇ meist stöchiometrische Verbindungen (Co-As, Fe-As, Ni-As, Co-Si)
  - ◇ oft bildet B2 Komponente dichteste Packung:
    - ◇ mit Übergänge und entsprechend z.T. mit Phasenbreiten
      - NiAs: hcp alle Oktaederlücken besetzt
      - CdI<sub>2</sub>: hcp 1/2 der OL besetzt (z.B. CoTe<sub>2</sub>, NiTe<sub>2</sub>)
      - Ni<sub>2</sub>Ge: oktaedrische und trigonale Lücken besetzt
    - ◇ ohne Übergänge, immer scharf
      - Markasit, Pyrit-Struktur
      - MoS<sub>2</sub>
  - ◇ div. anderer wichtige Strukturtypen (Cr<sub>3</sub>As; Cr<sub>3</sub>Si)
- **B-B** ◇ M aus derselben Gruppe
  - ↳ feste Lösungen (B2-B2) (z.B. Bi-Sb)
  - ↳ keine Verbindungsbildung (B1-B1) (z.B. Al-Ga)
- ◇ M aus unterschiedlichen Gruppen:
  - ↳ wenige scharfe Verbindungen (B1-B2 und B2-B2) (z.B. Bi-In)
  - ↳ keine Verbindungen (B1-B1) z.B. (z.B. Al-Sn)
- ◇ kovalente Bindungsanteile
- ◇ Grimm-Sommerfeld-Verbindungen

	A1	A2	B1	B2
<b>A1</b>	$\Delta r$ klein: vollständige Löslichkeit bei gleicher Valenzelektronenzahl; $\Delta r$ groß: Laves-Phasen u.ä. oder keine Verbindungsbildung	stöchiometrisch scharfe Verbindungen, unterschiedliche Strukturen, Laves-Phasen	stöchiometrisch scharfe Verbindungen, Laves-Phasen, viele besondere Strukturen, CsCl- und NaTl-Typ, Clusterverbindungen, Übergänge zu Zintl-Phasen	Zintl-Phasen
<b>A2</b>		da $\Delta r$ klein: feste Lösungen, große Phasenbreiten, Überstrukturen und Ordnungsvarianten	Hume-Rothery-Phasen (Elektronenverbindungen)	NiAs-Varianten (CdI <sub>2</sub> $\rightarrow$ NiAs $\rightarrow$ Ni <sub>2</sub> Ge (z.T. mit Phasenbreiten)); MoS <sub>2</sub> , Pyrit
<b>B1</b>			Elemente derselben Gruppe: feste Lösungen; Elemente unterschiedlicher Gruppen: meist	
<b>B2</b>				stöchiometrisch scharfe Verbindungen mit stark kovalenten Bindungsanteilen

- Bezug dieses Diagramms zum Ketelaar-Dreieck:

- allgemeine Tendenzen hierbei
- Inhaltsverzeichnis**, Bearbeitung der einzelnen Gruppen VL 1.1
- Kapitel eintragen  $\mapsto$  Inhaltsverzeichnis
- Exkurse (s. Web-Seite)
  - $\diamond$  Metallische Elemente unter hohem Druck (bei Elementen, Kap. 2)
  - $\diamond$  PC-Materialien (bei kovalenten, Kap. 5)
  - $\diamond$  Heusler-Verbindungen, TI (Kap. 4.5. neu?)
  - $\diamond$  Schwerfermionen-Systeme (bei Zintl)
  - $\diamond$  Magnetmaterialien (bei Laves-Phasen, Kap. 7.2.)
  - $\diamond$  Wasserstoffspeicher (bei Laves-Phasen, Kap. 7.2.)
  - $\diamond$  klassische Supraleiter
  - $\diamond$  Quasikristalle
  - $\diamond$  Gestalterinnernde Legierungen (Shape-Memory Alloys)
  - $\diamond$  metallische Glser
  - $\diamond$  Stahl

## 1.4 Literatur

- allgemeine Strukturchemie: VL 1.2, WEB
  - U. Müller: Anorganische Strukturchemie, Springer, B/E-Book
  - A. F. Wells: Structural Inorganic Chemistry, Oxford, Die Strukturchemie-Bibel
  - H. Krebs: Anorganische Kristallchemie, Enke, B
  - R. C. Evans: Einführung in die Kristallchemie, de Gruyter, B das Strukturchemielehrbuch mit den meistens Infos zu IP
  - G. B. Bokii, Introduction to Crystal Chemistry, Moscow Univ. Publishing House, 1954 - altes Strukturchemie-Lehrbuch, - sehr viel zu interm. Phasen (fast 100 Seiten von 400)
- Datenbanken:
  - ICSD-Datenbank, FIZ Karlsruhe (Quelle für kristallographische Daten)
  - Pearson: Handbook of Lattice and Spacing of Metals and Alloys (wichtige Quelle für kristallographische Daten)
  - Pearson-Datenbank
- Spezielles:
  - R. Pöttgen, D. Johrendt: Intermetallics, De Gruyter, 2014
  - W. Steurer, J. Dshemuchadse: Intermetallics, Oxford University Press, 2016
  - Pearson: Structural Chemistry of Metals and Alloys
  - P. I. Kripjakevic: Strukturtypen intermetallischer Phasen, Nauka, Moskau, 1977 (in Russisch)
  - J. H. Westbrook (Ed.): Intermetallic Compounds, Wiley, 1967 (B)
  - J. A. Alonso, N. H. March: Electrons in Metals and Alloys, Academic Press, 1989
  - U. Mizutani: Electron Theory of Metals, Cambridge University Press, 2001
  - S. Kauzlarich (Ed.): Chemistry, Structure, and Bonding of Zintl Phases and Ions, VCH, 1996 (B)
  - H. Schäfer et. al.: Angewandte-Artikel
- WEB-Server (VOLLTEXT!)

