



# Metalle und Legierungen: Beispiel Zinn

Chemische Bindung – Strukturen – Eigenschaften – Anwendungen

Caroline Röhr

AGP-Begleit'vorlesung' (AC-III)

6. November 2024

- ① Einleitung: Intermetallische Phasen
- ② Sn, elementar
- ③ Erinnerung: binäre Phasendiagramme
- ④ Sn + Cu
- ⑤ Sn + Nb
- ⑥ Sn + Cs
- ⑦ Zusammenfassung

## ① Einleitung: Intermetallische Phasen

② Sn, elementar

③ Erinnerung: binäre Phasendiagramme

④ Sn + Cu

⑤ Sn + Nb

⑥ Sn + Cs

⑦ Zusammenfassung

## Eigenschaften

- ▶ gute elektrische und Wärmeleiter
- ▶ vielfältige (einstellbare) mechanische Eigenschaften (Gefüge!)
- ▶ ungewöhnliche mechanische Eigenschaften ('Gestalterinnernde Legierungen')
- ▶ (ferro)magnetisch
- ▶ Supraleiter
- ▶ heterogen-katalytische Eigenschaften
- ▶ auch nichtkristallin  $\rightarrow$  metallische Gläser, Quasikristalle

## Anwendung

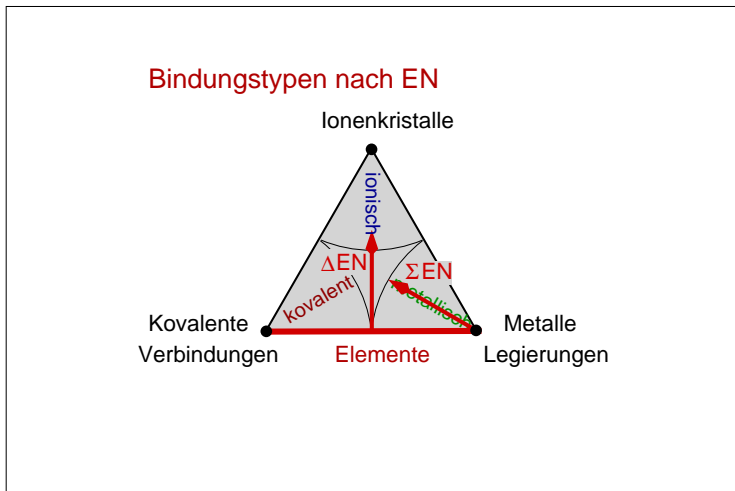
- ▶ mit weitem Abstand wichtigste mechanische Werkstoffe (Maschinen/Anlagenbau)
- ▶ Baustoffe
- ▶ Werkstoffe der Elektrotechnik und Elektronik
- ▶ Magnetwerkstoffe (inkl. Supraleitende Magnete)
- ▶ Heterogenkatalysatoren
- ▶ Elektrodenmaterialien ...

?? Struktur – Eigenschaft ??

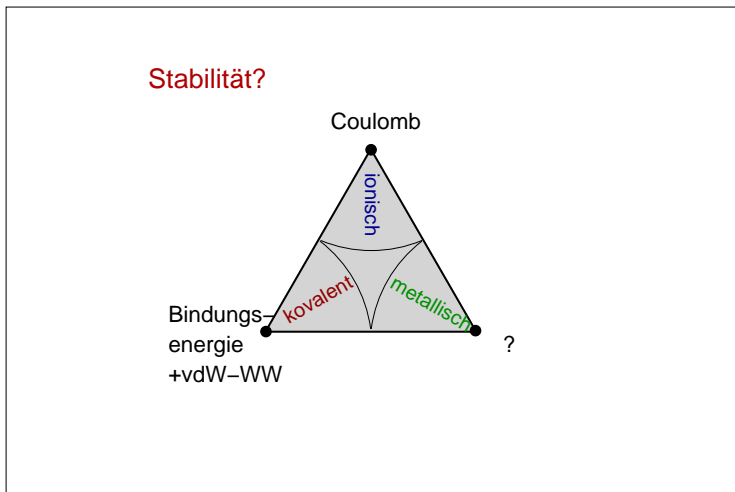
?? Elemente/Elementverhältnisse – Struktur ??

?? Elemente – Elementverhältnisse/chemische Zusammensetzung ??

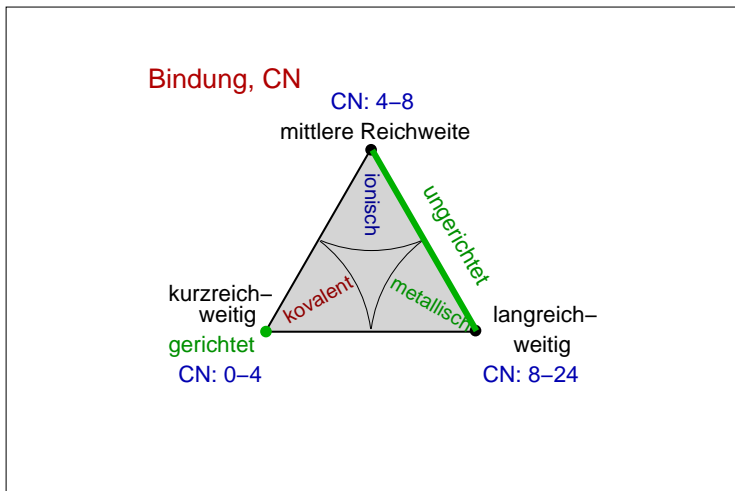
?? Stabilität ?? chemische Bindung ??



<sup>1</sup>: Anton Eduard van Arkel (1983-1976); <sup>2</sup>: Jan Arnold Albert Ketelaar (1908-2001)

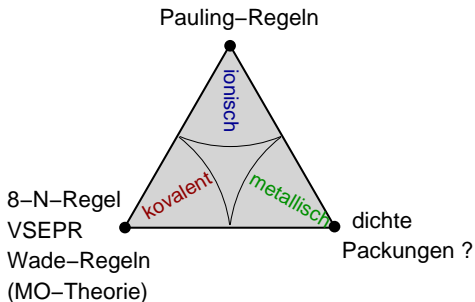


<sup>1</sup>: Anton Eduard van Arkel (1983-1976); <sup>2</sup>: Jan Arnold Albert Ketelaar (1908-2001)



<sup>1</sup>: Anton Eduard van Arkel (1983-1976); <sup>2</sup>: Jan Arnold Albert Ketelaar (1908-2001)

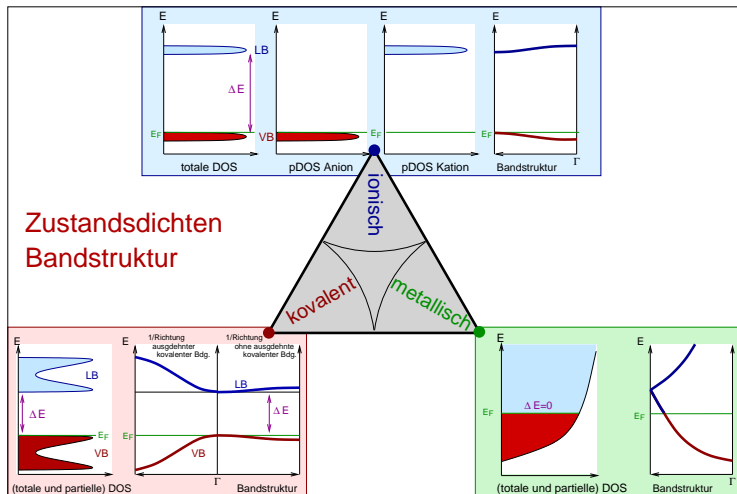
## einfache Struktur-Konzepte



<sup>1</sup>: Anton Eduard van Arkel (1983-1976); <sup>2</sup>: Jan Arnold Albert Ketelaar (1908-2001)



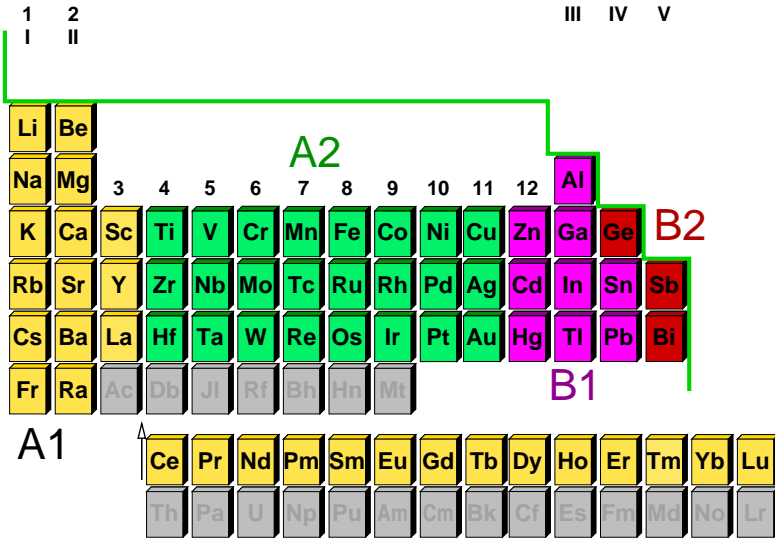
# VAN ARKEL<sup>1</sup>-KETELAAR<sup>2</sup>-Dreieck der Bindungstypen



<sup>1</sup>: Anton Eduard van Arkel (1983-1976); <sup>2</sup>: Jan Arnold Albert Ketelaar (1908-2001)

1 I	2 II											III	IV	V	VI	VII	VIII 18
H											13	14	15	16	17	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Db	Jl	Rf	Bh	Hn	Mt									
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

1	2											III	IV	V	
I	II														
Li	Be														
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	
Fr	Ra	Ac	Db	Jl	Rf	Bh	Hn	Mt							
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr



## A1: Alkali- und Erdalkali-Metalle, Lanthanoide

- ▶ elektropositiv ( $\chi$  klein)
- ▶ sehr große Metallradien ( $r_{\text{Metall}}$ )

## A2: Übergangsmetalle (ohne Zn, Cd, Hg)

- ▶ sehr ähnliche Metallradien
- ▶ vergleichbare Elektronegativitäten
- ▶ unterschiedliche Zahl von Valenzelektronen (v.e.)

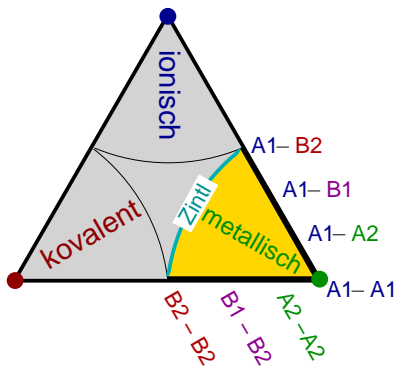
## B1: Zn-Gruppe, Triele, Sn und Pb

- ▶ stärker elektronegativ
- ▶ kristallisieren in besonderen Metall-Strukturen, die nicht mit kovalenten Konzepten erklärt werden können

## B2: Si, Ge, Elemente der V. und VI. Hauptgruppe

- ▶ Kristallchemie mit der  $8 - N$ -Regel erklärbar (GRIMM-SOMMERFELD-Verbindungen)
- ▶ Übergang zu den Nichtmetallen
- ▶ geringe Bandlücken oder zumindestens  $\text{DOS}_{E_F} = 0$

## Legierungen



1	2											III	IV	V	
I	II														
Li	Be														
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	B2	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	
Fr	Ra	Ac	Db	Jl	Rf	Bh	Hn	Mt	B1						
A1															
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

# Strukturbestimmende Größen in intermetallischen Phasen

- ▶ Elektronenzahlen  $\mapsto$  v.e.c. (Valenzelektronenkonzentration)
- ▶ Ladungsübertrag  $\mapsto \Delta(\chi_{M'} - \chi_{M''})$
- ▶ Radienverhältnisse

VE-Zahl	1	2	3b	5b	1b	3	4
	Na	Mg				Al	Si
$\chi^1$	1.01					1.47	1.74
$r_{\text{Kation}}^2$	139					-	-
$r_{\text{Metall}}^3$	190					143.2	131.9
	K	Ca		V	Cu	Ga	Ge
$\chi^2$	0.91	1.04			1.9	1.82	2.02
$r_{\text{Kation}}^2$	164	134			-	-	-
$r_{\text{Metall}}^3$	234	197			128	141.1	136.9
	Rb	Sr		Nb	Ag	In	Sn
$\chi^2$	0.89	0.99		1.60		1.49	1.72
$r_{\text{Kation}}^2$	172	144		-		-	-
$r_{\text{Metall}}^3$	248	215		147		166.3	162.3
	Cs	Ba	La	Ta	Au	Tl	Pb
$\chi^2$	0.86	0.97	1.08			1.44	1.55
$r_{\text{Kation}}^2$	188	161	136			-	-
$r_{\text{Metall}}^3$	267	224	187			171.6	175.0

<sup>1</sup>: Allred-Rochow; <sup>2</sup>: Shannon für CN = 12; <sup>3</sup>: Gschneidner/Waber für CN = 12



① Einleitung: Intermetallische Phasen

② Sn, elementar

③ Erinnerung: binäre Phasendiagramme

④ Sn + Cu

⑤ Sn + Nb

⑥ Sn + Cs

⑦ Zusammenfassung

## ▶ atomare Eigenschaften

- ▶ Elektronenkonfiguration:  $5s^2 4d^{10} 5p^2$  (4 Valenzelektronen)
- ▶  $r_{\text{Metall}} = 162.3 \text{ pm}$
- ▶  $\chi = 1.72$
- ▶  $\lambda = 9.09 \cdot 10^4 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

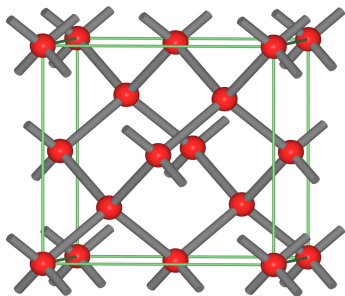
## ▶ physikalische Eigenschaften des Elements

- ▶  $M_p = 231.91 \text{ } ^\circ\text{C}$
- ▶ dimorph:  $\alpha\text{-Sn} \xrightleftharpoons[< 13.2^\circ\text{C}]{> 13.2^\circ\text{C}} \beta\text{-Sn}$ ;  $+2.09 \text{ kJ/mol}$



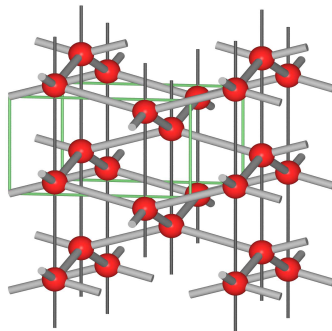
metallisches  $\beta$ -Zinn

# $\alpha$ - und $\beta$ -Zinn: Kristallstrukturen und Eigenschaften



graues Sn ( $< 13.2\text{ }^\circ\text{C}$ )

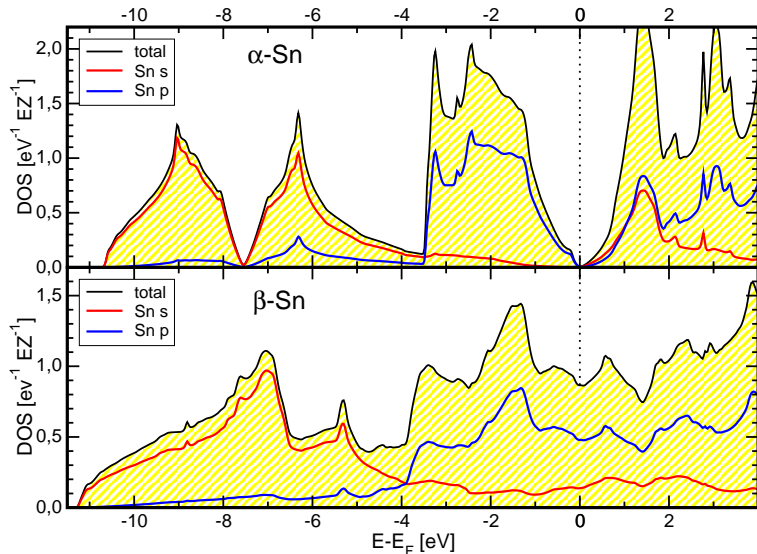
- ▶  $\rho = 5.769\text{ gcm}^{-3}$
- ▶ spröde
- ▶ Diamantstruktur (A4)
- ▶  $\text{CN} = 4$  ( $d_{\text{Sn-Sn}} = 281\text{ pm}$ )
- ▶ Struktur/VRML



metallisches/weißes Sn ( $> 13.2\text{ }^\circ\text{C}$ )

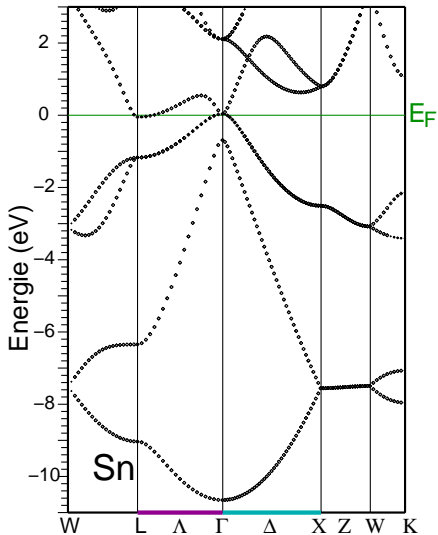
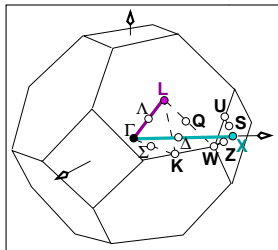
- ▶  $\rho = 7.285\text{ gcm}^{-3}$
- ▶ eigener Strukturtyp
- ▶  $\text{CN}_{\text{Sn}} = 4 + 2$   
( $d_{\text{Sn-Sn}} = 301.6$  (4 $\times$ ) +  $317.5$  (2 $\times$ ) pm)
- ▶ Struktur/VRML

# Zustandsdichten von $\alpha$ - und $\beta$ -Zinn



FP-LAPW, Wien2k, 1000  $k$ -Punkte, PBE-GGA

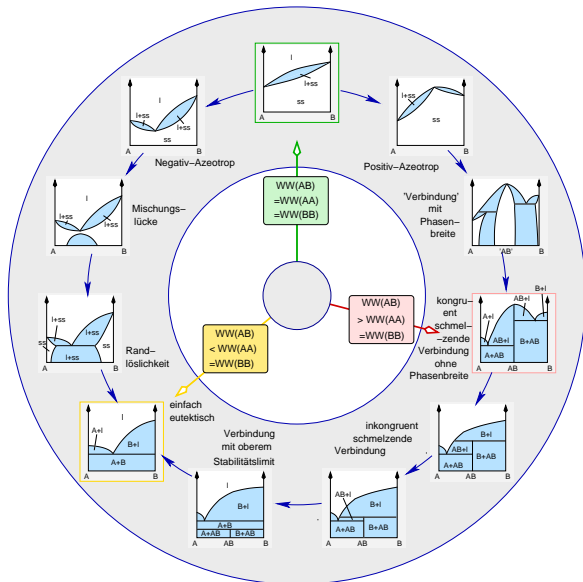
# $\alpha$ -Sn: Bandstruktur



FP-LAPW, Wien2k, 1000  $k$ -Punkte, PBE-GGA

- ① Einleitung: Intermetallische Phasen
- ② Sn, elementar
- ③ Erinnerung: binäre Phasendiagramme
- ④ Sn + Cu
- ⑤ Sn + Nb
- ⑥ Sn + Cs
- ⑦ Zusammenfassung

# Erinnerung: binäre Phasendiagramme



- ① Einleitung: Intermetallische Phasen
- ② Sn, elementar
- ③ Erinnerung: binäre Phasendiagramme
- ④ Sn + Cu
- ⑤ Sn + Nb
- ⑥ Sn + Cs
- ⑦ Zusammenfassung





+



## Kupfer: atomare und physikalische Eigenschaften

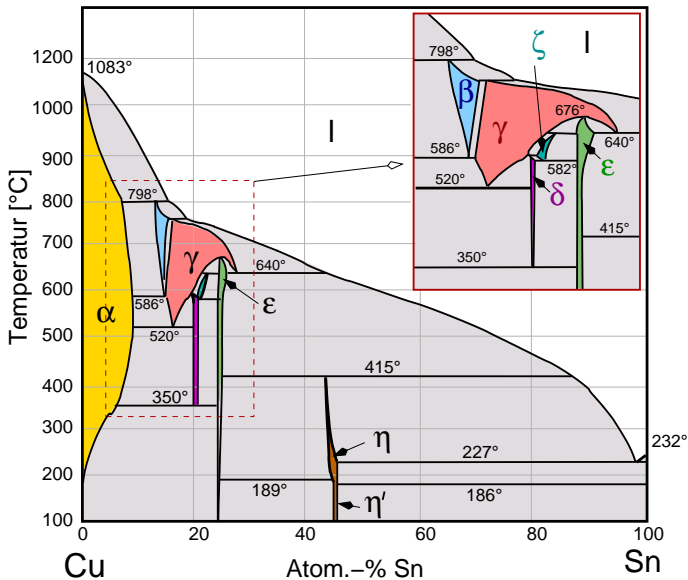
### ▶ atomare Eigenschaften

- ▶ Elektronenkonfiguration:  $4s^1 3d^{10} 4p^0$  (1 Valenzelektron)
- ▶  $r_{\text{Metall}} = 127.8 \text{ pm}$
- ▶  $\chi = 1.75$
- ▶  $\lambda = 5.9559 \cdot 10^5 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

### ▶ physikalische Eigenschaften des Elements

- ▶  $M_p = 1083.4 \text{ } ^\circ\text{C}$
- ▶ f.c.c.-Struktur

# Cu + Sn (Bronze): Phasendiagramm



## HUME-ROTHERY-Regeln (1928)



William Hume-Rothery

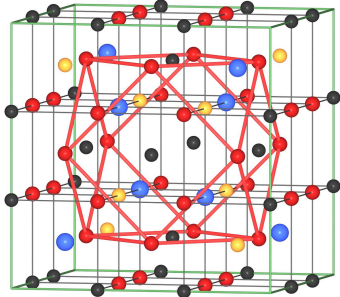
1899 – 1968

(University of Oxford)

- ▶ Unterschiede der Metallradien  $< 15\%$
- ▶ Elektronegativitätsdifferenz klein
- ▶ gleiche Valenzelektronenzahl  $\mapsto$  feste Lösungen
- ▶ unterschiedliche Valenzelektronenzahl  $\mapsto$  Phasenfolge abhängig von der Valenzelektronenkonzentration (v.e.c.)
  - ▶  $\alpha$  (f.c.c.) bei niedriger v.e.c.
  - ▶  $\beta$  und  $\beta'$  (b.c.c.) für v.e.c. =  $\frac{21}{14} = 1.5$   
 $\text{Cu}_5\text{Sn}: \frac{5 \times 1 + 1 \times 4}{6} = \frac{9}{6} = 1.5$
  - ▶  $\gamma$  (komplexe b.c.c.-Überstruktur) für v.e.c. =  $\frac{21}{13} = 1.615$   
 $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8: \frac{31 \times 1 + 8 \times 4}{39} = \frac{63}{39} = \frac{21}{13}$
  - ▶ ...  $\delta$  ...  $\zeta$  ...
  - ▶  $\epsilon$  (h.c.p.) für v.e.c. =  $\frac{21}{12} = 1.75$   
 $\text{Cu}_3\text{Sn}: \frac{3 \times 1 + 1 \times 4}{4} = \frac{21}{12}$
  - ▶  $\eta$
- ▶ 1936 durch MOTT und JONES mittels NFE-Ansatz (Berührung der Fermikugel mit dem BRILLOUIN-Zonen-Rand) 'erklärt'

# Struktur von $\gamma$ -Messing

3x3x3 b.c.c. - (0,0,0) - (1/2,1/2,1/2)



$Im\bar{3}m$

Kuboktaeder: Zn 24(g)

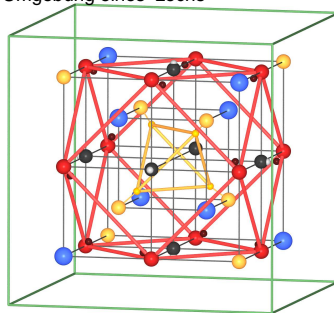
Oktaeder: Cu 12(e)

Tetraeder: Zn 8(c)

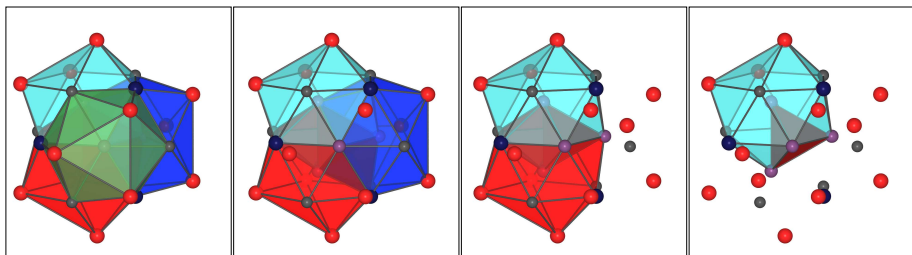
Tetraeder: Cu 8(c)

Würfel

Umgebung eines 'Lochs'

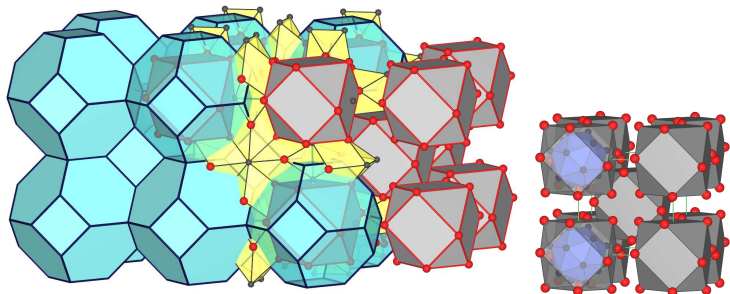


$I\bar{4}3m$

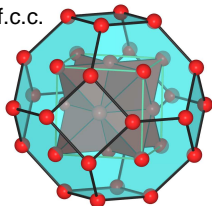


- ▶ Schalen<sup>1</sup> um 'Loch': iT (4, violett) - oT (4, blau) - O (6, schwarz) - CO (12, rot)  
↳ 26 Atome
- ▶ iT = gemeinsames Tetraeder von vier einander durchdringenden Ikosaedern
- ▶ rote Zn-Atome bilden äußeres Kuboktaeder (CO)
- ▶ Packung der Kuboktaeder  $\downarrow$  (ähnlich bei f.c.c., b.c.c. und  $\alpha$ -Mn-Struktur)

# Struktur von $\gamma$ -Messing

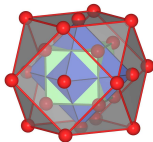


f.c.c.



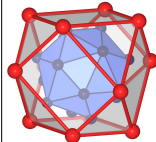
O+C+TO

b.c.c.



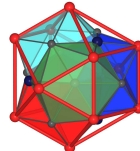
c+C+O+CO  
27 Atome/TO

$\alpha$ -Mangan



c+TT+T+CO  
29 Atome/TO

$\gamma$ -Messing

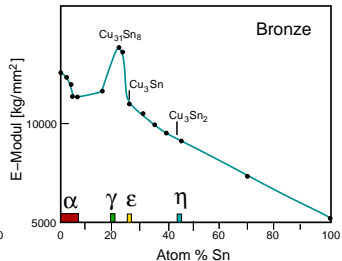
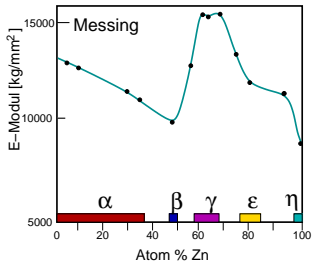


iT+oT+O+CO  
26 Atome/TO

# Eigenschaften und Verwendung von Bronze



- ▶ ca. 7 % Sn: für zähfeste Maschinenteile  
←
- ▶ 20-25 % Sn: Glockenbronze  
(für Guß geeignet)



- ① Einleitung: Intermetallische Phasen
- ② Sn, elementar
- ③ Erinnerung: binäre Phasendiagramme
- ④ Sn + Cu
- ⑤ Sn + Nb
- ⑥ Sn + Cs
- ⑦ Zusammenfassung





+

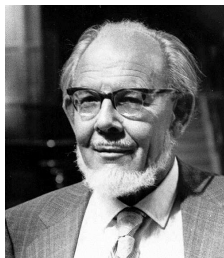


► **Nb: atomare und physikalische Eigenschaften** des Elements

- Elektronenkonfiguration:  $5s^2 4d^2 5p^1$  (5 Valenzelektronen?)
- $r_{\text{Metall}} = 147 \text{ pm}$
- $\chi = 1.60$
- b.c.c.-Struktur
- $M_p = 2468 \text{ }^\circ\text{C}$
- $\lambda = 8.0 \cdot 10^4 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

► **Verbindungen:** stöchiometrische Phasen, jeweils mit eigenen Strukturtypen

- $\text{Nb}_3\text{Sn}$  ( $\text{Cr}_3\text{Si}$ -Typ)
- $\text{Nb}_6\text{Sn}_5$  ( $\text{Tl}_6\text{Sn}_5$ )
- $\text{NbSn}_2$  ( $\text{Mg}_2\text{Cu}$ -Typ)

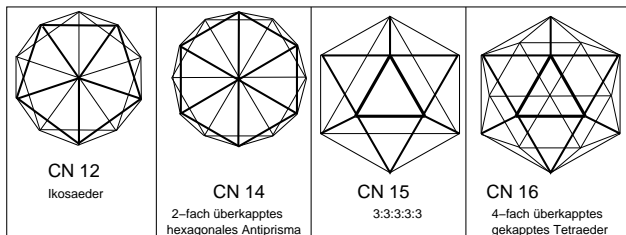


Frederick Charles Frank\*  
(1911 – 1998)

J. S. Kasper\*

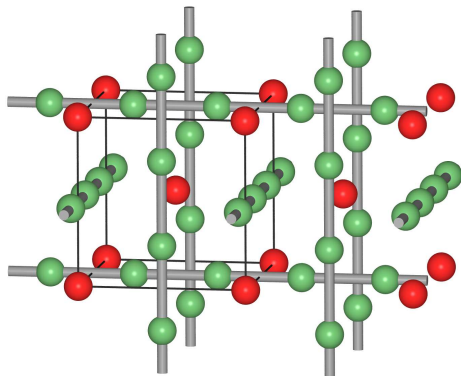
## FRANK-KASPER-Strukturen

- ▶ Unterschiede der Metallradien  $>15\%$
- ▶ dichteste Packungen ungleich großer Kugeln
- ▶ Idee: Vermeidung der großen Oktaederlücken  $\mapsto$  Tetraederpackungen
- ▶ Koordinationspolyeder ausschließlich mit Dreiecksflächen  $\mapsto$  **FRANK-KASPER-Polyeder**

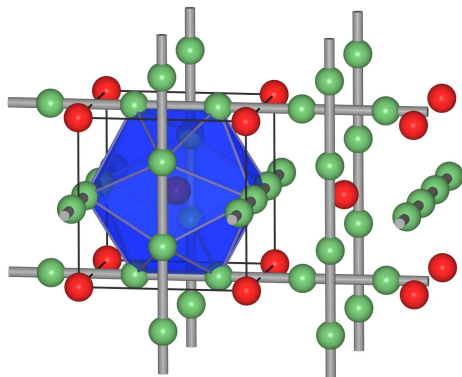


\*F. C. Frank, J. S. Kasper, Acta Crystallogr. 11, 184 (1958). ibid. 12, 483 (1959)

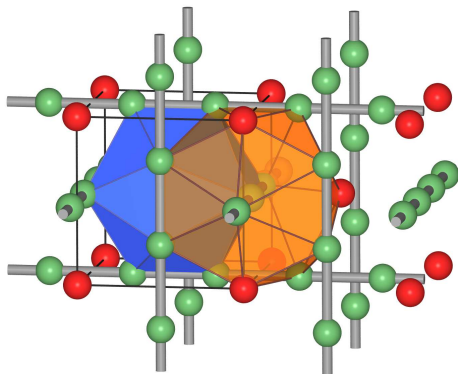
- ▶ Cr<sub>3</sub>Si-Typ, kubisch, Raumgruppe  $Pm\bar{3}n$
- ▶  $d_{\text{Nb-Nb}} = 264.3 \text{ pm}$  ( $2\times$ )  
↳ Nb-Ketten mit starker  $d$ - $d$ -Wechselwirkung
- ▶ einander durchdringende FK-Polyeder
  - ▶  $\text{CN}_{\text{Sn}} = 12$  (Ikosaeder, FK-12)
  - ▶  $\text{CN}_{\text{Nb}} = 14$  (doppelt überkapptes hexagonales Antiprisma, FK-14)
- ▶ VRMLs der Strukturen:
  - ▶ ohne Polyeder
  - ▶ mit Ikosaeder
  - ▶ beide Polyeder



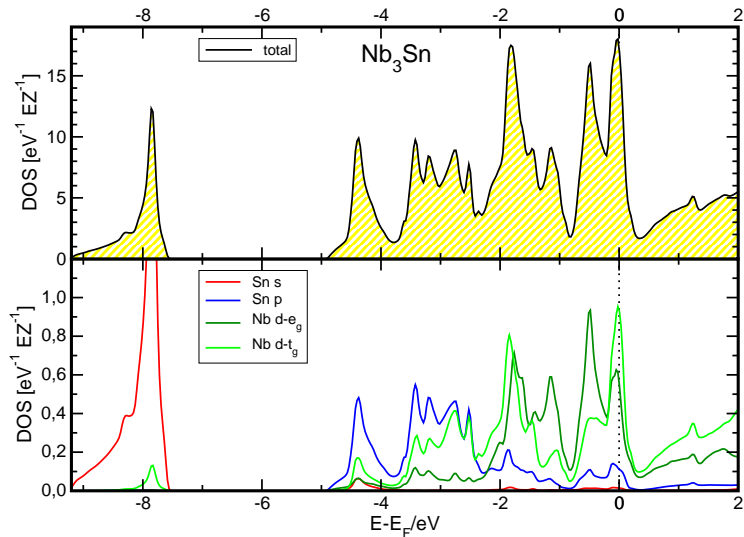
- ▶ Cr<sub>3</sub>Si-Typ, kubisch, Raumgruppe  $Pm\bar{3}n$
- ▶  $d_{\text{Nb-Nb}} = 264.3 \text{ pm}$  ( $2\times$ )  
↳ Nb-Ketten mit starker  $d$ - $d$ -Wechselwirkung
- ▶ einander durchdringende FK-Polyeder
  - ▶  $\text{CN}_{\text{Sn}} = 12$  (Ikosaeder, FK-12)
  - ▶  $\text{CN}_{\text{Nb}} = 14$  (doppelt überkapptes hexagonales Antiprisma, FK-14)
- ▶ VRMLs der Strukturen:
  - ▶ ohne Polyeder
  - ▶ mit Ikosaeder
  - ▶ beide Polyeder



- ▶ Cr<sub>3</sub>Si-Typ, kubisch, Raumgruppe  $Pm\bar{3}n$
- ▶  $d_{\text{Nb-Nb}} = 264.3 \text{ pm}$  ( $2\times$ )  
↳ Nb-Ketten mit starker  $d$ - $d$ -Wechselwirkung
- ▶ einander durchdringende FK-Polyeder
  - ▶  $\text{CN}_{\text{Sn}} = 12$  (Ikosaeder, FK-12)
  - ▶  $\text{CN}_{\text{Nb}} = 14$  (doppelt überkapptes hexagonales Antiprisma, FK-14)
- ▶ VRMLs der Strukturen:
  - ▶ ohne Polyeder
  - ▶ mit Ikosaeder
  - ▶ beide Polyeder



# Nb<sub>3</sub>Sn: Elektronische Struktur (Zustandsdichten)

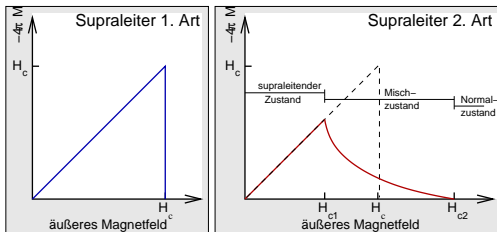


FP-LAPW-Rechnung, 1000  $k$ -Punkte, PBE-GGA

# Nb<sub>3</sub>Sn: Supraleitende Eigenschaften und Bandstruktur

▶ Sprungtemperatur:  $T_c = 18.3$  K

▶ Supraleiter 2. Art

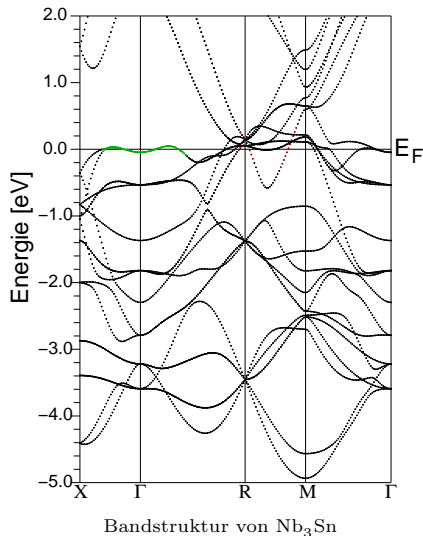


▶ kritische Magnetfeldstärke:  $H_c=30$  T

▶ '2-Band-Modell'

↳ direkt bei  $E_F$ :

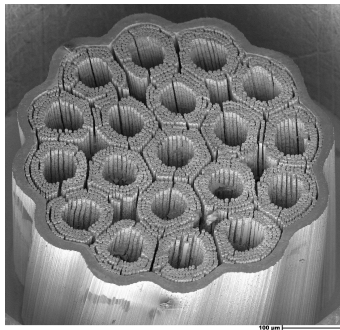
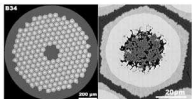
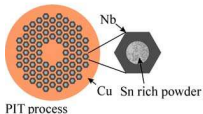
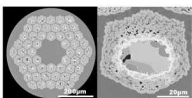
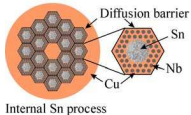
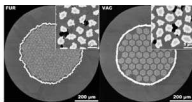
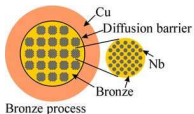
- ▶ steile (metallische) und
- ▶ flache (kovalente) Bänder



FP-LAPW-Rechnung, 1000  $k$ -Punkte, PBE-GGA

# Nb<sub>3</sub>Sn: Herstellung und Verwendung

- ▶ Problem: sehr spröde
- ▶ Fertigung von Spulen (z.B. für NMR-Magnete)
  - ▶ 'bronze process' (Nb-Drähte in Bronze)
  - ▶ 'internal tin' Prozess (Cu mit Nb aussen, Sn innen)
  - ▶ 'powder-in-tube' (PIT) Prozeß (Nb-Rohre, mit Sn gefüllt)
  - ▶ Reaktion zu Nb<sub>3</sub>Sn erst nach Formgebung (Diffusion bei ca. 700 °C)
- ▶ [fs.magnet.fsu.edu](http://fs.magnet.fsu.edu) (ASC,Image Gallery) ↓



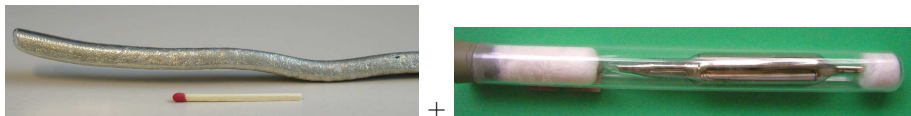
Herstellungverfahren für Nb<sub>3</sub>Sn-Drähte/Spulen

SEM-Bild der Nb<sub>3</sub>Sn-'Drähte' nach Wegätzen des Kupfers





- ① Einleitung: Intermetallische Phasen
- ② Sn, elementar
- ③ Erinnerung: binäre Phasendiagramme
- ④ Sn + Cu
- ⑤ Sn + Nb
- ⑥ Sn + Cs
- ⑦ Zusammenfassung



## Caesium: atomare und physikalische Eigenschaften des Elements

### ▶ atomare Eigenschaften

- ▶ Elektronenkonfiguration:  $6s^1$  (1 Valenzelektron)
- ▶  $r_{\text{Metall}} = 267 \text{ pm}$
- ▶  $r_{\text{Cs}^+} = 188 \text{ pm}$
- ▶  $\chi = 0.86$
- ▶  $\lambda = 5.0 \cdot 10^4 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

### ▶ physikalische Eigenschaften des Elements

- ▶  $M_p = 28 \text{ } ^\circ\text{C}$
- ▶ b.c.c.-Struktur
- ▶ extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich

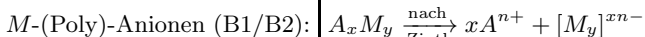


Eduard Zintl

1898 – 1941

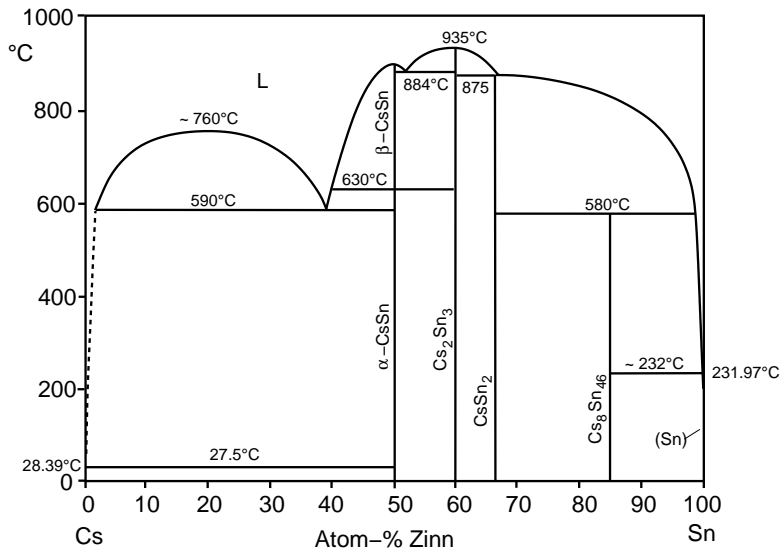
(FR: 1928 – 1933)

- ▶ 'ionische' Zerlegung in  $A^{n+}$ -Kationen (A1) und



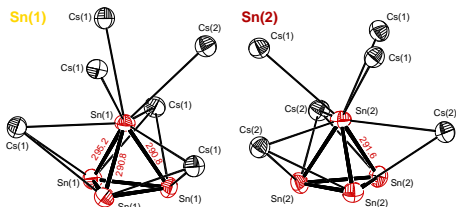
- ▶ kovalente Bindung im  $M\text{-(Poly)-Anion } [M_y]^{xn-}$ 
  - ▶ isostrukturell zu isoelektronischen Elementen (ZINTL)
  - ▶ Bindigkeit folgt der 8 – N-Regel (ZINTL-KLEMM-BUSMANN)
  - ▶ WADE-Regeln für elektronenarme Anionen
- ▶ physikalische Eigenschaften
  - ▶ 'Strich'-Verbindungen (keine Phasenbreiten)
  - ▶ relativ hohe Schmelzpunkte
  - ▶ Halbleiter (schmale Bandlücke)
- ▶ elektronische Strukturen
  - ▶ keine  $A$ -pDOS unterhalb  $E_F$  ( $A$ -Kationen!)
  - ▶ Valenzband mit  $M$ - $p$ -Charakter
  - ▶ Leitungsband mit  $M$ - $4p$ - und/oder  $A$ - $s/d$ -Charakter
  - ▶  $M$ - $s/p$ -Mischung vom chemischen Charakter von  $M$  und von Dimensionalität des Polyanions abhängig
  - ▶ bindungskritische Punkte auf  $M$  –  $M$ -Bindungen

# Phasendiagramm des Systems Cs – Sn



- ▶  $\beta$  = Hochtemperaturform
- ▶ Synthese aus den Elementen
- ▶ Abschrecken der Schmelze von 700 °C
- ▶ ionische Zerlegung:  

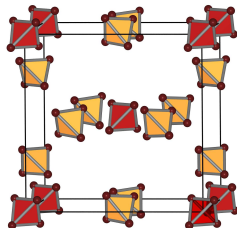
$$4\text{CsSn} \xrightarrow[\text{Zintl}]{\text{nach}} 4\text{Cs}^+ + \text{Sn}_4^{4-}$$
- ▶  $\text{Sn}_4^{4-}$  isoelektronisch zu  $\text{P}_4 \Rightarrow$



Ortep-Darstellung der beiden Anionensorten

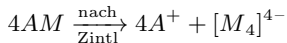
Strukturtyp		KGe
Kristallsystem		kubisch
Raumgruppe		$P\bar{4}3n$ , Nr. 218
Gitterkonstante [pm] $a$		1444.74
$Z$		32
$R$ -Werte	$R1$	0.0395
	$wR2$	0.0709
$d_{\text{Sn-Sn}}$ [pm]		291 - 295

Kristallographische Daten



Elementarzelle

# Tetrelide $A^I M^{IV}$ ( $VE/M=5$ )

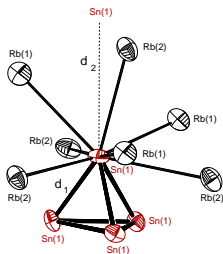


	Si	Ge	Sn	Pb
Na				
K				
Rb				
Cs				

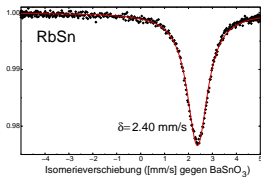
Anionen-  
packung

- NaSi-Typ f.c.c.
- KGe-Typ  $Cr_3Si$
- NaPb-Typ b.c.c.

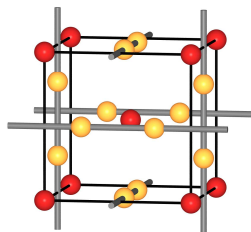
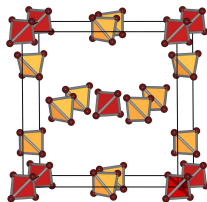
AM-Strukturtypen



$Sn_4^{4-}$ -Anion in RbSn

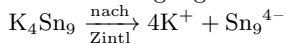


$^{119}Sn$ -Mössbauer-Spektrum

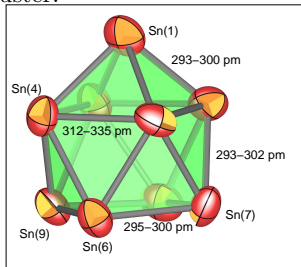


Anionen-Packung im KGe-Typ

- ▶ ionische Zerlegung:



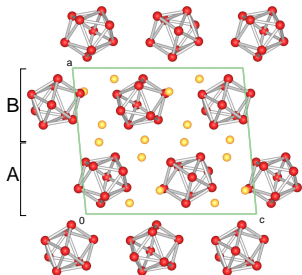
- ▶ Cluster:



- ▶  $e^-$ -Bilanz für den Cluster:

$$\underbrace{9 \times 4}_{\text{Sn}} + \underbrace{4}_{\text{Ldg.}} - \underbrace{18}_{\text{s/l.p.}} = 22$$

- ▶ 11  $e^-$ -Paare =  $N + 2$  (*nido*-Form)

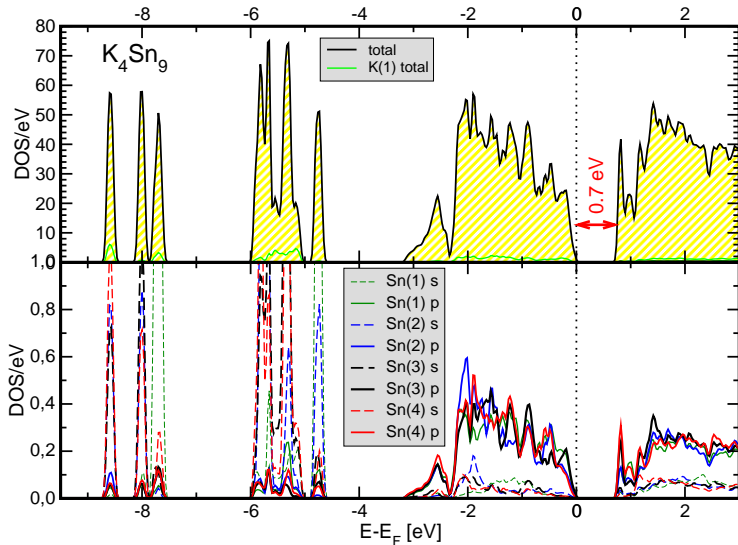


Elementarzelle der Struktur von  $K_4Sn_9$

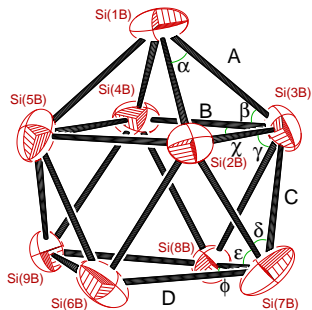
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$ , Nr. 14	
Gitterkonstanten	$a$	1423.8(2)
[pm, °]	$b$	835.5(1)
	$c$	1648.7(3)
	$\beta$	95.261(3)
$Z$	4	
$R$ -Wert	$R1$	0.027

Kristallographische Daten

# $K_4Sn_9$ : Totale und partielle Sn Zustandsdichte

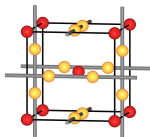






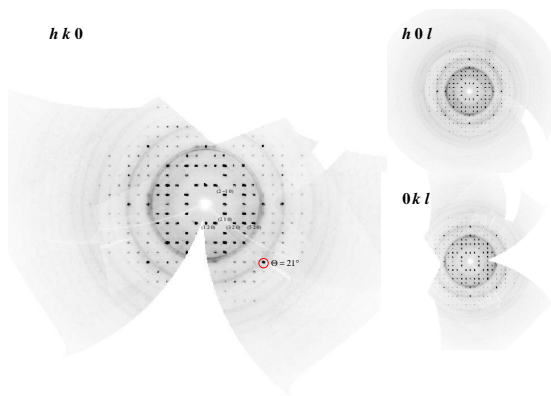
$N$	Cluster	Gesamtzahl an		Exo- $e^-$ - Paare	Gerüst- $e^-$ -Paare	WADE- Cluster
		Elektronen	$e^-$ -Paaren			
9	$[\text{Sn}_9]^{4-}$	$(4 \times 9) + 4 = 40$	20	9	$11 = N + 2$	<i>nido</i>
9	$[\text{Bi}_9]^{5+}$	$(5 \times 9) - 5 = 40$	20	9	$11 = N + 2$	<i>nido</i>
9	$[\text{Sn}_9]^{2-}$	$(4 \times 9) + 2 = 38$	19	9	$10 = N + 1$	<i>closo</i>
8	$[\text{Bi}_8]^{2+}$	$(5 \times 8) - 2 = 38$	19	8	$11 = N + 3$	<i>arachno</i>

- ▶ plastisch-kristalline Phase
- ▶ keine Hochwinkelreflexe mehr
- ▶  $a = 1655$  pm, kubisch, hohe Laueklasse ( $R_{\text{int}} = 5.78$  %)
- ▶ Cr<sub>3</sub>Si-Anordnung komplett fehlgeordneter Sn<sub>9</sub>-Cluster:



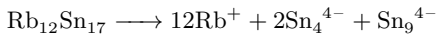
Schwerpunkte der trudelnden Cluster

- ▶ keine Atome lokalisierbar
- ▶ für Rb<sub>4</sub>Sn<sub>9</sub>: pseudo-kubische, stark fehlgeordnete Struktur berichtet <sup>2</sup>

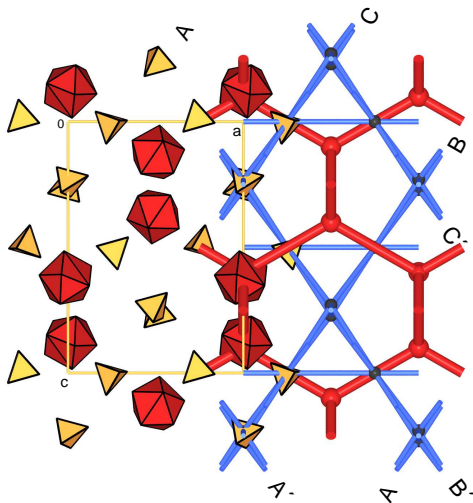


Rekonstruierte Äquatoren der Beugungsbilder von Cs<sub>4</sub>Sn<sub>9</sub>

<sup>1</sup>B. Lehmann, C.R., Z. Kristallogr. **39**, 100 (2019); <sup>2</sup>M. Baitinger, Dissertation TU Darmstadt (2000).

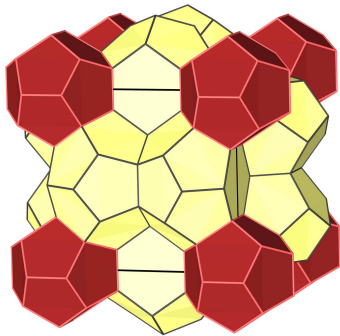


Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> , Nr. 19	
Z	4	
Gitterkonstanten	a	1504.1
[pm]	b	1539.3
	c	2147.8
R-Wert	R1	0.0813

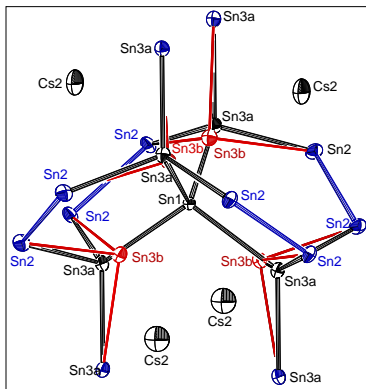


# $A_8\text{Sn}_{44}\square_2$ ( $A=\text{Rb}, \text{Cs}$ ) ( $VE/M=4,18$ )

ionische Zerlegung:  $\text{Rb}_8\text{Sn}_{44}\square_2 \xrightarrow[\text{Zintl}]{\text{nach}} 8\text{Rb}^+ + 36\text{Sn}^0 + 8\text{Sn}^-$



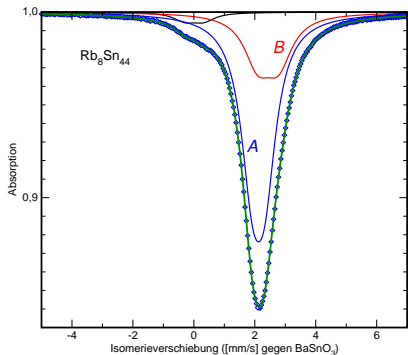
Clathrat-I-Struktur



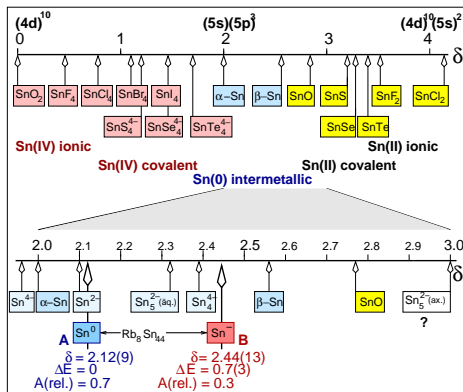
Ausschnitt aus der Kristallstruktur

J. Gallmeier, H. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch.* **24b**, 665-667 (1969); J.-T. Zhao, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **33** 5721 (1994); G. Frisch, C. Hoch, C.R., P. Zönnchen, K.-D. Becker, D. Niemeier, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629**, 1661 (2003); + ...

# Rb<sub>8</sub>Sn<sub>44</sub>: <sup>119</sup>Sn-Mößbauer-Spektrum



Mößbauer-Spektrum von Rb<sub>8</sub>Sn<sub>44</sub>



Skala der <sup>119m</sup>Sn-Isomerieverschiebungen

① Einleitung: Intermetallische Phasen

② Sn, elementar

③ Erinnerung: binäre Phasendiagramme

④ Sn + Cu

⑤ Sn + Nb

⑥ Sn + Cs

⑦ Zusammenfassung

## ▶ Allgemeines zu Metallen/Legierungen

- ▶ praktisch und technisch wichtige Verbindungsklasse
- ▶ Klassifizierung der Metalle (A1, A2, B1, B2), erlaubt auch grobe Gruppierung der Legierungstypen
- ▶ mit/ohne Phasenbreiten (Verbindungen?, Phasen?)
- ▶ keine einfachen Konzepte zur Erklärung von Strukturen
- ▶ Verständnis der chemischen Bindung schwierig
- ▶ geometrische  $\leftrightarrow$  elektronische Struktur  $\leftrightarrow$  physikalische Eigenschaften  
 $\mapsto$  Erklärungen mit aktueller FK-Theorie möglich

## ▶ Beispiel: Zinn und seine Legierungen

- ▶ Sn + viele B1/B2-Elemente  $\mapsto$  meist keine Verbindungsbildung
- ▶ Sn + A2 (Cu): HUME-ROTHERY-Phasen/Elektronenverbindungen (Bronze)
- ▶ Sn + A2 (Nb): FRANK-KASPER-Phasen, Nb<sub>3</sub>Sn (Cr<sub>3</sub>Si-Typ) als Supraleiter
- ▶ Sn + A1 (Cs): ZINTL-Phasen: einfache Erklärung von Zusammensetzung und Struktur, Halbleiter
  - Erdalkali/Lanthanoid-Stannide  $\mapsto$  häufig nicht mehr elektronenpräzise
  - ebenso Trielide (Gallide, Indide, Thallide)

## ▶ Literatur

- ▶ Lehrbücher zur Strukturchemie (z.B. U. Müller: Anorganische Strukturchemie)
- ▶ **Volltext-Vorlesung Intermetallische Phasen**  
(wieder im SS25 als V-VL mit München+Regensburg)

\*\*\*\* ! DANKE ! \*\*\*\*