

A photograph of a cylindrical container, likely a sample can, with a yellow label. A metal strip is resting on the rim of the container. The label contains text including 'CuSn 7 ZnPb (Rg 7)', 'werkstoff Nr. 2.1096:03', and '29.10.2025'.

Metalle und Legierungen: Beispiel Zinn

Chemische Bindung – Strukturen – Eigenschaften – Anwendungen

Caroline Röhr

AGP-Begleit'vorlesung' (AC-III)

29. Oktober 2025

- 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 $\mapsto$ metallische Gläser, Quasikristalle

Anwendung

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

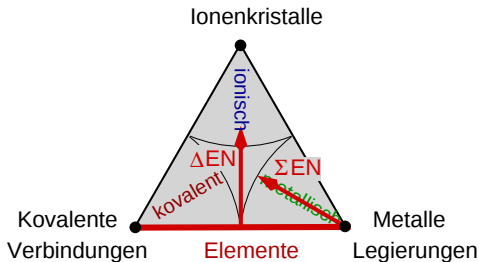
?? Struktur – Eigenschaft ??

?? Elemente/Elementverhältnisse – Struktur ??

?? Elemente – Elementverhältnisse/chemische Zusammensetzung ??

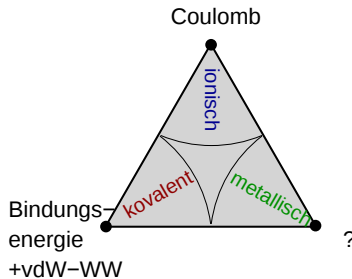
?? Stabilität ?? chemische Bindung ??

Bindungstypen nach EN

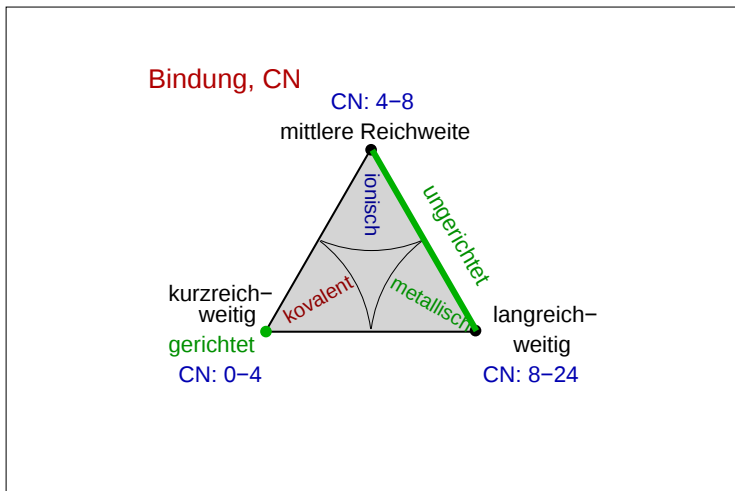


¹: Anton Eduard van Arkel (1983-1976); ²: Jan Arnold Albert Ketelaar (1908-2001)

Stabilität?

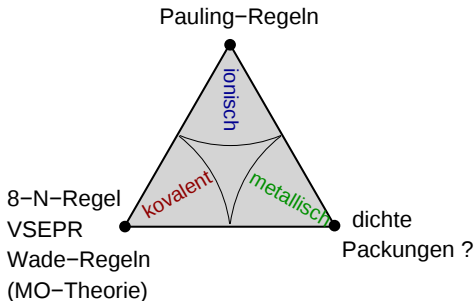


¹: Anton Eduard van Arkel (1983-1976); ²: Jan Arnold Albert Ketelaar (1908-2001)



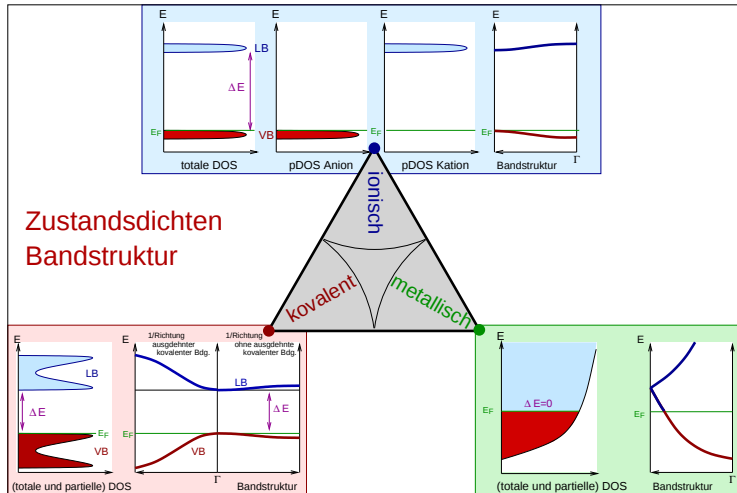
¹: Anton Eduard van Arkel (1983-1976); ²: Jan Arnold Albert Ketelaar (1908-2001)

einfache Struktur-Konzepte



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

VAN ARKEL¹-KETELAAR²-Dreieck der Bindungstypen



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

1	2											III	IV	V	VI	VII	VIII 18
I	II																
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

1 I	2 II											III	IV	V	
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							
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

A1: Alkali- und Erdalkali-Metalle, Lanthanoide

- ▶ elektropositiv (χ klein)
- ▶ sehr große Metallradien (r_{Metall})

A2: Übergangsmetalle (ohne Zn, Cd, Hg)

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

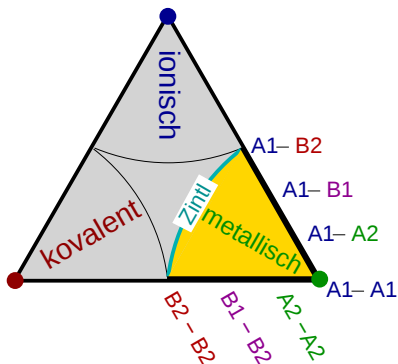
B1: Zn-Gruppe, Tiele, Sn und Pb

- ▶ 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
I II

III IV V

A2

B2

B1

A1

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

¹: Allred-Rochow; ²: Shannon für CN = 12; ³: 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)
- ▶ $r_{\text{Metall}} = 162.3 \text{ pm}$
- ▶ $\chi = 1.72$
- ▶ $\lambda = 9.09 \cdot 10^4 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

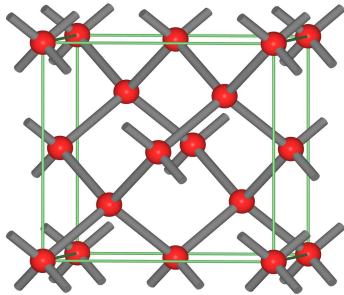
▶ physikalische Eigenschaften des Elements

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



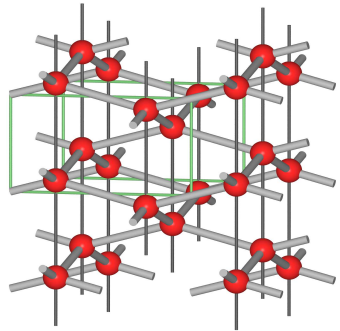
metallisches β -Zinn

α - und β -Zinn: Kristallstrukturen und Eigenschaften



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

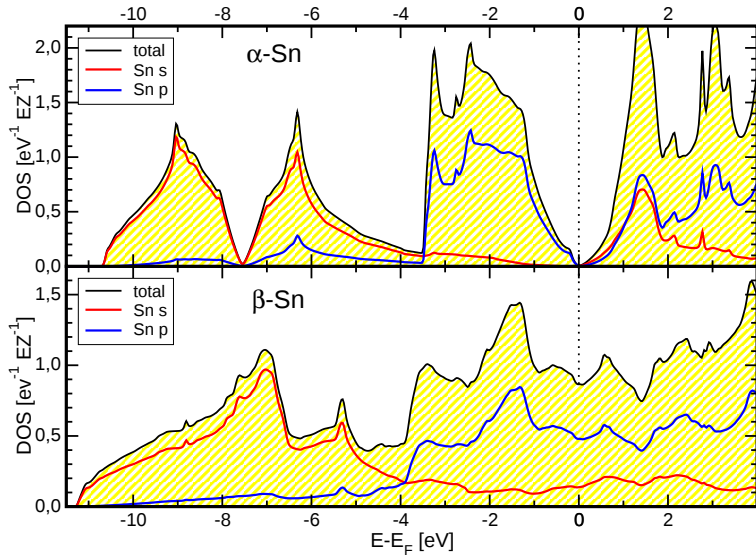
- ▶ $\rho = 5.769\text{ gcm}^{-3}$
- ▶ spröde
- ▶ Diamantstruktur (A4)
- ▶ $\text{CN} = 4$ ($d_{\text{Sn-Sn}} = 281\text{ pm}$)
- ▶ Struktur/VRML



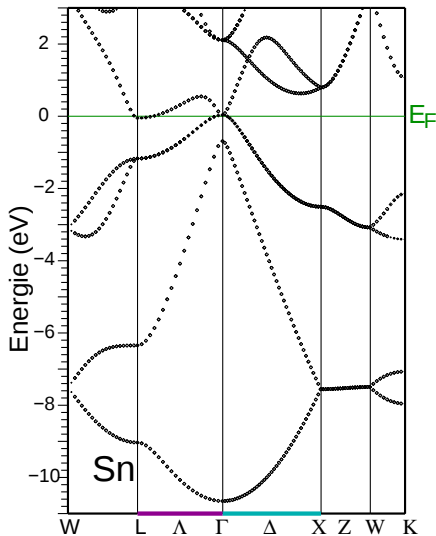
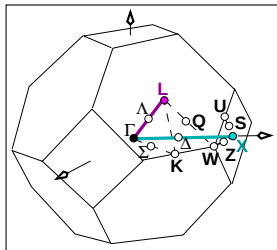
metallisches/weißes Sn ($> 13.2\text{ }^{\circ}\text{C}$)

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

Zustandsdichten von α - und β -Zinn



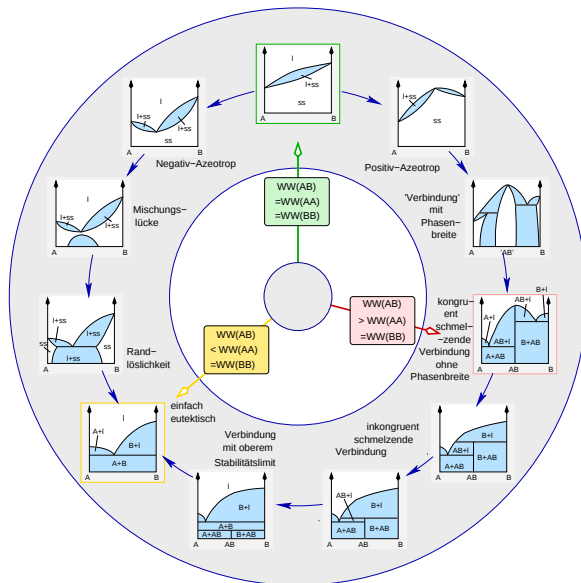
FP-LAPW, Wien2k, 1000 k -Punkte, PBE-GGA



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

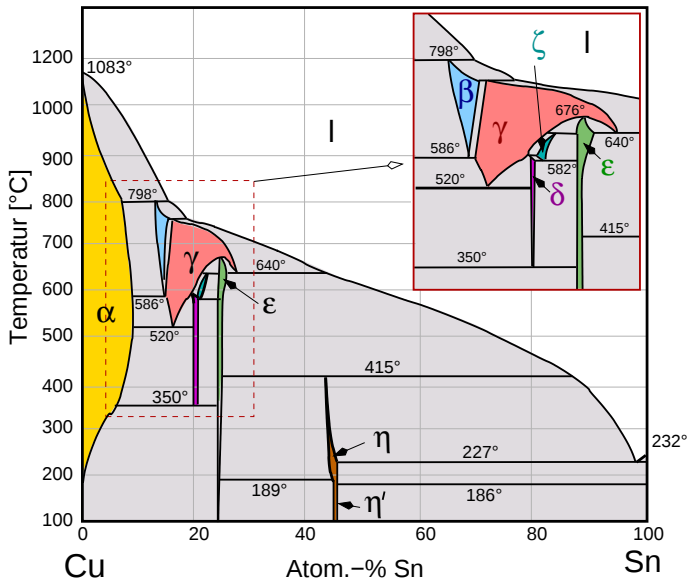
▶ atomare Eigenschaften

- ▶ 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





William Hume-Rothery

1899 – 1968

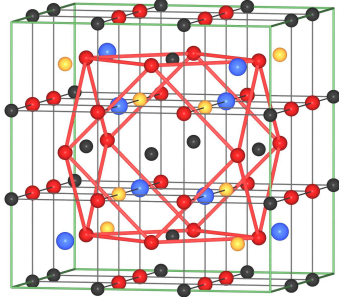
(University of Oxford)

HUME-ROTHERY-Regeln (1928)

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

Struktur von γ -Messing

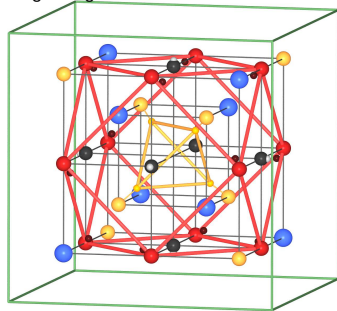
3x3x3 b.c.c. - (0,0,0) - (1/2,1/2,1/2)



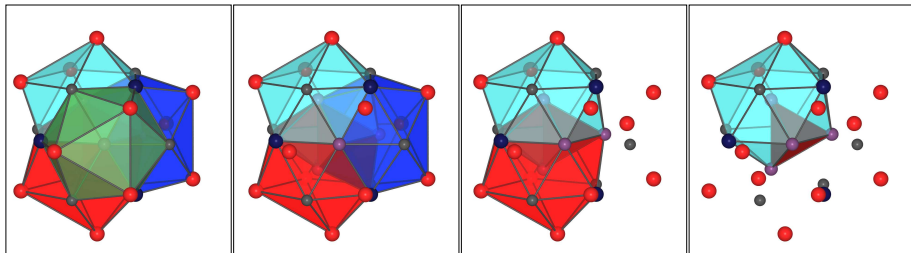
$Im\bar{3}m$

Kuboktaeder: Zn 24(g)
Oktaeder: Cu 12(e)
Würfel $\left[\begin{array}{l} \text{Tetraeder: Zn 8(c)} \\ \text{Tetraeder: Cu 8(c)} \end{array} \right.$

Umgebung eines 'Lochs'

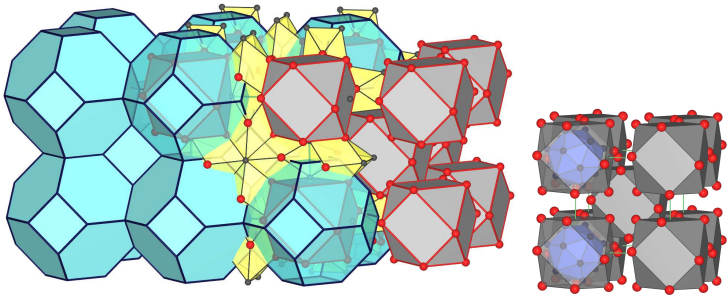


$I\bar{4}3m$

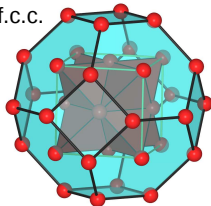


- ▶ Schalen¹ um 'Loch': iT (4, violett) - oT (4, blau) - O (6, schwarz) - CO (12, rot)
↪ 26 Atome
- ▶ iT = gemeinsames Tetraeder von vier einander durchdringenden Ikosaedern
- ▶ rote Zn-Atome bilden äußeres Kuboktaeder (CO)
- ▶ Packung der Kuboktaeder $\Downarrow$ (ähnlich bei f.c.c., b.c.c. und α -Mn-Struktur)

Struktur von γ -Messing

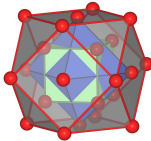


f.c.c.



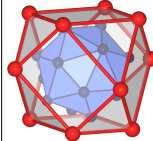
O+C+TO

b.c.c.



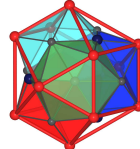
c+C+O+CO
27 Atome/TO

α -Mangan



c+TT+T+CO
29 Atome/TO

γ -Messing

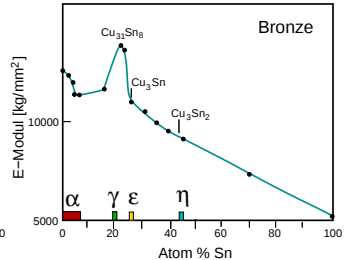
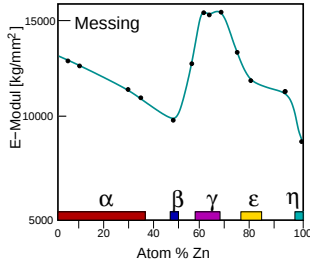


iT+oT+O+CO
26 Atome/TO

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



+

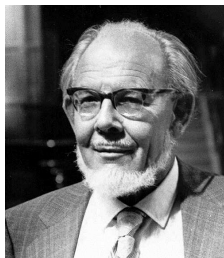


► Nb: atomare und physikalische Eigenschaften des Elements

- 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

- Nb_3Sn (Cr_3Si -Typ)
- Nb_6Sn_5 (Ti_6Sn_5)
- NbSn_2 (Mg_2Cu -Typ)

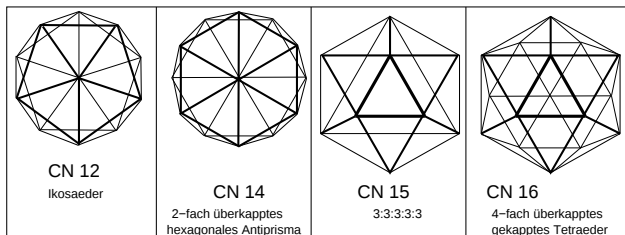


Frederick Charles Frank*
(1911 – 1998)

J. S. Kasper*

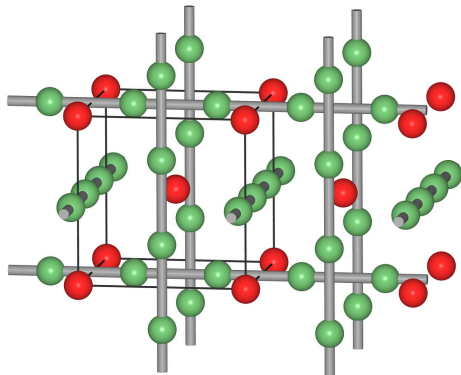
FRANK-KASPER-Strukturen

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

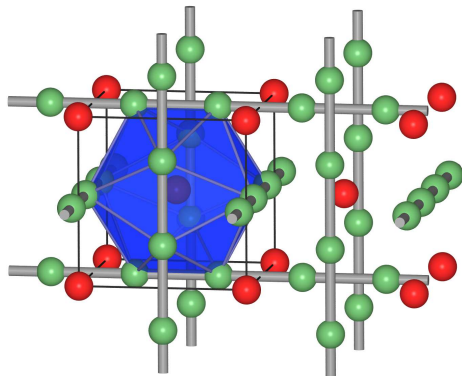


*F. C. Frank, J. S. Kasper, Acta Crystallogr. 11, 184 (1958). ibid. 12, 483 (1959)

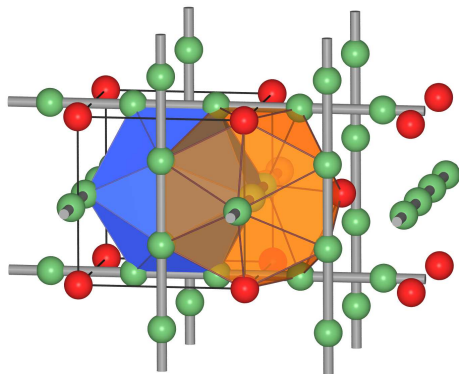
- ▶ Cr₃Si-Typ, kubisch, Raumgruppe $Pm\bar{3}n$
- ▶ $d_{\text{Nb-Nb}} = 264.3 \text{ pm } (2\times)$
↳ Nb-Ketten mit starker d - d -Wechselwirkung
- ▶ einander durchdringende FK-Polyeder
 - ▶ $\text{CN}_{\text{Sn}} = 12$ (Ikosaeder, FK-12)
 - ▶ $\text{CN}_{\text{Nb}} = 14$ (doppelt überkapptes hexagonales Antiprisma, FK-14)
- ▶ VRMLs der Strukturen:
 - ▶ ohne Polyeder
 - ▶ mit Ikosaeder
 - ▶ beide Polyeder



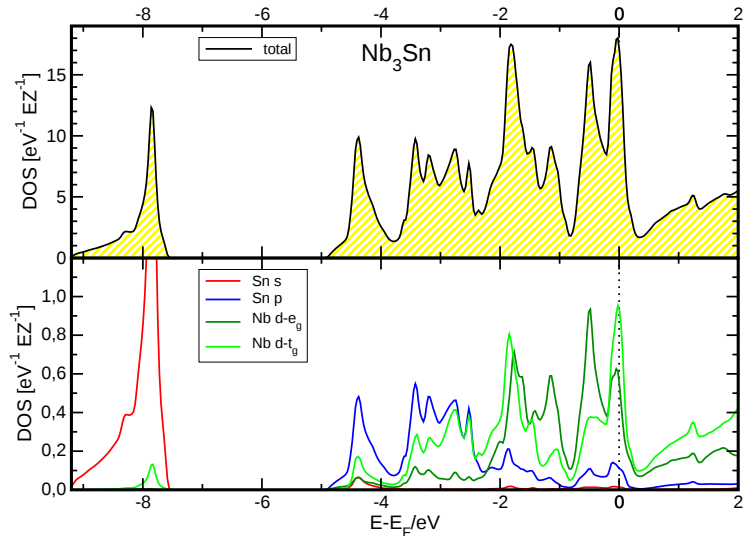
- ▶ Cr₃Si-Typ, kubisch, Raumgruppe $Pm\bar{3}n$
- ▶ $d_{\text{Nb-Nb}} = 264.3 \text{ pm } (2\times)$
↳ Nb-Ketten mit starker d - d -Wechselwirkung
- ▶ einander durchdringende FK-Polyeder
 - ▶ $\text{CN}_{\text{Sn}} = 12$ (Ikosaeder, FK-12)
 - ▶ $\text{CN}_{\text{Nb}} = 14$ (doppelt überkapptes hexagonales Antiprisma, FK-14)
- ▶ VRMLs der Strukturen:
 - ▶ ohne Polyeder
 - ▶ mit Ikosaeder
 - ▶ beide Polyeder



- ▶ Cr₃Si-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



Nb₃Sn: Elektronische Struktur (Zustandsdichten)

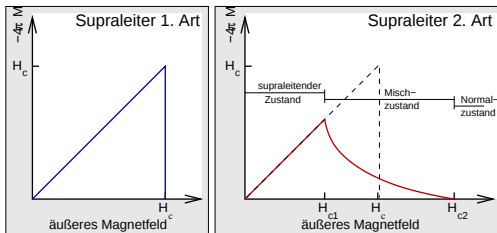


FP-LAPW-Rechnung, 1000 k -Punkte, PBE-GGA

Nb₃Sn: Supraleitende Eigenschaften und Bandstruktur

► Sprungtemperatur: $T_c = 18.3$ K

► Supraleiter 2. Art

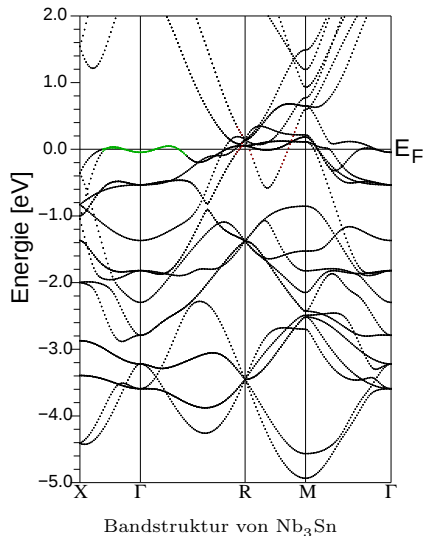


► kritische Magnetfeldstärke: $H_c = 30$ T

► '2-Band-Modell'

↪ direkt bei E_F :

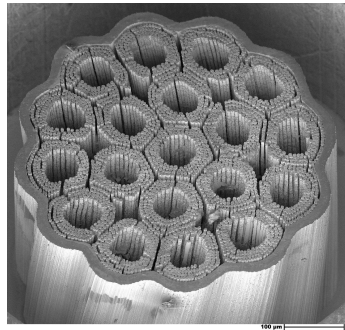
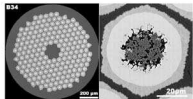
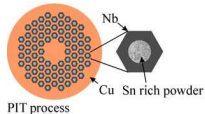
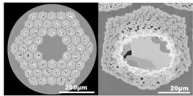
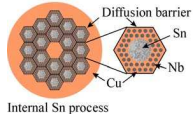
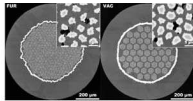
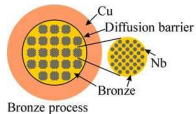
- steile (metallische) und
- flache (kovalente) Bänder



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

Nb₃Sn: 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 Nb₃Sn erst nach Formgebung (Diffusion bei ca. 700 °C)
- ▶ fs.magnet.fsu.edu (ASC,Image Gallery) ↓



Herstellungverfahren für Nb₃Sn-Drähte/Spulen

SEM-Bild der Nb₃Sn-'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

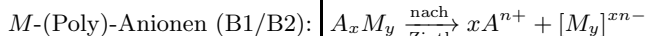


Eduard Zintl

1898 – 1941

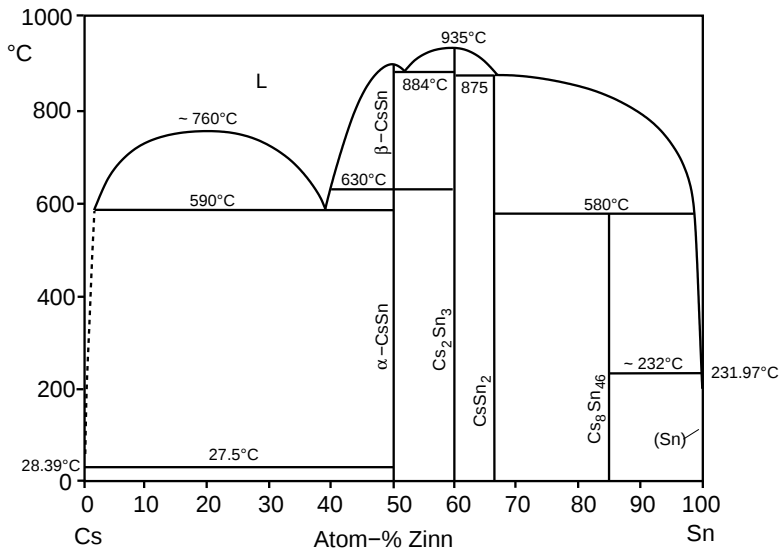
(FR: 1928 – 1933)

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



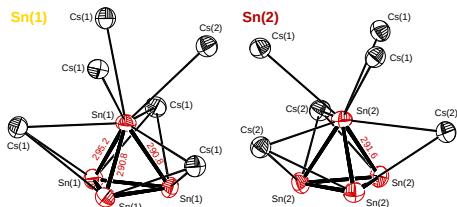
- ▶ kovalente Bindung im $M\text{-(Poly)-Anion } [M_y]^{xn-}$
 - ▶ isostrukturell zu isoelektronischen Elementen (ZINTL)
 - ▶ Bindigkeit folgt der 8 – N-Regel (ZINTL-KLEMM-BUSMANN)
 - ▶ WADE-Regeln für elektronenarme Anionen
- ▶ physikalische Eigenschaften
 - ▶ 'Strich'-Verbindungen (keine Phasenbreiten)
 - ▶ 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



- β = Hochtemperaturform
- Synthese aus den Elementen
- Abschrecken der Schmelze von 700 °C
- ionische Zerlegung:

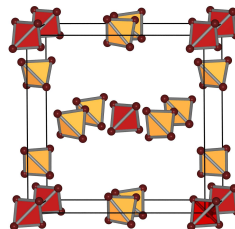
$$4\text{CsSn} \xrightarrow[\text{Zintl}]{\text{nach}} 4\text{Cs}^+ + \text{Sn}_4^{4-}$$
- Sn_4^{4-} isoelektronisch zu $\text{P}_4 \Rightarrow$



Ortep-Darstellung der beiden Anionensorten

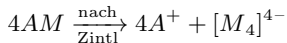
Strukturtyp	KGe	
Kristallsystem	kubisch	
Raumgruppe	$P\bar{4}3n$, Nr. 218	
Gitterkonstante [pm] a	1444.74	
Z	32	
R -Werte	$R1$	0.0395
	$wR2$	0.0709
$d_{\text{Sn-Sn}}$ [pm]	291 - 295	

Kristallographische Daten



Elementarzelle

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

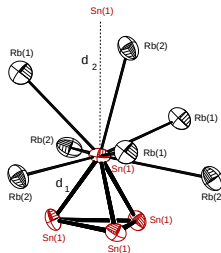


	Si	Ge	Sn	Pb
Na				
K				
Rb				
Cs				

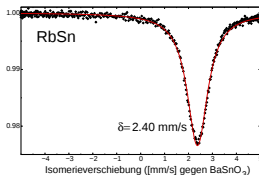
Anionen-
packung

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

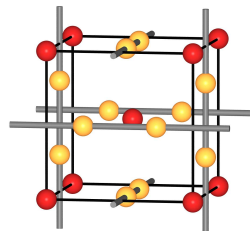
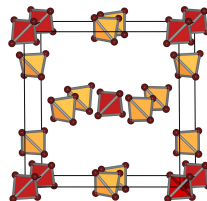
AM-Strukturtypen



Sn_4^{4-} -Anion in RbSn



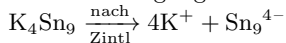
^{119}Sn -Mössbauer-Spektrum



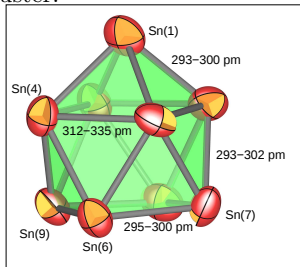
Anionen-Packung im KGe-Typ

K_4Sn_9 (VE/ $M=4,44$)

- ▶ ionische Zerlegung:



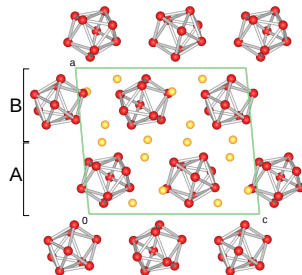
- ▶ Cluster:



- ▶ e^- -Bilanz für den Cluster:

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

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

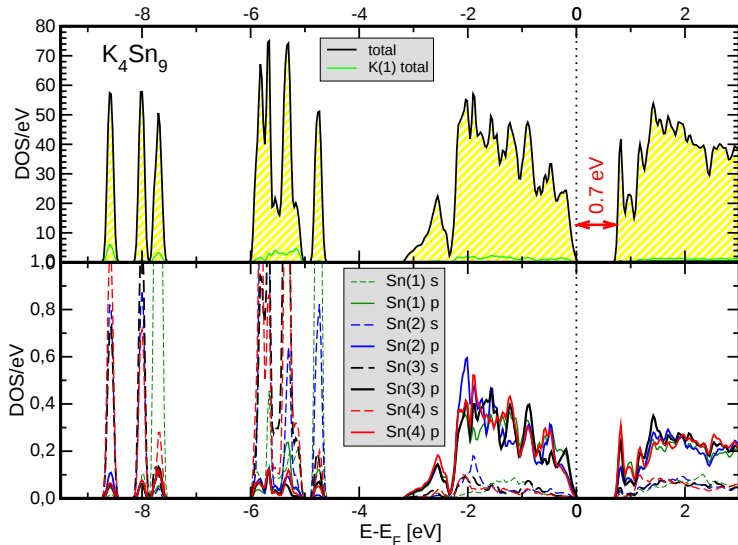


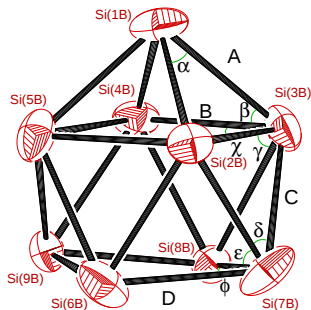
Elementarzelle der Struktur von K_4Sn_9

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

Kristallographische Daten

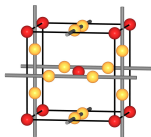
K_4Sn_9 : Totale und partielle Sn Zustandsdichte





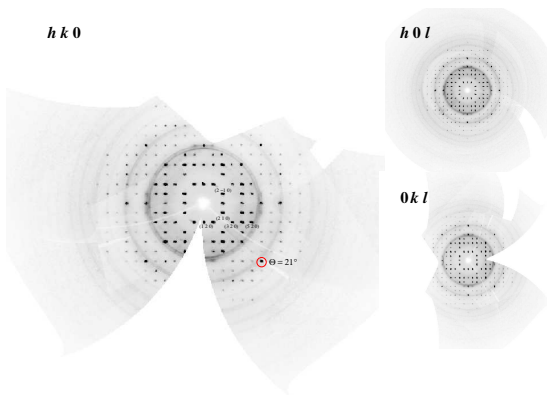
N	Cluster	Gesamtzahl an		Exo- e^- - Paare	Gerüst- e^- -Paare	WADE- Cluster
		Elektronen	e^- -Paaren			
9	$[\text{Sn}_9]^{4-}$	$(4 \times 9) + 4 = 40$	20	9	$11 = N + 2$	<i>nido</i>
9	$[\text{Bi}_9]^{5+}$	$(5 \times 9) - 5 = 40$	20	9	$11 = N + 2$	<i>nido</i>
9	$[\text{Sn}_9]^{2-}$	$(4 \times 9) + 2 = 38$	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 ($R_{\text{int}} = 5.78$ %)
- ▶ Cr₃Si-Anordnung komplett fehlgeordneter Sn₉-Cluster:



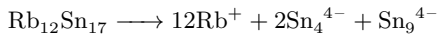
Schwerpunkte der trudelnden Cluster

- ▶ keine Atome lokalisierbar
- ▶ für Rb₄Sn₉: pseudo-kubische, stark fehlgeordnete Struktur berichtet ²

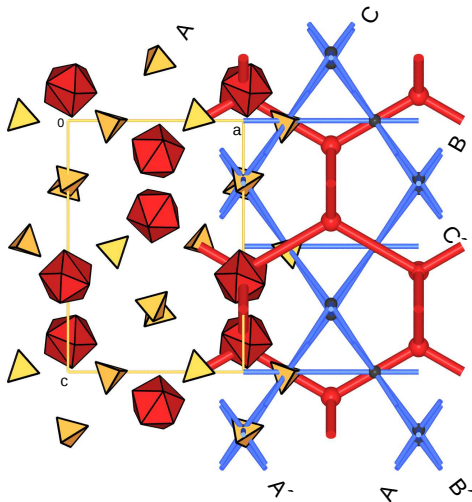


Rekonstruierte Äquatoren der Beugungsbilder von Cs₄Sn₉

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

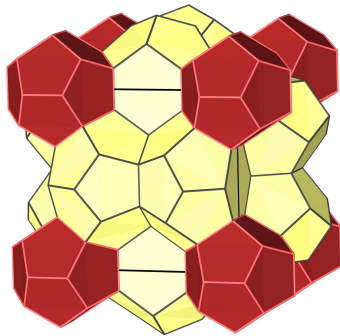


Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	$P2_12_12_1$, Nr. 19	
Z	4	
Gitterkonstanten	a	1504.1
[pm]	b	1539.3
	c	2147.8
R-Wert	$R1$	0.0813

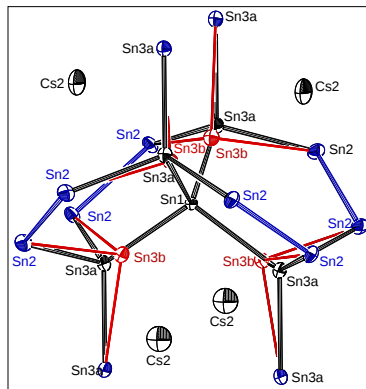


$A_8\text{Sn}_{44}\square_2$ ($A=\text{Rb}, \text{Cs}$) (VE/ $M=4,18$)

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



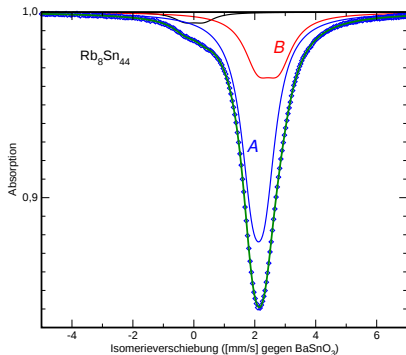
Clathrat-I-Struktur



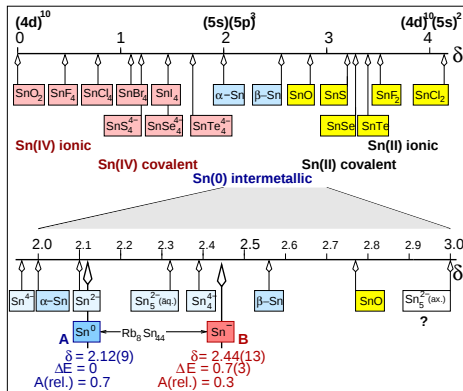
Ausschnitt aus der Kristallstruktur

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); + ...

Rb₈Sn₄₄: ¹¹⁹Sn-Mößbauer-Spektrum



Mößbauer-Spektrum von Rb₈Sn₄₄



Skala der ^{119m}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, Nb₃Sn (Cr₃Si-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 SS26 als BBB-Stream mit München+Regensburg)

**** ! DANKE ! ****