1. Reine Metalle I

Einteilung, strukturbestimmende Grössen, Strukturchemie

Vorlesung Intermetallische Phasen, Sommersemester 2026
Stefanie Gärtner (UR), Constantin Hoch (LMU), Caroline Röhr (ALU)

1. Reine Metalle I
Einleitung
Struktur-Beschreibung u. -Darstellung
Die drei Basis-Strukturtypen
Varianten der Basistypen
Stapel-V.
Verzerrungs-V.
Besondere Strukturen
Elemente mit kovalenter Bindung (B2)
Hoch-p/T-Formen
Zusammenfassung
Pingo-Link

1. Einleitung

2. Strukturbeschreibung und -darstellung

3. Die drei Basis-Strukturtypen

4. Varianten der Basis-Strukturtypen
   - Stapel-Varianten
   - Verzerrungs-Varianten

5. Besondere Strukturen

6. Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

7. Hochdruck- und -temperatur-Formen

8. Zusammenfassung

1 Einleitung

2 Strukturbeschreibung und -darstellung

3 Die drei Basis-Strukturtypen

4 Varianten der Basis-Strukturtypen
Stapel-Varianten
Verzerrungs-Varianten

5 Besondere Strukturen

6 Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

7 Hochdruck- und -temperatur-Formen

8 Zusammenfassung

Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

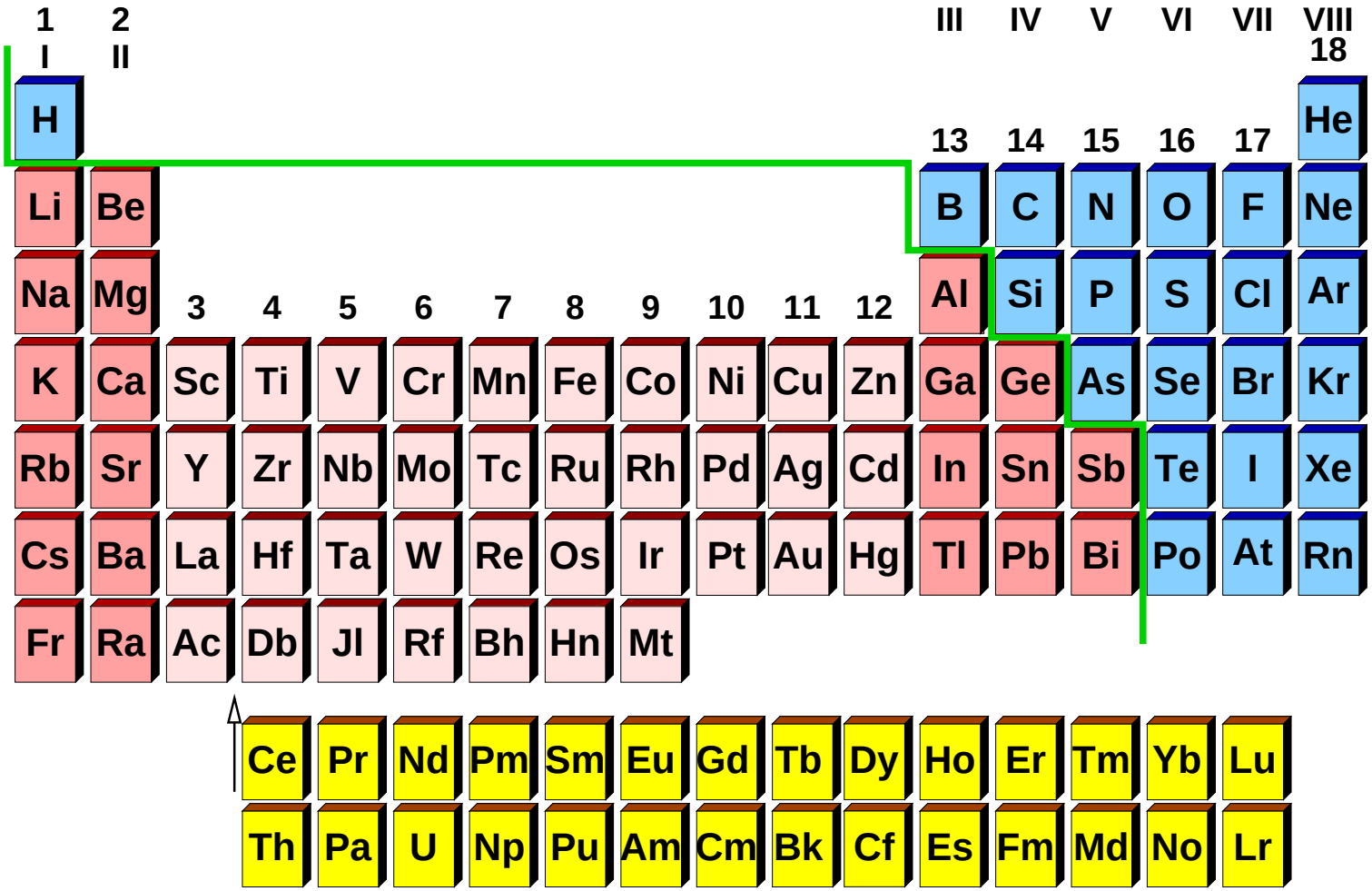
Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

Hoch-p/T-Formen

Zusammenfassung

Pingo-Link

PSE



Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

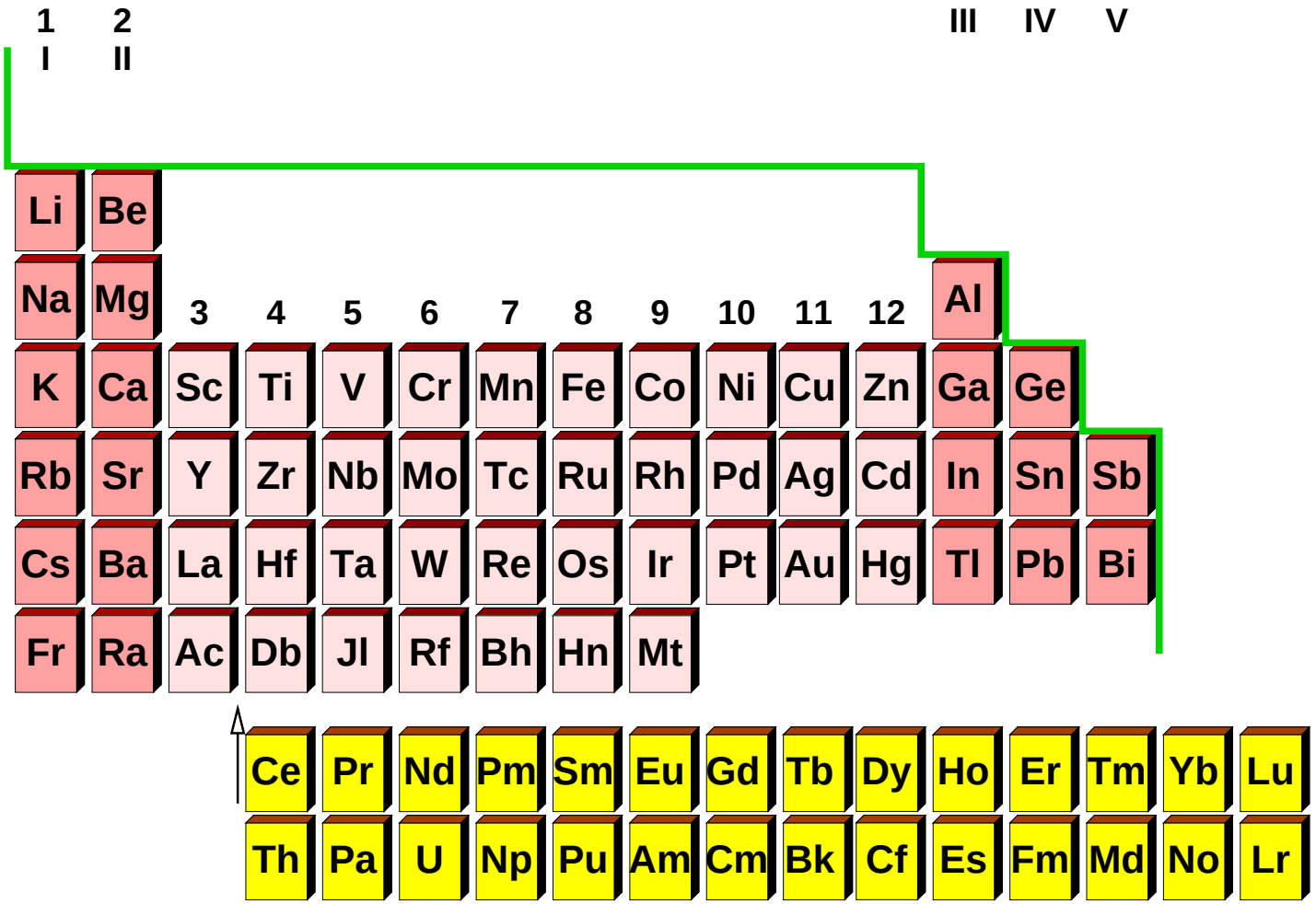
Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

Hoch-p/T-Formen

Zusammenfassung

Pingo-Link

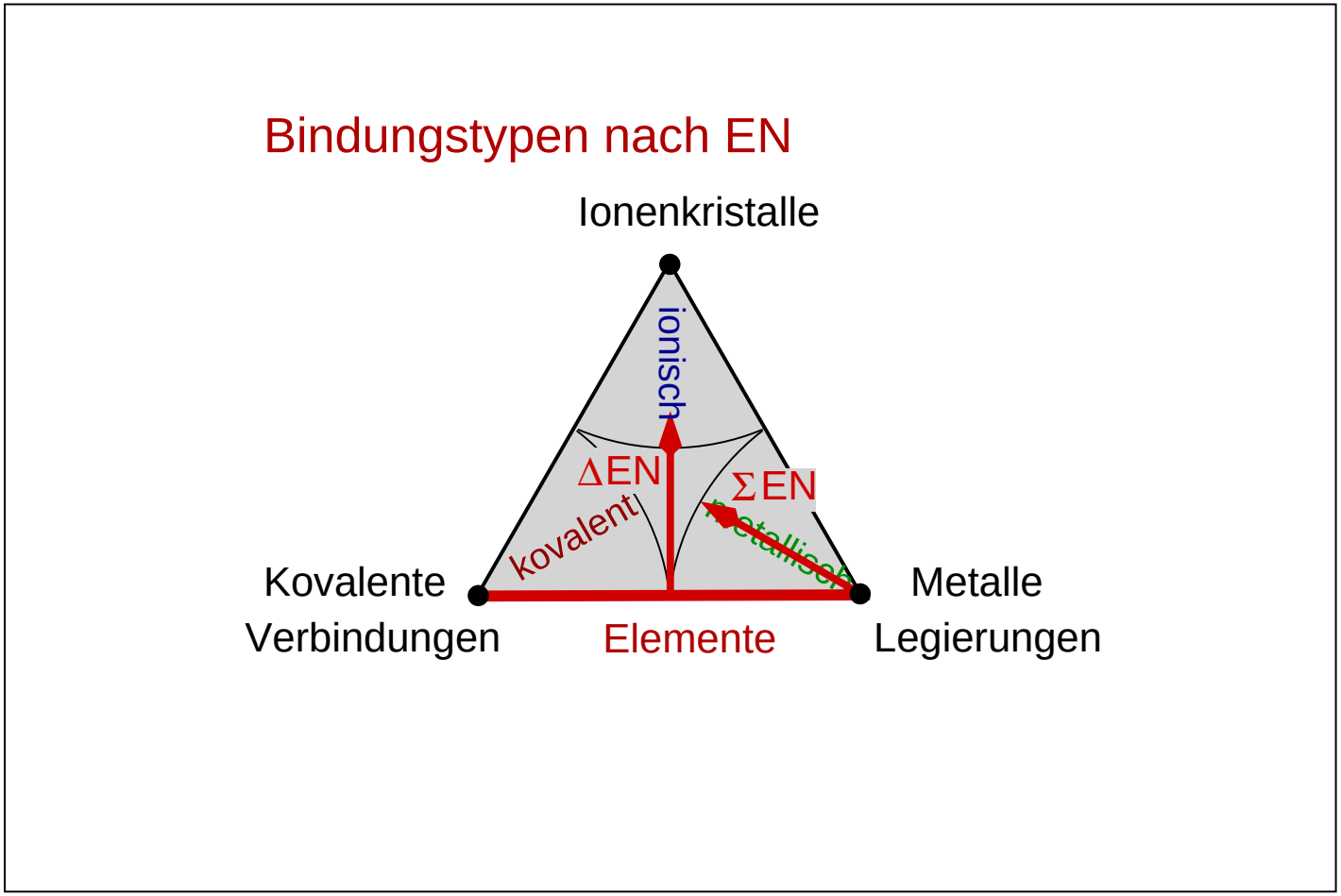
PSE



- geringe Elektronegativitäten $\mapsto$ ΣEN klein, ΔEN klein
- kleine Valenzelektronenzahlen

Einleitung
Struktur-Beschreibung u. -Darstellung
Die drei Basis-Strukturtypen
Varianten der Basistypen
Stapel-V.
Verzerrungs-V.
Besondere Strukturen
Elemente mit kovalenter Bindung (B2)
Hoch-p/T-Formen
Zusammenfassung
Pingo-Link

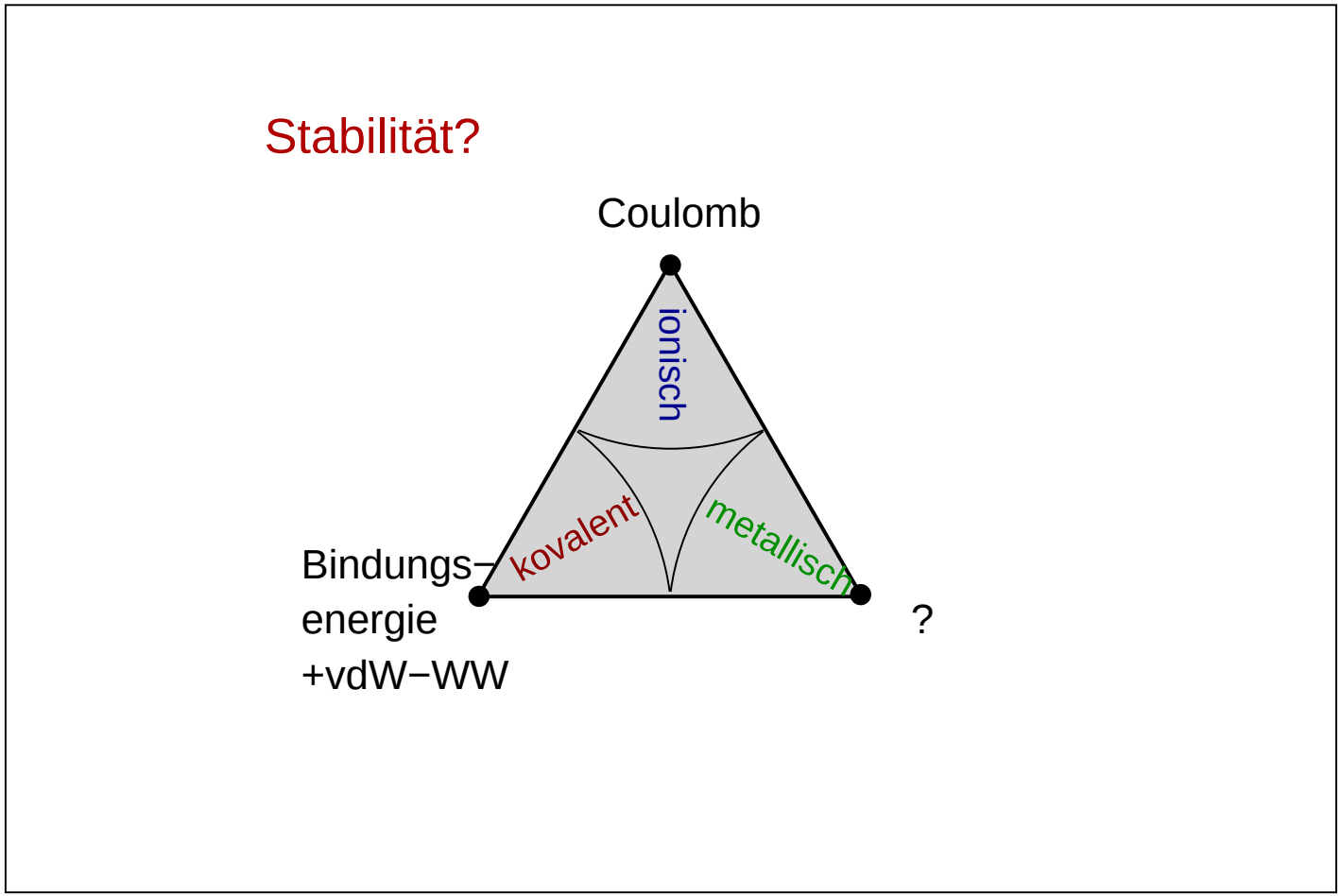
van Arkel[1]-Ketelaar[2]-Dreieck der Bindungstypen



[1]: Anton Eduard van Arkel (1893-1976); [2]: Jan Arnold Albert Ketelaar (1908-2001)

Einleitung
Struktur-Beschreibung u. -Darstellung
Die drei Basis-Strukturtypen
Varianten der Basistypen
Stapel-V.
Verzerrungs-V.
Besondere Strukturen
Elemente mit kovalenter Bindung (B2)
Hoch-p/T-Formen
Zusammenfassung
Pingo-Link

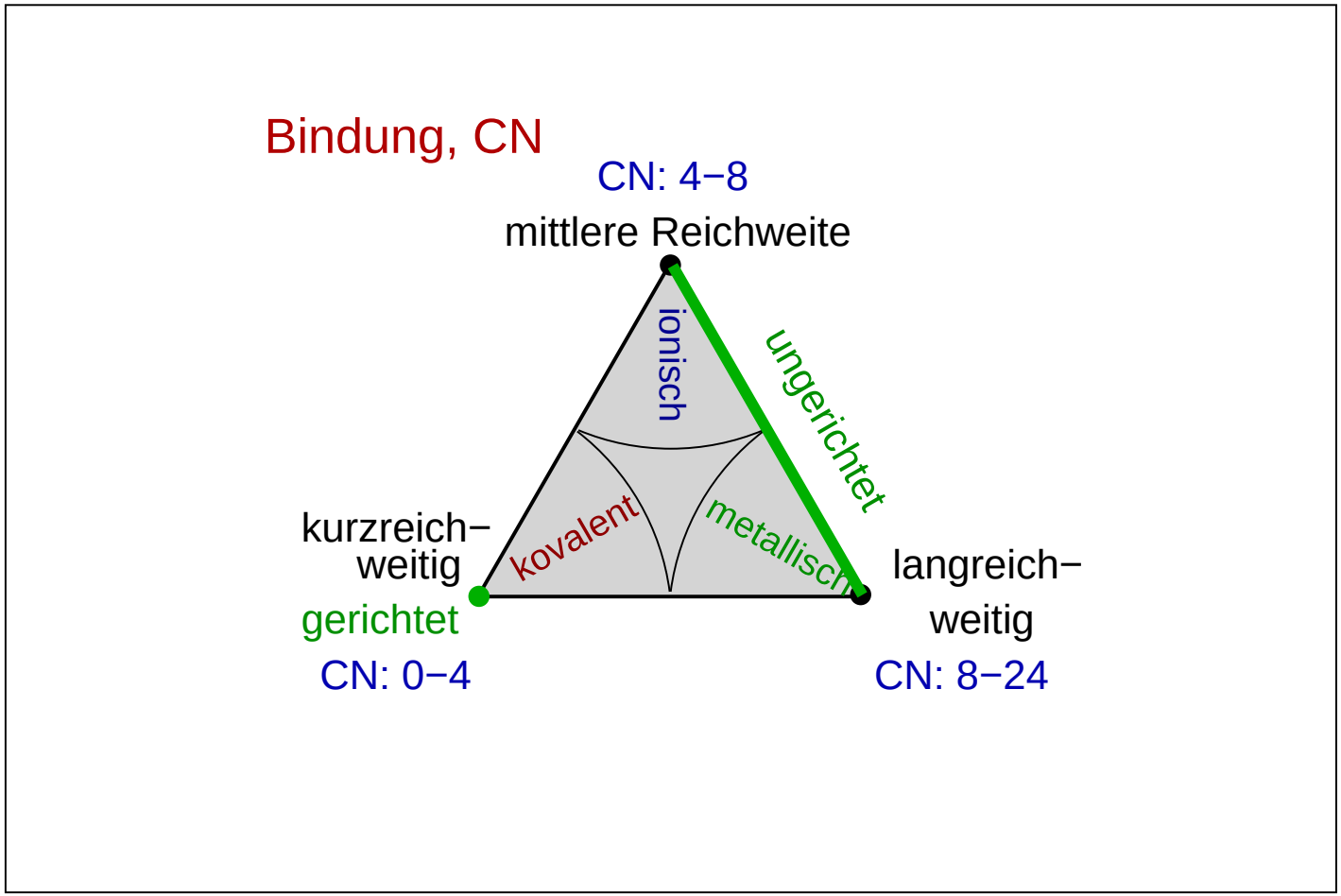
van Arkel[1]-Ketelaar[2]-Dreieck der Bindungstypen



[1]: Anton Eduard van Arkel (1893-1976); [2]: Jan Arnold Albert Ketelaar (1908-2001)

Einleitung
Struktur-Beschreibung u. -Darstellung
Die drei Basis-Strukturtypen
Varianten der Basistypen
Stapel-V.
Verzerrungs-V.
Besondere Strukturen
Elemente mit kovalenter Bindung (B2)
Hoch-p/T-Formen
Zusammenfassung
Pingo-Link

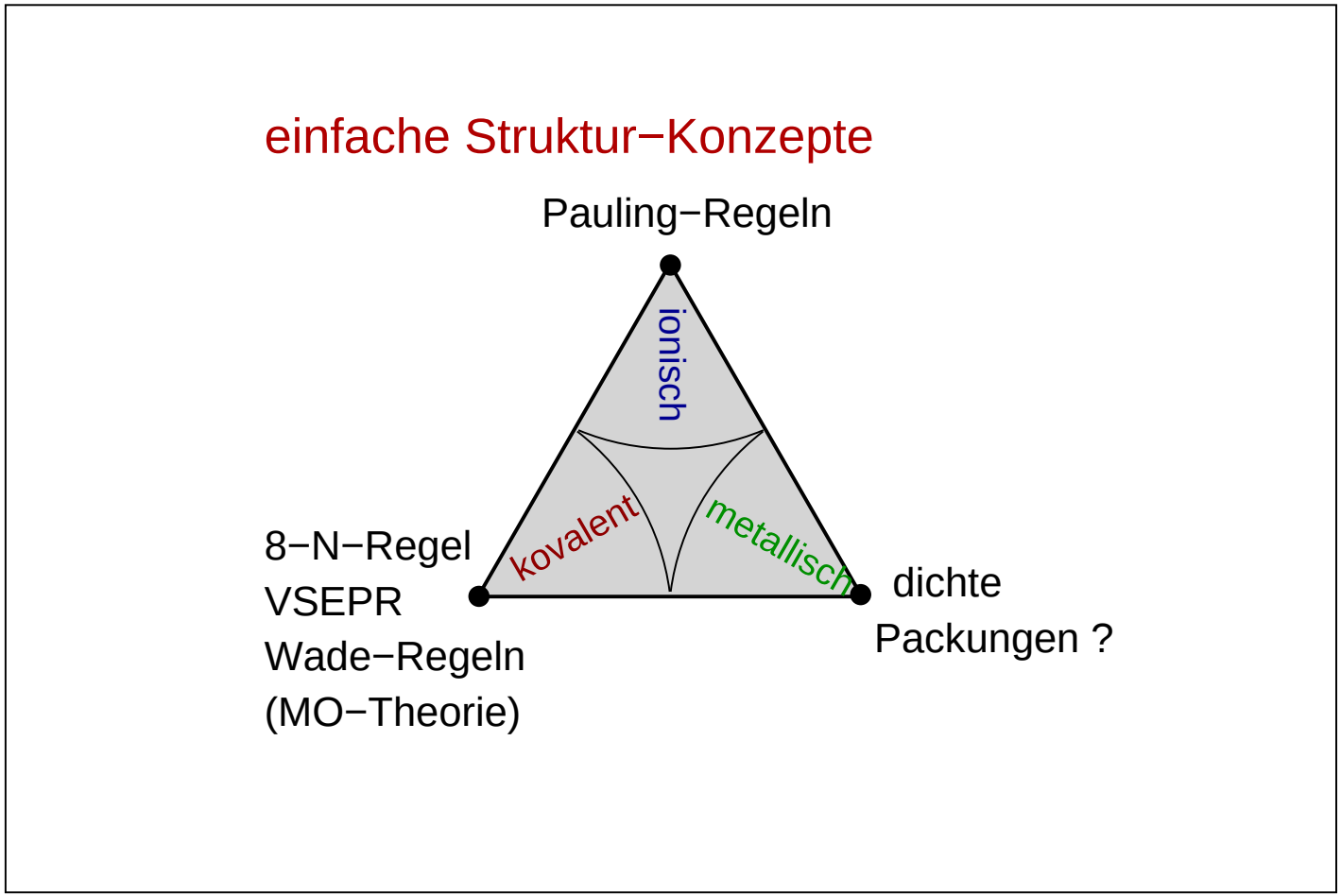
van Arkel[1]-Ketelaar[2]-Dreieck der Bindungstypen



[1]: Anton Eduard van Arkel (1893-1976); [2]: Jan Arnold Albert Ketelaar (1908-2001)

Einleitung
Struktur-Beschreibung u. -Darstellung
Die drei Basis-Strukturtypen
Varianten der Basistypen
Stapel-V.
Verzerrungs-V.
Besondere Strukturen
Elemente mit kovalenter Bindung (B2)
Hoch-p/T-Formen
Zusammenfassung
Pingo-Link

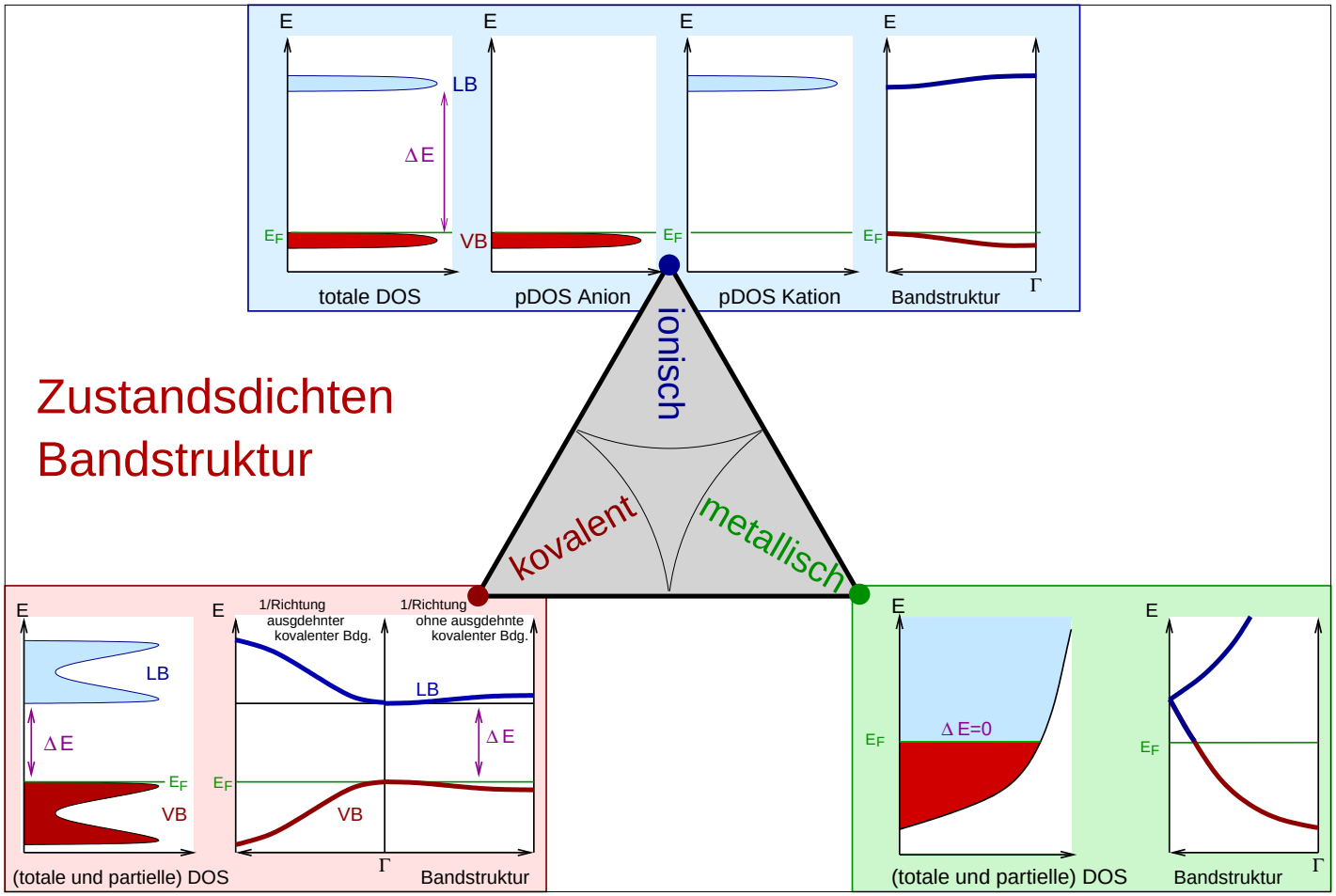
van Arkel[1]-Ketelaar[2]-Dreieck der Bindungstypen



[1]: Anton Eduard van Arkel (1893-1976); [2]: Jan Arnold Albert Ketelaar (1908-2001)

Einleitung
Struktur-Beschreibung u. -Darstellung
Die drei Basis-Strukturtypen
Varianten der Basistypen
Stapel-V.
Verzerrungs-V.
Besondere Strukturen
Elemente mit kovalenter Bindung (B2)
Hoch-p/T-Formen
Zusammenfassung
Pingo-Link

van Arkel[1]-Ketelaar[2]-Dreieck der Bindungstypen



[1]: Anton Eduard van Arkel (1893-1976); [2]: Jan Arnold Albert Ketelaar (1908-2001)

Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

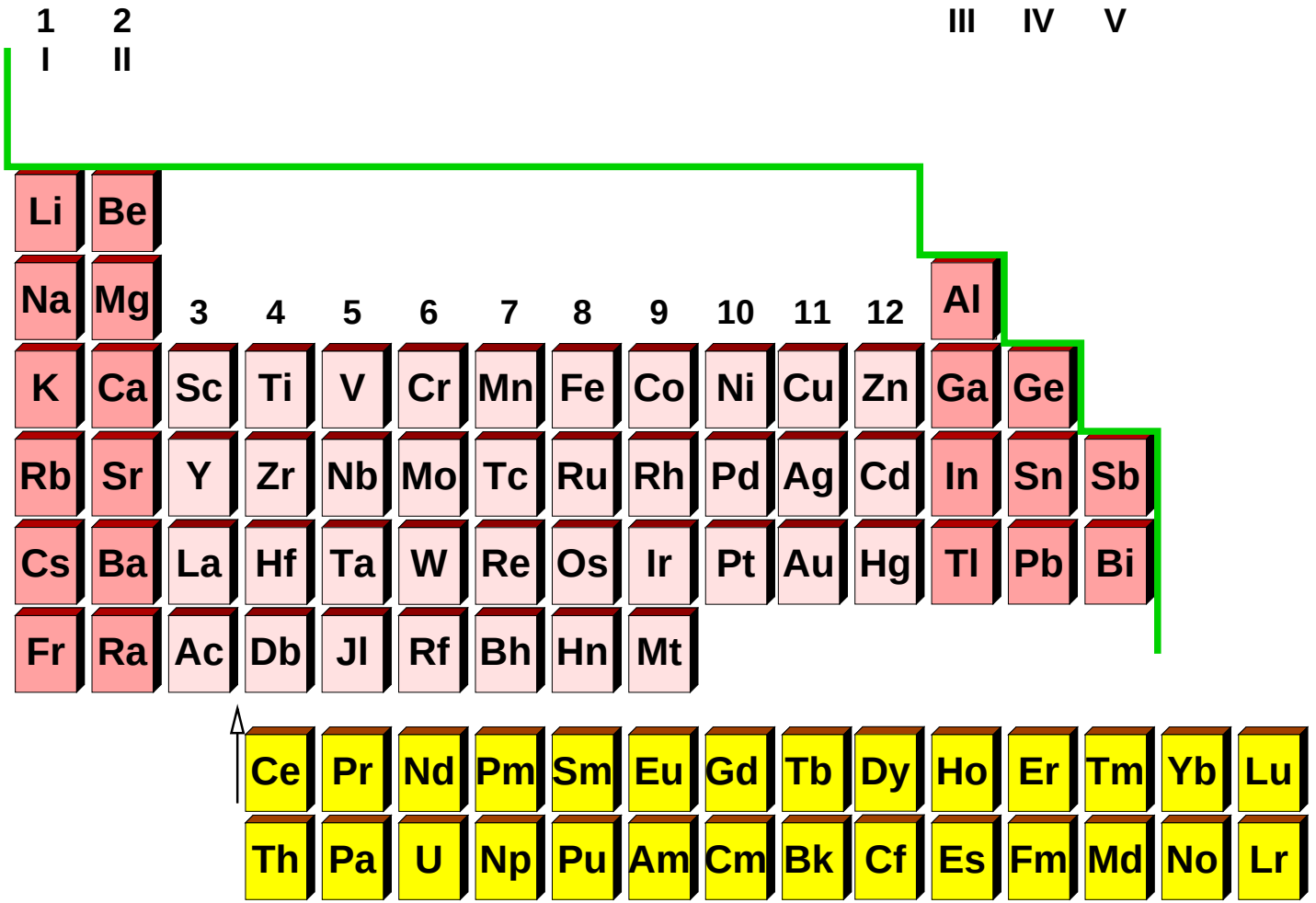
Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

Hoch-p/T-Formen

Zusammenfassung

Pingo-Link

PSE



Einleitung
Struktur-Beschreibung u. -Darstellung
Die drei Basis-Strukturtypen
Varianten der Basistypen
Stapel-V.
Verzerrungs-V.
Besondere Strukturen
Elemente mit kovalenter Bindung (B2)
Hoch-p/T-Formen
Zusammenfassung
Pingo-Link

Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

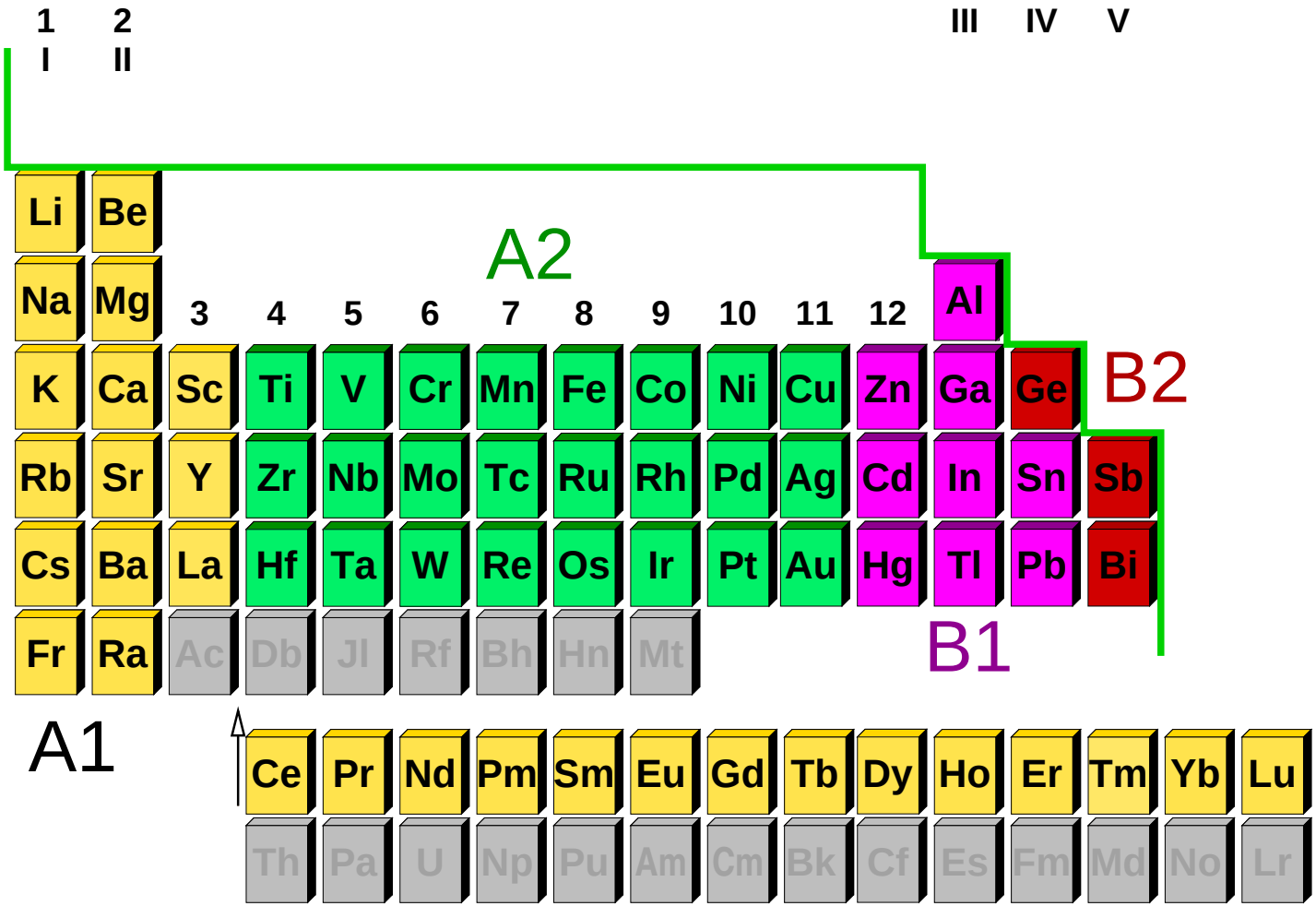
Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

Hoch-p/T-Formen

Zusammenfassung

Pingo-Link

PSE



Einteilung der Metalle

A1: Alkali- und Erdalkali-Metalle, Lanthanoide

- elektropositiv ($\chi \leq 1.5$)
- 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, schwere Triele, Sn und Pb

- kristallisieren in 'besonderen' Metall-Strukturen, die (noch) nicht mit kovalenten Konzepten erklärt werden können

B2: Si, Ge, (Sn), schwere Elemente der V. und VI. Hauptgruppe

- grössere Elektronegativitäten
- v.e.c. ≥ 4
- Kristallchemie mit der $8-N$-Regel erklärbar (Grimm-Sommerfeld-Verbindungen)
- Übergang zu den Nichtmetallen
- geringe Bandlücken oder zumindestens $\text{DOS}_{E_\text{F}} = 0$ (Sn, As, Sb, Bi)

Einleitung
Struktur-Beschreibung u. -Darstellung
Die drei Basis-Strukturtypen
Varianten der Basistypen
Stapel-V.
Verzerrungs-V.
Besondere Strukturen
Elemente mit kovalenter Bindung (B2)
Hoch-p/T-Formen
Zusammenfassung
Pingo-Link

Strukturbestimmende Grössen

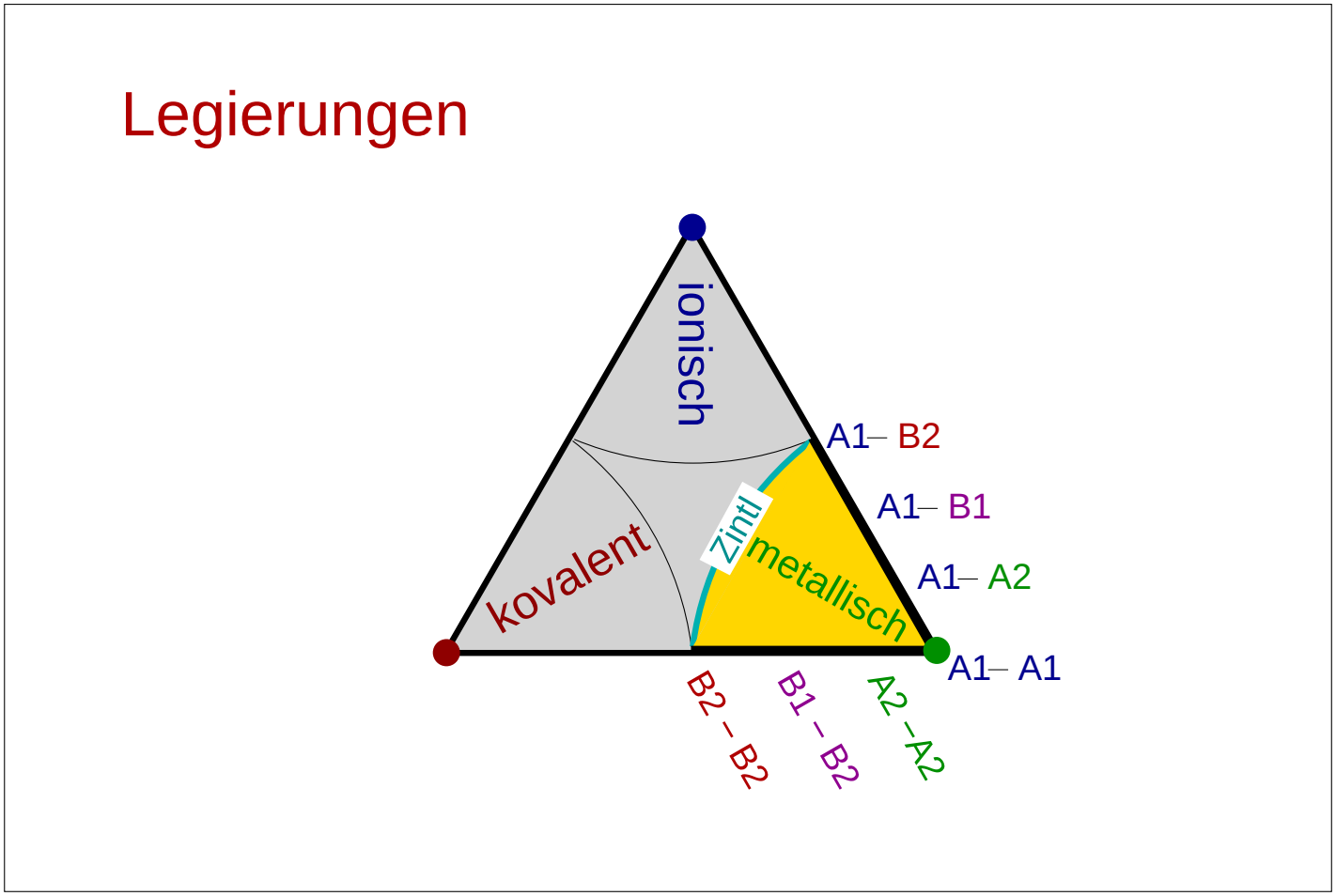
- Elektronenzahlen $\mapsto$ v.e.c. (Valenzelektronenkonzentration)
- Elektronegativitäten $\mapsto$ Ladungsübertrag = f $[\triangle(\chi_{M'} - \chi_{M''}]$ [1]
- Radienverhältnisse [2] (!! f[Ladungsübertrag])

	A1		A2									B1/B2				
	Li	**Be**														
χ	1.0	1.5														
r_{Metall}	156	113														
Valenz	1	2														
	Na	**Mg**											**Al**	**Si**		
χ	0.9	1.2											1.5	1.8		
r_{Metall}	191	160											143	132		
Valenz	1	2											3	4		
	K	**Ca**	**Sc**	**Ti**	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**Ga**	**Ge**	**As**	**Se**
χ	0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.8	1.8	1.9	1.6	1.6	1.8	2.0	2.4
r_{Metall}	238	197	164	146	135	128	126	127	125	125	128	139	141	137	139	140
Valenz	1	2	3	4	5	6	6	6	6	6	1	2	3	4	5	6
	Rb	**Sr**	**Y**	**Zr**	**Nb**	**Mo**	**Tc**	**Ru**	**Rh**	**Pd**	**Ag**	**Cd**	**In**	**Sn**	**Sb**	**Te**
EN	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1
r_{Metall}	255	215	180	160	147	140	136	134	135	138	145	157	166	155	159	160
Valenz	1	2	3	4	5	6	6	6	6	6	1	2	3	4	5	6
	Cs	**Ba**	**La**	**Hf**	**Ta**	**W**	**Re**	**Os**	**Ir**	**Pt**	**Au**	**Hg**	**Tl**	**Pb**	**Bi**	**Po**
χ	0.7	0.9	1.1	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9	1.8	1.8	1.9	2.0
r_{Metall}	273	224	188	158	147	141	138	135	136	139	144	157	172	175	170	176
Valenz	1	2	3	4	5	6	6	6	6	6	1	2	3	4	5	6

[1]: Pauling; [2]: Gschneidner/Waber für CN = 12

Einleitung
Struktur-Beschreibung u. -Darstellung
Die drei Basis-Strukturtypen
Varianten der Basistypen
Stapel-V.
Verzerrungs-V.
Besondere Strukturen
Elemente mit kovalenter Bindung (B2)
Hoch-p/T-Formen
Zusammenfassung
Pingo-Link

Ketelaar-Dreieck mit Legierungen



Einleitung
Struktur-Beschreibung u. -Darstellung
Die drei Basis-Strukturtypen
Varianten der Basistypen
Stapel-V.
Verzerrungs-V.
Besondere Strukturen
Elemente mit kovalenter Bindung (B2)
Hoch-p/T-Formen
Zusammenfassung
Pingo-Link

1 Einleitung

2 Strukturbeschreibung und -darstellung

3 Die drei Basis-Strukturtypen

4 Varianten der Basis-Strukturtypen
Stapel-Varianten
Verzerrungs-Varianten

5 Besondere Strukturen

6 Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

7 Hochdruck- und -temperatur-Formen

8 Zusammenfassung

Strukturbeschreibung und -darstellung: Allgemeines

bekannt bei ...

- kovalenter Bindung
  - bindungskritische Punkte (BCP) der e^--Dichte ρ
  - Beschreibung der kovalenten Verbände (z.B. 'Stick-and-Ball'-Darstellung)
  - Bindigkeit (CN ≤ 4, maximal 6) überschaubar
  - Elemente: B2: Si, Ge, α-Sn, Sb, Bi, Se, Te etc.
  - 'Intermetallisches:' ZINTL-Phasen, B2–B2-Phasen, die der 8-N-Regel folgen
  - ggf. erweitert um Cluster-Ansätze, z.B. polare intermetallische Phasen ($BaAl_4$, etc.)
- ionischer Bindung (Salze, nur Verbindungen)
  1. dichteste Packung der Anionen (größere Ionenradien), Kationen in Lücken
  2. Kondensation von Kationenkoordinationspolyedern (KKPs, CN=4...8), PAULING-Regeln
- metallischer Bindung $\Downarrow$
  - keine kovalente/gerichtete Bindung
  - kein (wesentlicher) Ladungsübertrag, vergleichbare Atomgrössen
  - grosse Koordinationszahlen (CN = 8 ... 12 ... 24)

1. Reine Metalle I

Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

Hoch-p/T-Formen

Zusammenfassung

Pingo-Link

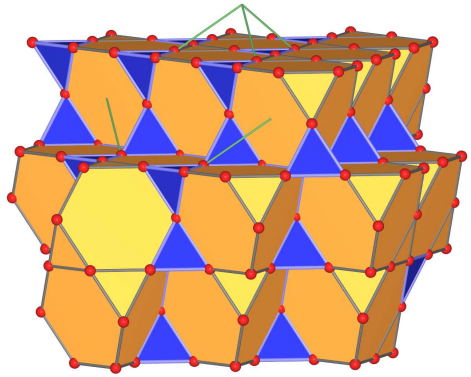
Strukturbeschreibung und -darstellung: Metalle und intermetallische Phasen

1. Stapelung ebener Netze
   - Beispiele: die drei Basisstrukturen der Metalle ⇒
   - SCHLÄFLI-Nomenklatur
   - JAGODZINSKI-Symbolik der Stapelfolgen
   - bei Elementen:
     - dichteste Kugelpackungen (3^6-Netze)
     - α-U, γ-Pu (s.u.)
   - bei Legierungen:
     - klassische AB_2-LAVES-Phasen (3.6.3.6.-Netze)
     - σ-Phasen, etc.
2. Durchdringung (Interpenetration) von Koordinationspolyedern
   - beste Beschreibung der lokalen Atomumgebung
   - immer möglich, aber besonders bei gleicher Atomsorte unübersichtlich
   - dichteste Packungen: Kuboktaeder, Antikuboktaeder ⇒
   - FK-Phasen: jedes Atom = Zentrum eines FK-Polyeders
     z.B. Durchdringung der Ikosaeder als 'kleinste' Koordinationspolyeder
3. 'Tiling'-Ansatz

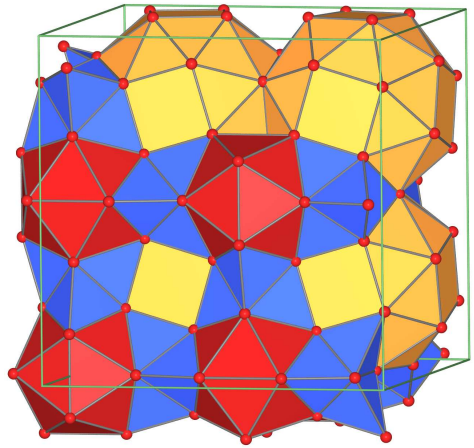
Einleitung
Struktur-Beschreibung u. -Darstellung
Die drei Basis-Strukturtypen
Varianten der Basistypen
Stapel-V.
Verzerrungs-V.
Besondere Strukturen
Elemente mit kovalenter Bindung (B2)
Hoch-p/T-Formen
Zusammenfassung
Pingo-Link

Strukturbeschreibung und -darstellung: Metalle und intermetallische Phasen (Forts.)

1. Stapelung ebener Netze
2. Durchdringung von Koordinationspolyedern
3. 'Tiling'-Ansatz
   - vollständige Raumparkettierung, Füllung ('Dekoration') der entsprechenden Polyeder
   - keine gute Beschreibung lokaler Koordinationen/Nachbarschaften
   - bekannt z.B. von:
     - CsCl: Packung von $[CsCl_8]$-Würfeln (C)
     - Salze: dichteste Anionen-Packungen + $2N$ T(L) und N O(L) (mit Kationen füllbar)
     - Perowskit-Struktur: $[CaO_{12}]$-Kuboktaeder (CO) + $[TiO_6]$-Oktaeder (O)
     - Ultramarin- und Zeolith-Strukturen
   - Beispiele für Legierungen ⇒
     - Laves-Phasen: Tetraeder (T, $[Cu_4]$) + gekappte Tetraeder (TT, $[Mg@Cu_{12}]$)
     - $NaZn_{13}$: 'Snub-Cube' ($[NaZn_{24}]$) + Ikosaeder (I, $[Zn@Zn_{12}]$) + Tetraederstern (TS, $[Zn_4@Zn_4]$))
   - für viele kubische Strukturen ↦ TO-'Tiling' ⇓
     - gekappte Oktaeder = β-Käfig (von Ultramarin) als Raumteiler
     - f.c.c.; b.c.c.; α-Mn (s.u.); γ-Messing ⇒



Raumteilung in $MgCu_2$



Raumteilung im $NaZn_{13}$-Typ

1. Reine Metalle I

Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

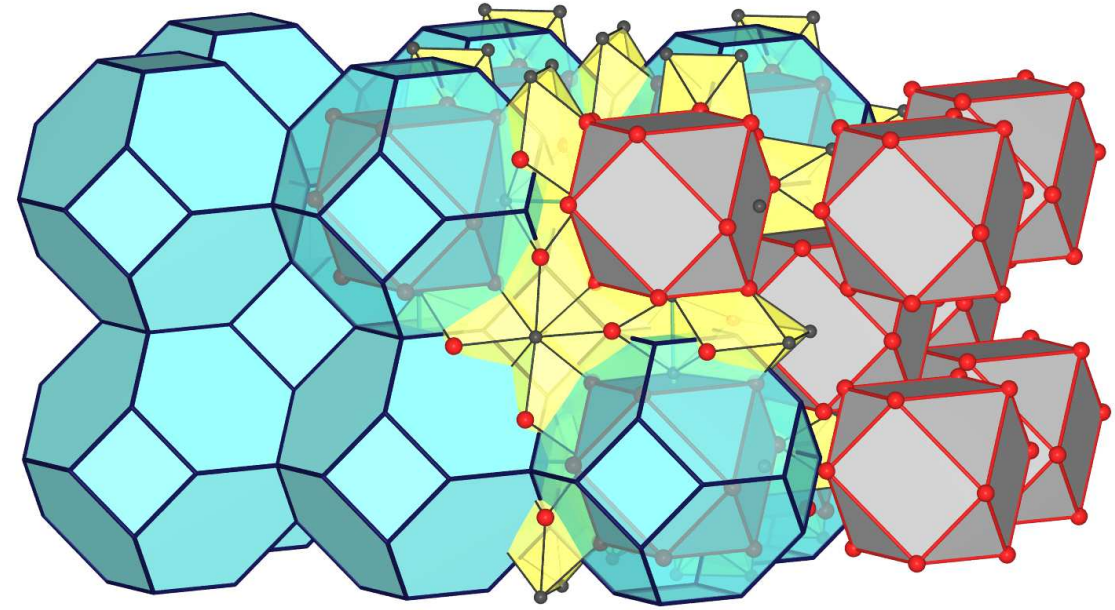
Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

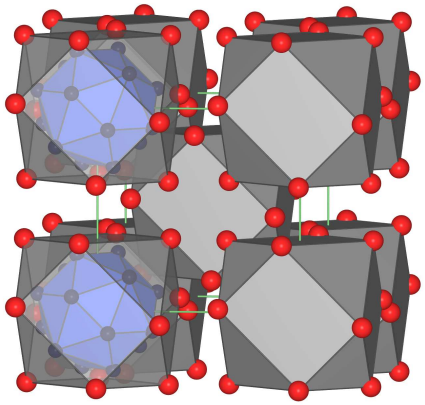
Hoch-p/T-Formen

Zusammenfassung

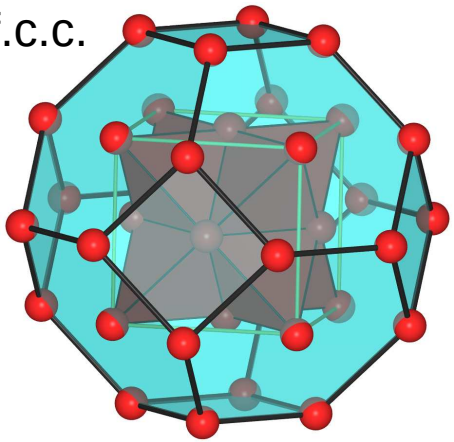
Pingo-Link

Strukturbeschreibung und -darstellung: TO-'Tiling'



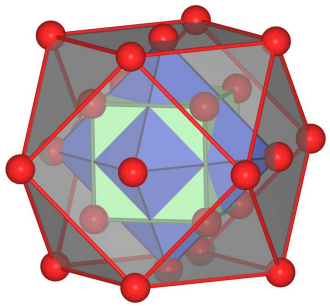


f.c.c.



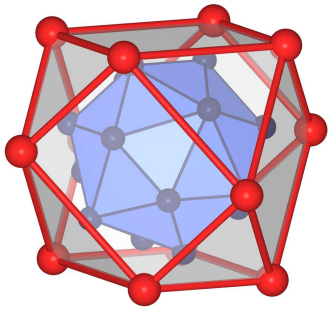
O+C+TO

b.c.c.



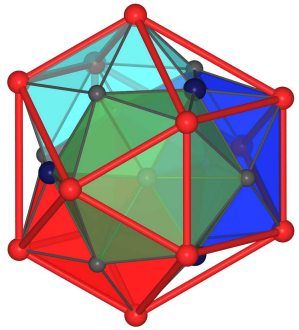
c+C+O+CO
27 Atome/TO

α– Mangan



c+TT+T+CO
29 Atome/TO

γ –Messing



iT+oT+O+CO
26 Atome/TO

TO: truncated octahedron (β-Käfig), cyan; C: cube; c: center atom

i/oT: inner/outer tetrahedron; O: octahedron; CO: cuboctahedron

1. Reine Metalle I

Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

Hoch-p/T-Formen

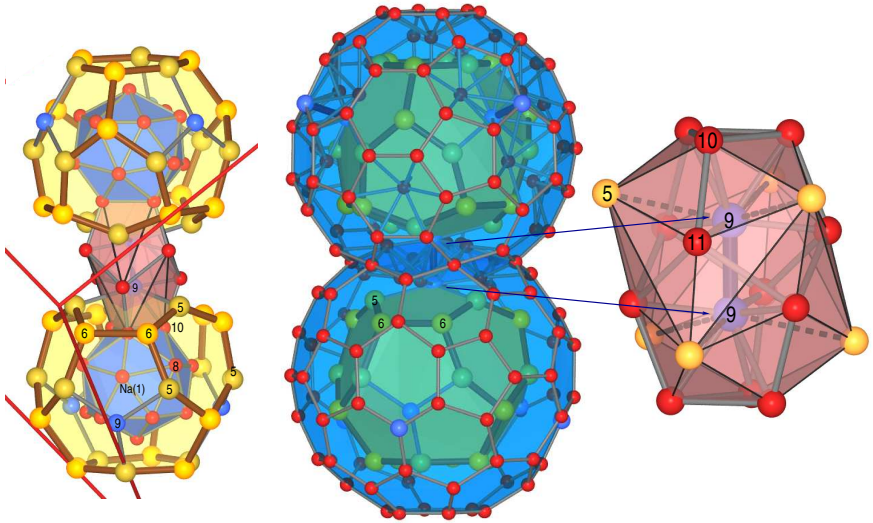
Zusammenfassung

Pingo-Link

Strukturbeschreibung und -darstellung: Metalle und intermetallische Phasen (Forts.)

1. Stapelung ebener Netze
2. Durchdringung (Interpenetration) von Koordinationspolyedern
3. 'Tiling'-Ansatz
4. 'Cluster'/'Schalen'-Ansatz
   - Beschreibung der Umgebung hochsymmetrischer Lagen (auch unbesetzter)
   - ebenfalls keine gute Beschreibung lokaler Koordinationen/ Nachbarschaften
   - Quasikristalle und ihre Approximanten (z.B. Tsai-Cluster)
   - z.B. Teil-Struktur von Zn-haltigem '$NaCd_2$' $\Downarrow$ [1]:

$$\mathrm{Na(1)@}FK^{16}_{28}\mathrm{[Cd(8,10)]}\ @F^{28}_{16}\mathrm{[Na(5,6)/Zn(9)]}\ @F^{76}_{40}\mathrm{[Cd(5,6,7,9,11,12)]})$$



[1]: I. Junker, C.R., *Z. Kristallogr. Suppl.* **43** (2023).

Strukturbeschreibung und -darstellung: Generelles

- wann immer möglich $\mapsto$ Strukturverwandtschaften nutzen
- z.T. beschreibbar mit kristallographischen Gruppe-Untergruppe-Beziehungen[1,2]
- auch anschaulich möglich/ausreichend
  - Verzerrungsvarianten
  - Stapelvarianten
- bei mehreren Atomsorten (also u.A. Intermetallische Phasen)
  - Ordnungs-Varianten (Substitutions-Mischkristalle, B2–B2-Phasen)
  - Lücken-aufgefüllte Varianten (z.B. ZINTL-Phasen)
  - 'Substitutions'-Varianten (Baugruppen)
    - $CaCu_5 \mapsto Th_2[Zn_2][Zn_{15}] = Th_2Zn_{17}$
    - $CsCl \mapsto Na[ZnZn_{12}] = NaZn_{13}$
  - Bindungs-aufgefüllte Varianten (primär Oxide/Sulfide etc.)

[1]: U. Müller: Symmetry relations between crystal structures (IUCr);
[2]: G-UG-Seminar, Dresden (2022).

1. Reine Metalle I
Einleitung
Struktur-Beschreibung u. -Darstellung
Die drei Basis-Strukturtypen
Varianten der Basistypen
Stapel-V.
Verzerrungs-V.
Besondere Strukturen
Elemente mit kovalenter Bindung (B2)
Hoch-p/T-Formen
Zusammenfassung
Pingo-Link

1 Einleitung

2 Strukturbeschreibung und -darstellung

3 Die drei Basis-Strukturtypen

4 Varianten der Basis-Strukturtypen
Stapel-Varianten
Verzerrungs-Varianten

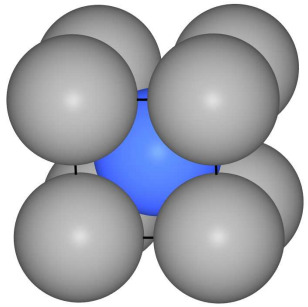
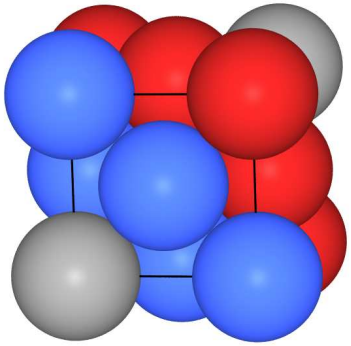
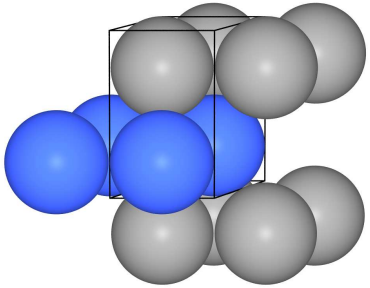
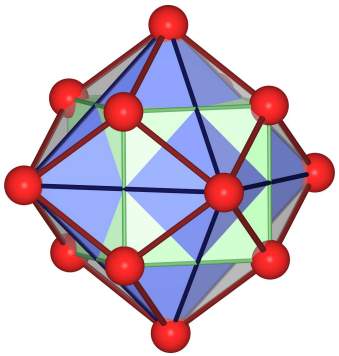
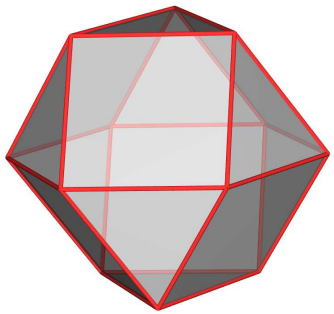
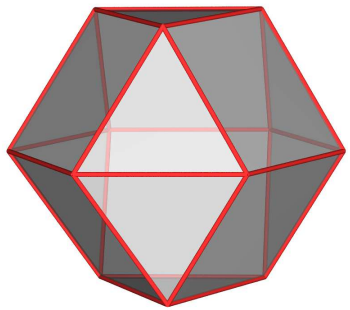
5 Besondere Strukturen

6 Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

7 Hochdruck- und -temperatur-Formen

8 Zusammenfassung

Die drei Basis-Strukturtypen

	b.c.c.	f.c.c.	h.c.p.
Name	W-Typ, A2	Cu-Typ, A1	Mg-Typ, A3
Raumerfüllung	68.02 %	74.05 %	
Elementarzelle			
Netze	4^4	3^6	
Stapelung	||:AB:||	||:ABC:||	||:AB:||
Koordinations-Polyeder	 Rhombendodekaeder	 Kuboktaeder	 Antikuboktaeder

1. Reine Metalle I

Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

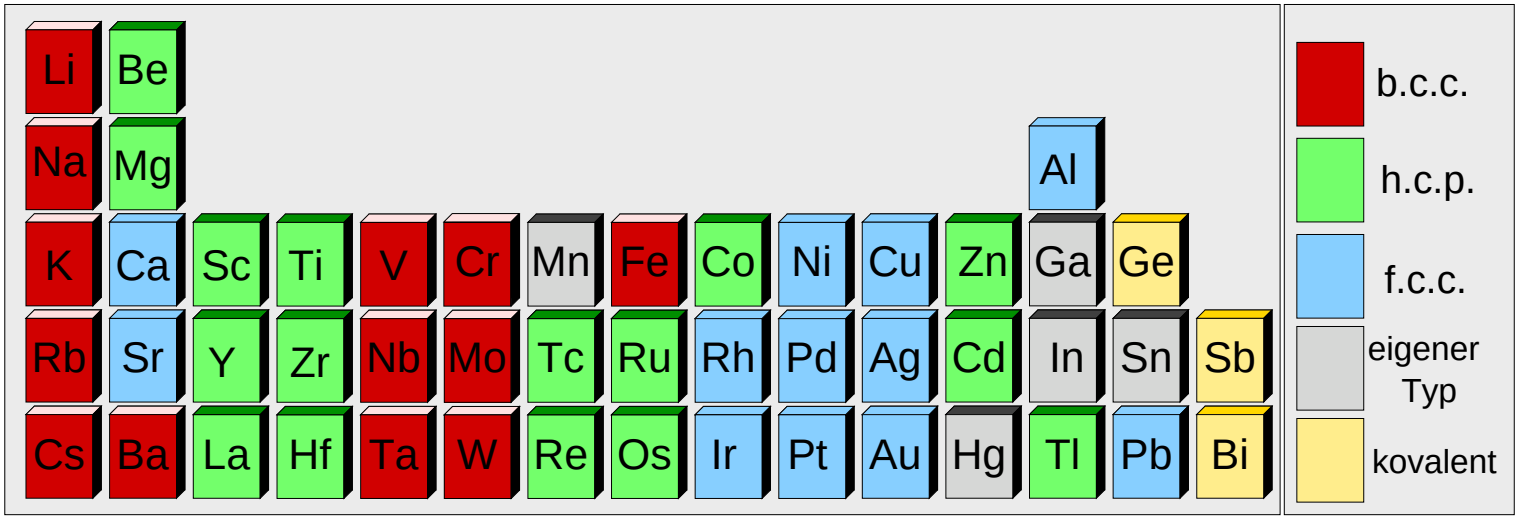
Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

Hoch-p/T-Formen

Zusammenfassung

Pingo-Link

Elementstrukturen der Metalle im PSE



?? Systematik ??

!! nur Normaldruck- und Normaltemperaturformen

1. Reine Metalle I

Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

Hoch-p/T-Formen

Zusammenfassung

Pingo-Link

1 Einleitung

2 Strukturbeschreibung und -darstellung

3 Die drei Basis-Strukturtypen

4 Varianten der Basis-Strukturtypen
Stapel-Varianten
Verzerrungs-Varianten

5 Besondere Strukturen

6 Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

7 Hochdruck- und -temperatur-Formen

8 Zusammenfassung

Varianten der Basistypen: Stapelvarianten (Polytype)

- andere Stapelfolgen hexagonal dichter Schichten (3^6)
- Jagodzinski-Nomenklatur:
- h/c für Umgebung jeder Schicht
- bei Elementen nicht sehr häufig

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

Einleitung
Struktur-Beschreibung u. -Darstellung
Die drei Basis-Strukturtypen
Varianten der Basistypen
Stapel-V.
Verzerrungs-V.
Besondere Strukturen
Elemente mit kovalenter Bindung (B2)
Hoch-p/T-Formen
Zusammenfassung
Pingo-Link

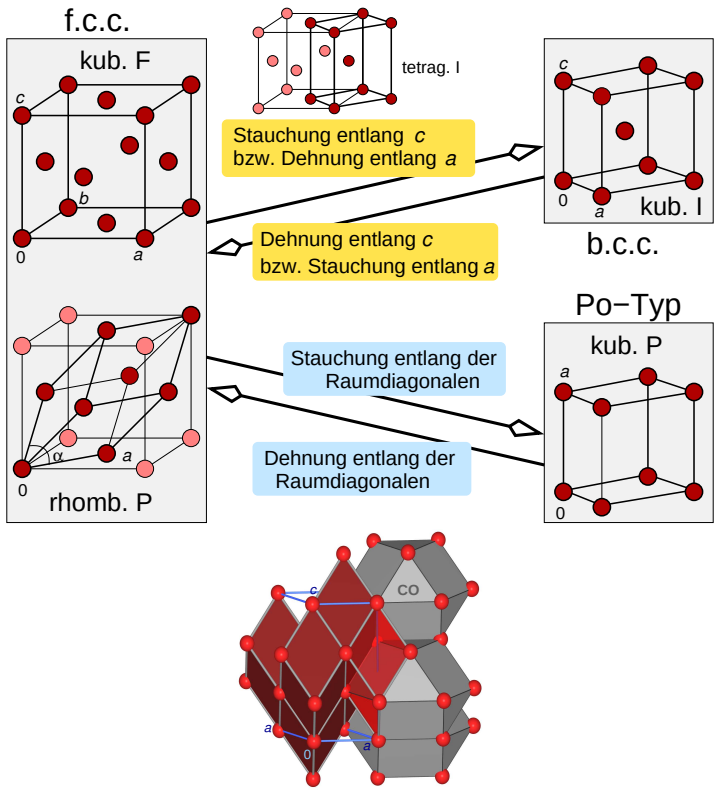
Varianten der Basistypen: Verzerrungsvarianten

Varianten von h.c.p. (c/a ideal: 1.63)

- Zn und Cd (B1) h.c.p. mit vergrößertem c/a-Verhältnis
  - $c/a = 1.9$
  - $\mapsto$ 6 nähere Nachbarn in der Schicht
  - $\mapsto$ 6 weitere Nachbarn zu benachbarten Schichten
  - z.B. für Zn: 6 $\times$ 265.9 pm, 6 $\times$ 290.6 pm
  - dichte Packung von 'Eiern'
- Y, Ho, Er, Tm: h.c.p. mit leicht verkleinertem c/a-Verhältnis (1.57)

Varianten von f.c.c.

- tetragonale Verzerrung: verkleinertes c/a-Verhältnis[1]
  - f.c.c. $\longleftrightarrow$ b.c.c. (Martensit-Umwandlung)
  - z.B. In: 4 $\times$ 325 pm, 8 $\times$ 338 pm
- rhomboedrische Verzerrung: gestauchte Raumdiagonale
  - f.c.c. $\mapsto$ α-Po ($cP1$)
  - z.B. Hg: $\alpha = 70.5°$ (statt 60°)



[1] Details im Video und Link zur VRML-2-Datei und Link zur x3d-Seite

1. Reine Metalle I

Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

Hoch-p/T-Formen

Zusammenfassung

Pingo-Link

1 Einleitung

2 Strukturbeschreibung und -darstellung

3 Die drei Basis-Strukturtypen

4 Varianten der Basis-Strukturtypen
Stapel-Varianten
Verzerrungs-Varianten

5 Besondere Strukturen

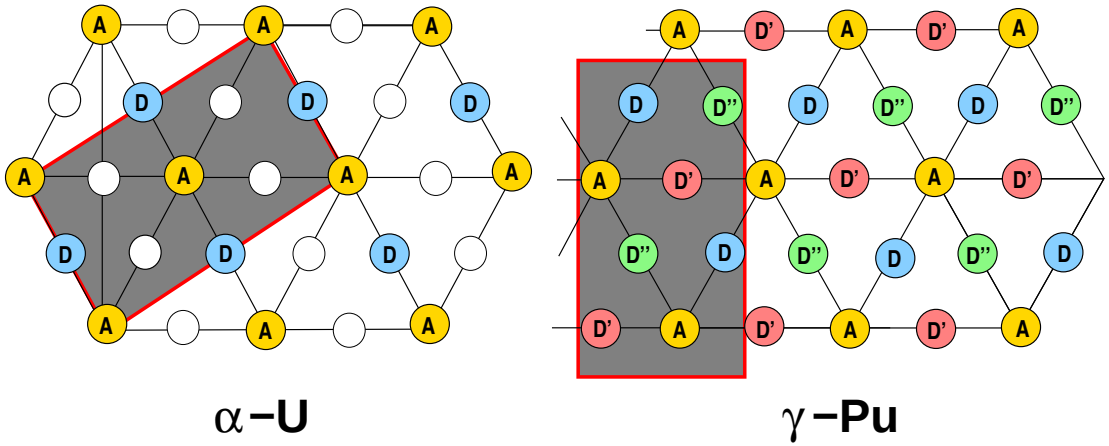
6 Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

7 Hochdruck- und -temperatur-Formen

8 Zusammenfassung

Uran und Plutonium

- beide Elemente, besonders Pu, mit vielen Modifikationen
- Prinzip der Strukturen:
  - dichteste Kugelpackungen in der Ebene
  - Stapelung über Kanten der Dreiecksmaschen (nicht Dreiecksmitten)
  - CN = 10



- einfachste Beispiele/Strukturtypen:
  - α-U: || :AD: ||, RG $Cmcm$ (RT-Form)
  - γ-Pu: || :ADD'D": || (HT-Form um 500 K)
    Pu mit sehr ungewöhnlicher Allotropie:
    TT/RT-Formen α/β mit ziemlich komplexen monoklinen Strukturen

1. Reine Metalle I

Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

Hoch-p/T-Formen

Zusammenfassung

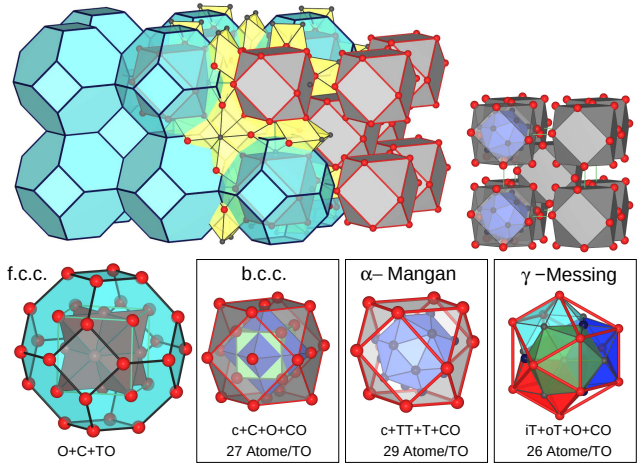
Pingo-Link

Mangan (A2)

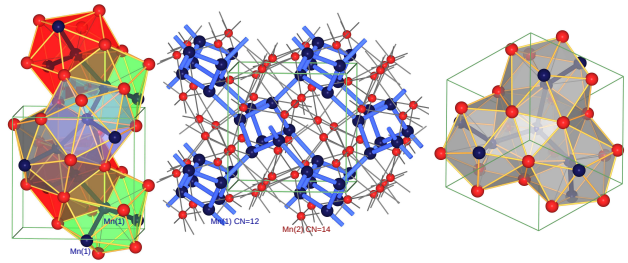
- 4 kubische, davon 2 komplizierte, Modifikationen als $f(T)$, CN 12-16
- α-Mn: A12, RG $I\bar{4}3m$, $cI58$ Atome/EZ
- 4 Lagen:
  - Mn(1) 2a: 0,0,0; Mn(2) 8c: x,x,x; Mn(3+4) 24g: x,x,z
  - TO-Parkettierung:
    c [Mn(1)] + TT [Mn(3)] + T [Mn(2)] + CO [Mn(4)]
    1 + 12 + 4 + 12 = 29

$<$95 K nicht kollineare AFM Ordnung

- β-Mn: A13 (707 – 1087 °C)
  - $cP20$, RG $P4_132$, a = 631.5 pm (!)
  - Mn(1) 8c: x,x,x, CN=12 (Ikosaeder)
  - Mn(2) 12d: CN=14
  - Mn(1) bilden Raumnetz wie Si in $SrSi_2$
- γ-Mn: f.c.c. (1087 – 1131 °C)
- δ-Mn: b.c.c. (1131 – 1245 °C)



Struktur von α-Mangan

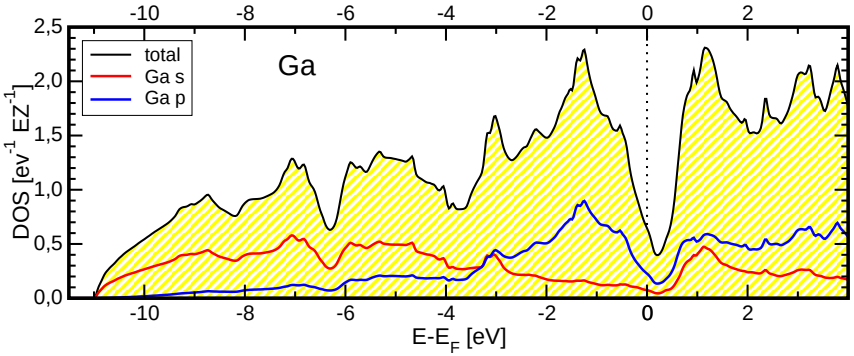


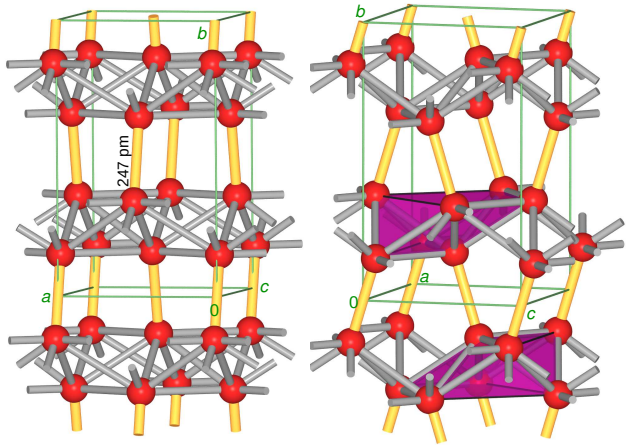
Struktur von β-Mangan

Einleitung
Struktur-Beschreibung u. -Darstellung
Die drei Basis-Strukturtypen
Varianten der Basistypen
Stapel-V.
Verzerrungs-V.
Besondere Strukturen
Elemente mit kovalenter Bindung (B2)
Hoch-p/T-Formen
Zusammenfassung
Pingo-Link

Gallium (B1)

- α-Ga, $T_M = 29.76$ °C (!!)
- orthorhombisch, $oC8$, RG $Cmce$, Ga auf $8f$, m..
- ungewöhnliche Ga-Koordinationssphäre
  - 1×247 pm (d.h. Ga_2-Hantel, auch in Schmelze)
  - 6×270-280 pm (in 'Gegenrichtung')
- $2e2c$-Bindung + Ga-Cluster (Ikosaeder-Kappen, $2e3c$-Bindung ?)
- Zustandsdichte mit Pseudo-Bandlücke





Kristallstruktur von α-Ga

1. Reine Metalle I

Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

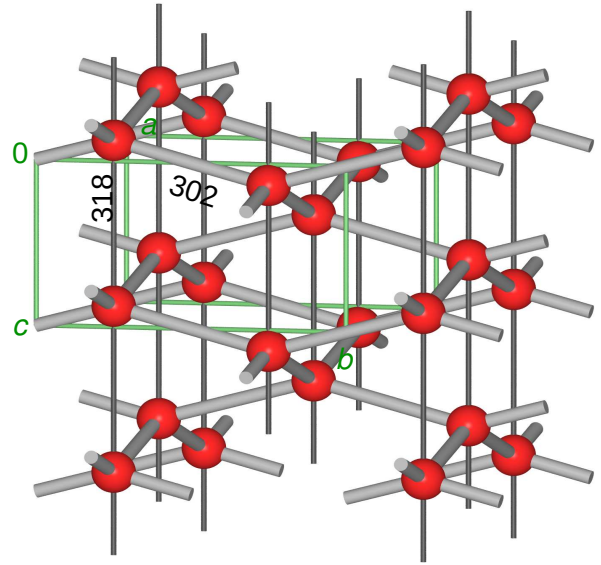
Hoch-p/T-Formen

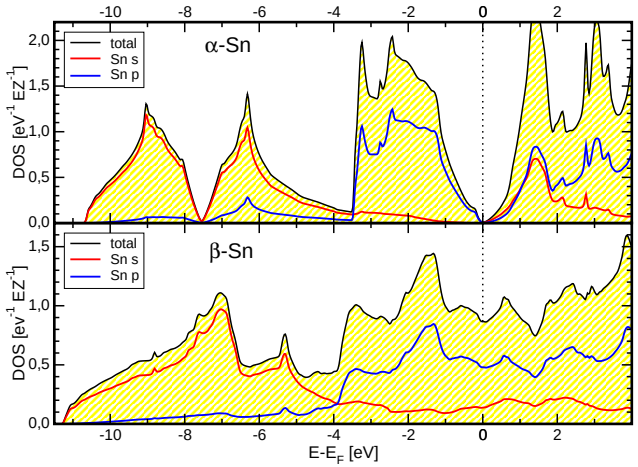
Zusammenfassung

Pingo-Link

β-Zinn (B1)

- β-Sn = weißes/metallisches Sn $\Rightarrow$
- RT-Form, stabil > 13 °C
- $tI4$, RG $I4_1/amd$
- Sn $4a$: $0, \frac{3}{4}, \frac{1}{8}$; $\bar{4}m2$
- ableitbar von α/grauem Sn (Diamant-Struktur, gestaucht)
- Sn-Koordination
  - gestauchtes Tetraeder: 4×302 pm
  - 2 weitere Sn über aufgeweiteten Kanten: 2×318 pm
  - vgl. auch α-Po: CN $= 6$ (Oktaeder)
- im Unterschied zu α-Sn: hohe DOS(E_F) $\mapsto$ metallisch $\Rightarrow$





1 Einleitung

2 Strukturbeschreibung und -darstellung

3 Die drei Basis-Strukturtypen

4 Varianten der Basis-Strukturtypen
Stapel-Varianten
Verzerrungs-Varianten

5 Besondere Strukturen

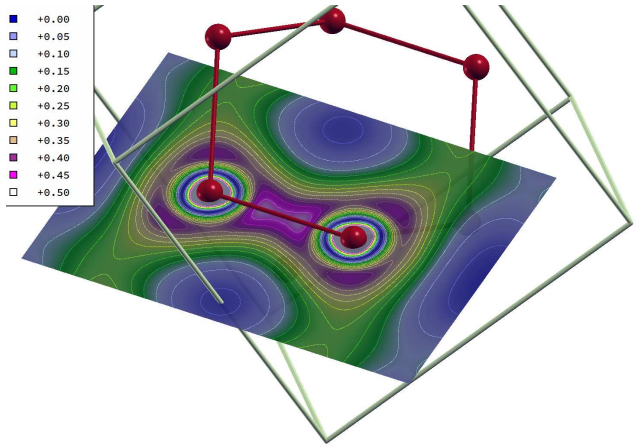
6 Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

7 Hochdruck- und -temperatur-Formen

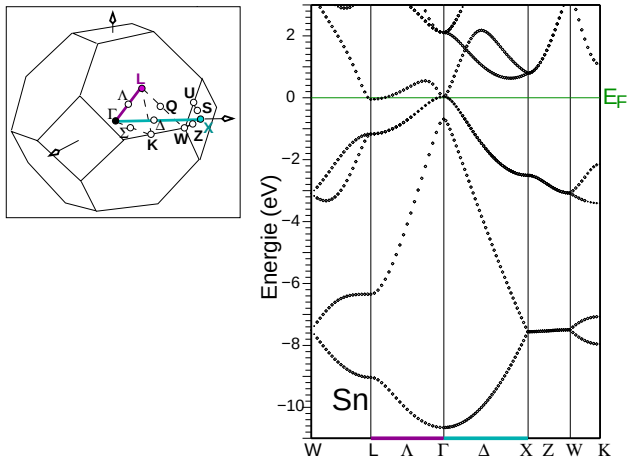
8 Zusammenfassung

B2-Elemente

- einfache kovalente Bindungskonzepte
  - 'Bindigkeit' folgt der 8-N-Regel (N=HG-Nummer)
  - lokale Umgebung folgt dem VSEPR-Konzept
- elektronische Strukturen
  - ρ mit deutlichen bindungskritischen Punkten $\Rightarrow$
  - DOS(E_F) = 0, häufig mit Bandlücken $\mapsto$ Halbleiter
  - Bandstrukturen mit LCAO-Ansatz erklärbar $\Rightarrow$
  - Bandsteigungen VB/LB $\mapsto$ Beweglichkeiten der Ladungsträger
- weitere Eigenschaften
  - spröde
  - hohe Schmelz- und Siedepunkte



ρ [$e^- \text{Å}^{-3}$] in elementarem Ge



Bandstruktur von α-Sn

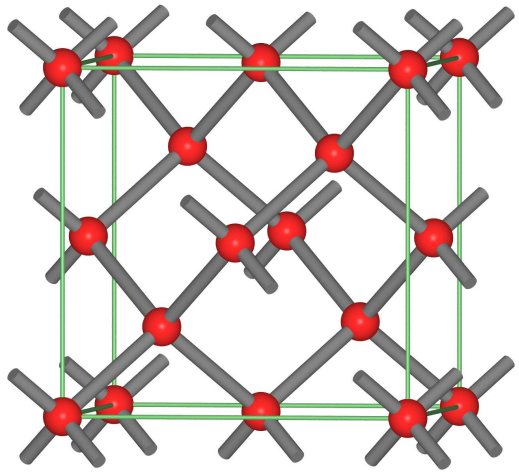
Einleitung
Struktur-Beschreibung u. -Darstellung
Die drei Basis-Strukturtypen
Varianten der Basistypen
Stapel-V.
Verzerrungs-V.
Besondere Strukturen
Elemente mit kovalenter Bindung (B2)
Hoch-p/T-Formen
Zusammenfassung
Pingo-Link

$N = 4$: Si, Ge und α-Sn

- $8 - N = 4$-bindig; tetraedrisch
- $\Rightarrow$ Diamant-Struktur (nur kubisch!)
- RG $Fd3m$, $cF8$
- Atome auf $8a$: $\frac{1}{8},\frac{1}{8},\frac{1}{8}$ (2. Aufst.)
- wichtigste Halbleitermaterialien
- leider indirekte Bandlücken

Substanz (Modifikation)	Typ der BL	E_g [eV] bei 0 K
C (Diamant)	i	5.4
Si	i	1.17
Ge	i	0.744
Sn (α)	d	0.08
As, Sb, Bi		0
GaP	i	2.26
GaAs	d	1.42
InAs	d	0.36
InSb	d	0.17
CdS	d	2.582
CdSe	d	1.840
$CuInSe_2$ (CIS)	d	1.02

Germanium-Einkristall

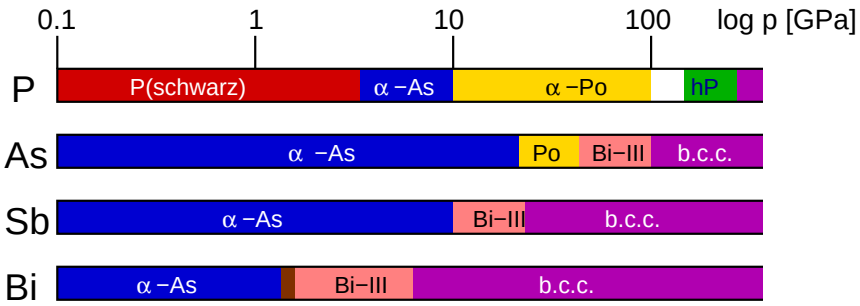


Diamant-Struktur (1. Aufst.)

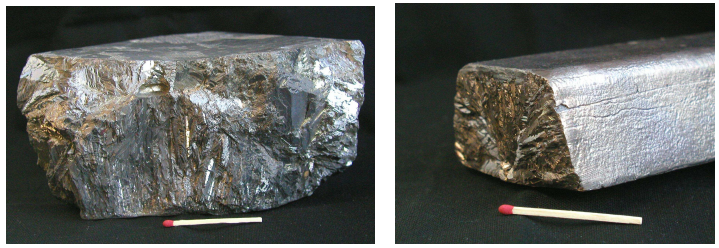
Einleitung
Struktur-Beschreibung u. -Darstellung
Die drei Basis-Strukturtypen
Varianten der Basistypen
Stapel-V.
Verzerrungs-V.
Besondere Strukturen
Elemente mit kovalenter Bindung (B2)
Hoch-p/T-Formen
Zusammenfassung
Pingo-Link

$N = 5$: As, Sb und α-Bi

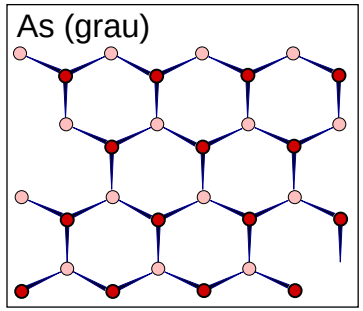
- $8 - N = 3$-bindig
- ψ-tetraedrische Koordination
- alle isotyp, A7-Typ
- rhomboedrisch: ||:ABC:||-Stapelung gewellter Sechseckschichten
- CN = 3 (+ 3), z.B. As: 3 × 252 pm (intra) + 3 × 312 pm (inter)
- Hochdruck-Allotrope
  - Druckhomologen-Regel, Druck–Abstands-Paradoxon
  - Übergang: kovalent - Oktettaufweitung (Po) - Metallstrukturen
  - Bi-III

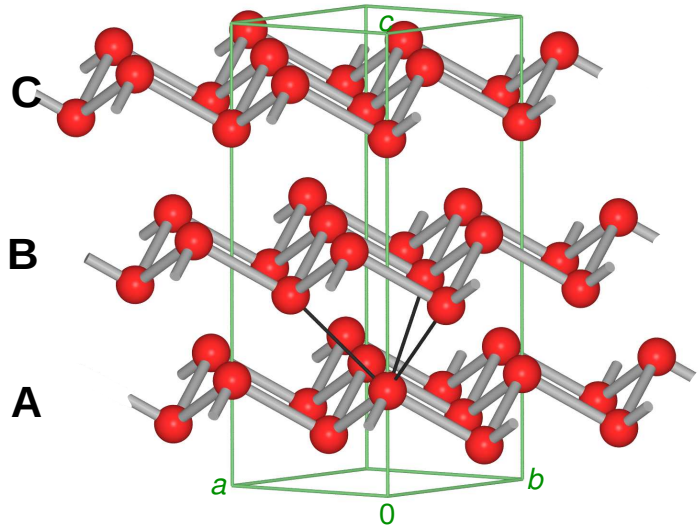


Hochdruckformen der Pentele



Antimon (links) und Bismut (rechts)





Struktur von grauem As

1. Reine Metalle I

Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

Hoch-p/T-Formen

Zusammenfassung

Pingo-Link

1 Einleitung

2 Strukturbeschreibung und -darstellung

3 Die drei Basis-Strukturtypen

4 Varianten der Basis-Strukturtypen
Stapel-Varianten
Verzerrungs-Varianten

5 Besondere Strukturen

6 Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

7 Hochdruck- und -temperatur-Formen

8 Zusammenfassung

Hochdruck- und Hochtemperatur-Formen von A/B1-Metallen

- Polymorphie extrem häufig, da geringe Unterschiede in Gitterenergien
- T-Abhängigkeit, einige Beispiele:

  Fe α-Fe (b.c.c.) $\xrightarrow{910^\circ\mathrm{C}}$ γ-Fe (f.c.c.) $\xrightarrow{1390^\circ\mathrm{C}}$ δ-Fe (b.c.c.) $\xrightarrow{1538^\circ\mathrm{C}}$ Schmelze

  Ca f.c.c. $\xrightarrow{464^\circ\mathrm{C}}$ b.c.c. (h.c.p. mit 0.2 atom-% H)
  (FERMI-Kugel touchiert BRILLOUIN-Zonen-Rand v. b.c.c.)

  Sn (s.o.)

  Mn (s.o.)
- p-Abhängigkeit, einige Beispiele

  A1 besonders die Alkali- und Erdalkalimetalle bilden zahlreiche sehr interessante Hochdruckformen (modulierte Strukturen, 'Elektride' etc.)

  Rb s. hier für Rubidium (mit VRML-Bildern)

  div. guter Übersichtsartikel: *Chem. Soc. Rev.* **35**, 943–963 (2006).
- pT-Diagramme nur selten vollständig bekannt

  Na pT-Diagramm von Na, Nature Communication (2022)

1. Reine Metalle I

Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

Hoch-p/T-Formen

Zusammenfassung

Pingo-Link

1 Einleitung

2 Strukturbeschreibung und -darstellung

3 Die drei Basis-Strukturtypen

4 Varianten der Basis-Strukturtypen
Stapel-Varianten
Verzerrungs-Varianten

5 Besondere Strukturen

6 Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

7 Hochdruck- und -temperatur-Formen

8 Zusammenfassung

Zusammenfassung und Ausblick

- Einteilung der metallischen Elemente
- strukturbestimmende Grössen
- Strukturbeschreibung wegen hoher CN schwierig $\mapsto$ alternative Beschreibungen
- Kristallchemie

A1/A2 bis auf wenige Ausnahmen (Mn) einfach
B1 leichte Abweichungen/Verzerrungen (Zn, Hg) bis Sonderstrukturen (Ga)
B2 kovalente Konzepte greifen, Halbleiter/Pseudobandlücken

- Polymorphie f(p, T) häufig

?? Wann welche Struktur und warum ??

$\mapsto$ Reine Metalle II:

- chemische Bindung, Gitterenergien
- elektrische und thermodynamische Eigenschaften
- magnetische Eigenschaften/Strukturen
- mechanische Eigenschaften, Einfluss des Gefüges

1. Reine Metalle I
Einleitung
Struktur-Beschreibung u. -Darstellung
Die drei Basis-Strukturtypen
Varianten der Basistypen
Stapel-V.
Verzerrungs-V.
Besondere Strukturen
Elemente mit kovalenter Bindung (B2)
Hoch-p/T-Formen
Zusammenfassung
Pingo-Link

Pingo-Link

https://pingo.coactum.de/events/802805/

Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

Hoch-p/T-Formen

Zusammenfassung

Pingo-Link