

1. Reine Metalle I

Einteilung, strukturbestimmende Größen, Strukturchemie



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

Zusammen-
fassung

Pingo-Link

Vorlesung INTERMETALLISCHE PHASEN, Sommersemester 2025
Stefanie Gärtner (UR), Constantin Hoch (LMU), Caroline Röhr (ALU)

- 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

Zusammen-
fassung

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

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	2											III	IV	V	VI	VII	VIII
I	II																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		

Einleitung

Struktur-Beschreibung u.
-DarstellungDie drei Basis-
StrukturtypenVarianten der
Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere
StrukturenElemente mit
kovalenter
Bindung (B2)Hoch- p /T-
FormenZusammen-
fassung

Pingo-Link

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

- ▶ geringe Elektronegativitäten $\mapsto \Sigma EN$ klein, ΔEN klein
- ▶ kleine Valenzelektronenzahlen

Einleitung

Struktur-Beschreibung u.
-DarstellungDie drei Basis-
StrukturtypenVarianten der
Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere
StrukturenElemente mit
kovalenter
Bindung (B2)Hoch- p / T -
FormenZusammen-
fassung

Pingo-Link

Einleitung

Struktur-Beschreibung u.
-Darstellung

Die drei Basis-
Strukturtypen

Varianten der
Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere
Strukturen

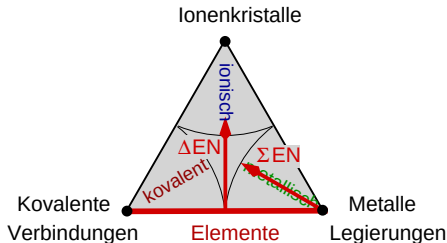
Elemente mit
kovalenter
Bindung (B2)

Hoch- p / T -
Formen

Zusammen-
fassung

Pingo-Link

Bindungstypen nach EN



¹: ANTON EDUARD VAN ARKEL (1893-1976); ²: JAN ARNOLD ALBERT KETELAAR (1908-2001)

VAN ARKEL¹-KETELAAR²-Dreieck der Bindungstypen

1. Reine
Metalle I

Einleitung

Struktur-Beschreibung u.
-Darstellung

Die drei Basis-
Strukturtypen

Varianten der
Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere
Strukturen

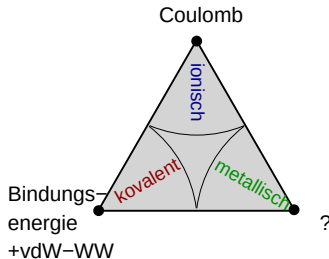
Elemente mit
kovalenter
Bindung (B2)

Hoch- p/T -
Formen

Zusammen-
fassung

Pingo-Link

Stabilität?



¹: ANTON EDUARD VAN ARKEL (1893-1976); ²: JAN ARNOLD ALBERT KETELAAR (1908-2001)

VAN ARKEL¹-KETELAAR²-Dreieck der Bindungstypen

1. Reine
Metalle I

Einleitung

Struktur-Beschreibung u.
-Darstellung

Die drei Basis-
Strukturtypen

Varianten der
Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere
Strukturen

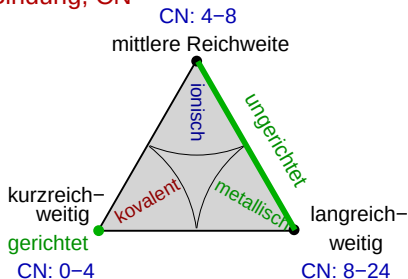
Elemente mit
kovalenter
Bindung (B2)

Hoch- p / T -
Formen

Zusammen-
fassung

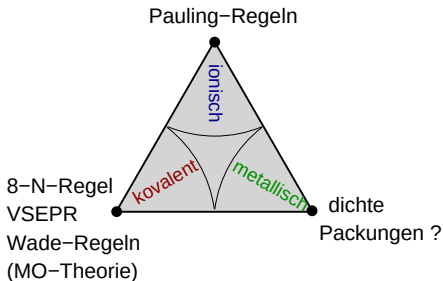
Pingo-Link

Bindung, CN



¹: ANTON EDUARD VAN ARKEL (1893-1976); ²: JAN ARNOLD ALBERT KETELAAR (1908-2001)

einfache Struktur-Konzepte



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

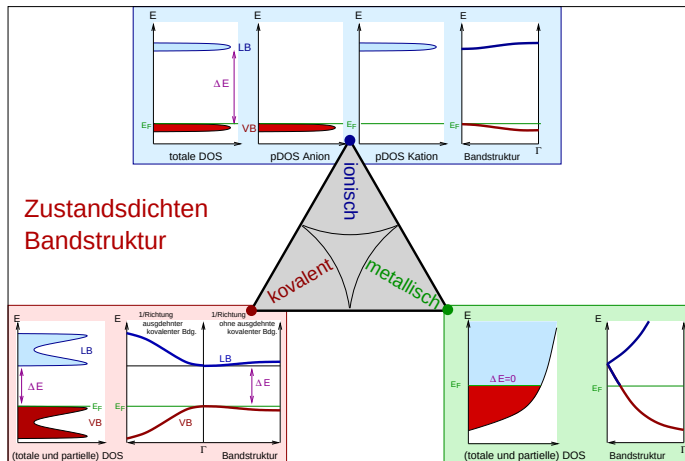
Zusammenfassung

Pingo-Link

¹: ANTON EDUARD VAN ARKEL (1893-1976); ²: JAN ARNOLD ALBERT KETELAAR (1908-2001)

VAN ARKEL¹-KETELAAR²-Dreieck der Bindungstypen

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: ANTON EDUARD VAN ARKEL (1893-1976); ²: JAN ARNOLD ALBERT KETELAAR (1908-2001)

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

Einleitung

Struktur-Beschreibung u.
-DarstellungDie drei Basis-
StrukturtypenVarianten der
Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere
StrukturenElemente mit
kovalenter
Bindung (B2)Hoch- p/T -
FormenZusammen-
fassung

Pingo-Link

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

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

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 $\text{DOS}_{E_F} = 0$ (Sn, As, Sb, Bi)

Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basistypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

Hoch- p/T -Formen

Zusammenfassung

Pingo-Link

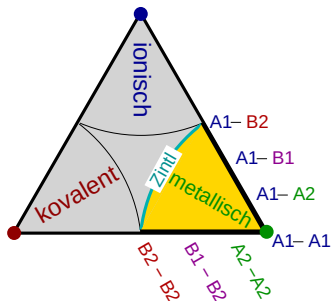
Strukturbestimmende Grössen

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

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

¹: PAULING; ²: GSCHEIDNER/WABER für CN = 12

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

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

Zusammen-
fassung

Pingo-Link

bekannt bei ...

► kovalenter Bindung

- bindungskritische Punkte (BCP) der e^- -Dichte ρ
- Beschreibung der kovalenten Verbände (z.B. 'Stick-and-Ball'-Darstellung)
- Bindigkeit ($CN \leq 4$, 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 ↓

- keine kovalente/gerichtete Bindung
- kein (wesentlicher) Ladungsübertrag, vergleichbare Atomgrößen
- grosse Koordinationszahlen ($CN = 8 \dots 12 \dots 24$)

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. 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 Stapelung ebener Netze

- ▶ Beispiele: die drei Basisstrukturen der Metalle $\Rightarrow$
- ▶ 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.

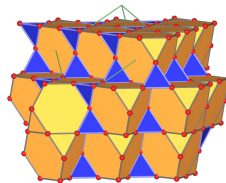
② Durchdringung (Interpenetration) von Koordinationspolyedern

- ▶ beste Beschreibung der lokalen Atomumgebung
- ▶ immer möglich, aber besonders bei gleicher Atomsorte unübersichtlich
- ▶ dichteste Packungen: Kuboktaeder, Antikuboktaeder $\Rightarrow$
- ▶ FK-Phasen: jedes Atom = Zentrum eines FK-Polyeders
z.B. Durchdringung der Ikosaeder als 'kleinste' Koordinationspolyeder

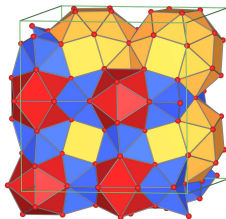
③ 'Tiling'-Ansatz

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 $[\text{CsCl}_8]$ -Würfeln (C)
 - Salze: dichteste Anionen-Packungen + $2N$ T(L) und N O(L) (mit Kationen füllbar)
 - Perowskit-Struktur: $[\text{CaO}_{12}]$ -Kuboktaeder (CO) + $[\text{TiO}_6]$ -Oktaeder (O)
 - Ultramarin- und Zeolith-Strukturen
 - ▶ Beispiele für Legierungen $\Rightarrow$
 - LAVES-Phasen: Tetraeder (T, $[\text{Cu}_4]$) + gekappte Tetraeder (TT, $[\text{Mg}@\text{Cu}_{12}]$)
 - NaZn_{13} : 'Snub-Cube' ($[\text{NaZn}_{24}]$) + Ikosaeder (I, $[\text{Zn}@\text{Zn}_{12}]$) + Tetraederstern (TS, $[\text{Zn}_4@\text{Zn}_4]$)
 - ▶ für viele kubische Strukturen $\mapsto$ TO-'Tiling' $\Downarrow$
 - gekappte Oktaeder = β -Käfig (von Ultramarin) als Raumteiler
 - f.c.c.; b.c.c.; α -Mn (s.u.); γ -Messing $\Rightarrow$



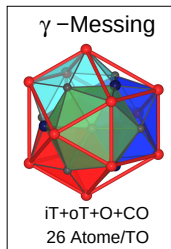
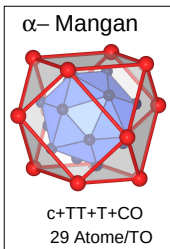
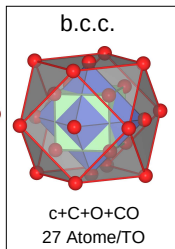
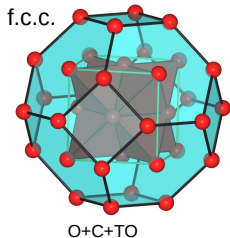
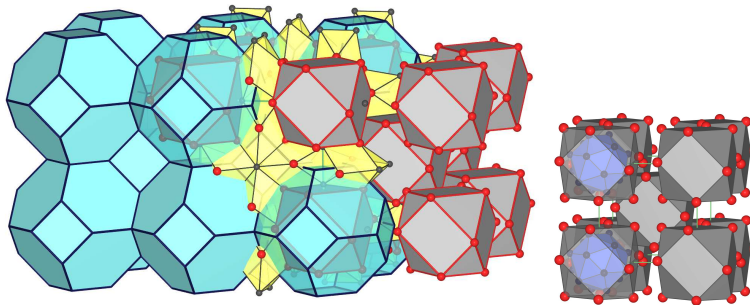
Raumteilung in MgCu_2



Raumteilung im NaZn_{13} -Typ

Strukturbeschreibung und -darstellung: TO-'Tiling'

1. Reine
Metalle I



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

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

Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

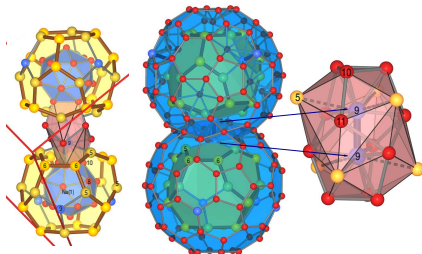
Hoch- p/T -Formen

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 'NaCd₂' $\downarrow$ ¹:
 $\text{Na}(1)@FK_{28}^{16}[\text{Cd}(8,10)] @F_{16}^{28}[\text{Na}(5,6)/\text{Zn}(9)] @F_{40}^{76}[\text{Cd}(5,6,7,9,11,12)]$



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

- ▶ 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)
 - $\text{CaCu}_5 \mapsto \text{Th}_2[\text{Zn}_2][\text{Zn}_{15}] = \text{Th}_2\text{Zn}_{17}$
 - $\text{CsCl} \mapsto \text{Na}[\text{ZnZn}_{12}] = \text{NaZn}_{13}$
 - ▶ Bindungs-aufgefüllte Varianten (primär Oxide/Sulfide etc.)

¹: U. Müller: Symmetry relations between crystal structures (IUCr);

²: G-UG-Seminar, Dresden (2019).

- 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)

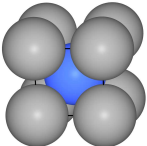
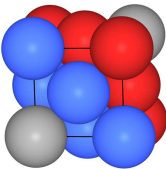
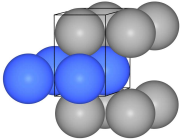
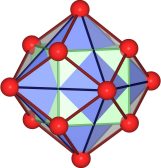
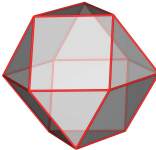
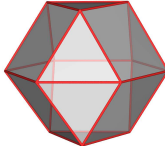
Hoch- p / T -
Formen

Zusammen-
fassung

Pingo-Link

Die drei Basis-Strukturtypen

1. Reine
Metalle I

	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

Einleitung

Struktur-Beschreibung u.
-Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

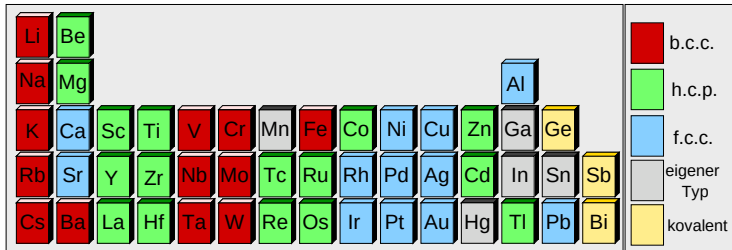
Besondere Strukturen

Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

Hoch- p / T -Formen

Zusammenfassung

Pingo-Link



?? Systematik ??

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

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: 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	Schichtfolge	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 Basistypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

Hoch- p/T -Formen

Zusammenfassung

Pingo-Link

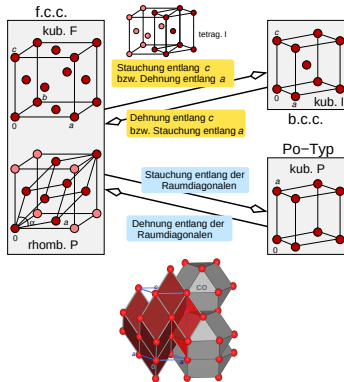
Varianten der Basistypen: Verzerrungsvarianten

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: 6×265.9 pm, 6×290.6 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 -Verhältnis¹
 - ▶ f.c.c. $\longleftrightarrow$ b.c.c.
(Martensit-Umwandlung)
 - ▶ z.B. **In**: 4×325 pm, 8×338 pm
- ▶ rhomboedrische Verzerrung:
gestauchte Raumdiagonale
 - ▶ f.c.c. $\mapsto$ α -Po ($cP1$)
 - ▶ z.B. **Hg**: $\alpha = 70.5^\circ$ (statt 60°)



- 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

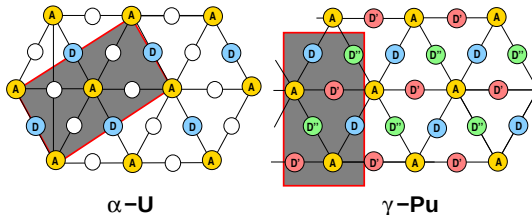
Elemente mit
kovalenter
Bindung (B2)

Hoch- p / T -
Formen

Zusammen-
fassung

Pingo-Link

- ▶ 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:
 - ▶ $\alpha\text{-U}$: || :AD: ||, RG $Cmcm$ (RT-Form)
 - ▶ $\gamma\text{-Pu}$: || :ADD'D'': || (HT-Form um 500 K)
- Pu mit sehr ungewöhnlicher Allotropie:
TT/RT-Formen α/β mit ziemlich komplexen monoklinen Strukturen

Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

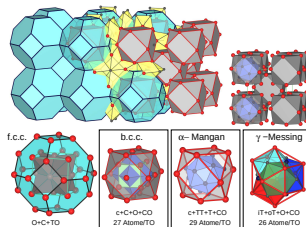
Hoch- p /T-Formen

Zusammenfassung

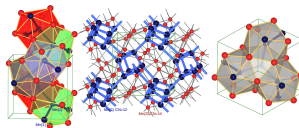
Pingo-Link

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

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

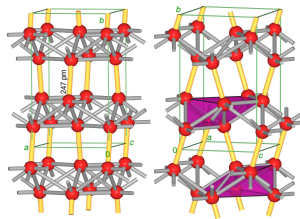
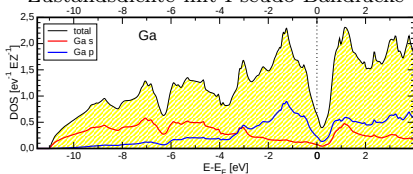
Zusammenfassung

Pingo-Link

Gallium (B1)

1. Reine
Metalle I

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



Kristallstruktur von α -Ga

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

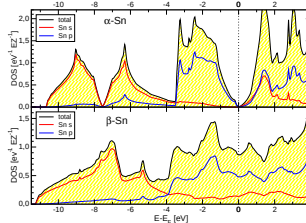
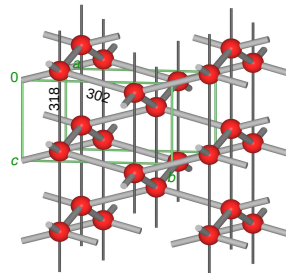
Zusammen-
fassung

Pingo-Link

β -Zinn (B1)

1. Reine
Metalle I

- ▶ β -Sn = weißes/metallisches Sn $\Rightarrow$
- ▶ RT-Form, stabil $> 13^\circ\text{C}$
- ▶ $tI4$, 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: $4 \times 302\text{ pm}$
 - ▶ 2 weitere Sn über aufgeweiteten Kanten: $2 \times 318\text{ pm}$
 - ▶ vgl. auch α -Po: CN = 6 (Oktaeder)
- ▶ im Unterschied zu α -Sn: hohe $\text{DOS}(E_F)$
 $\mapsto$ metallisch $\Rightarrow$



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

Zusammen-
fassung

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

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

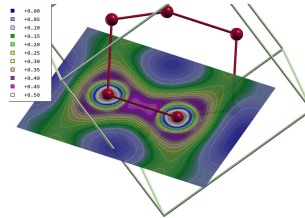
Zusammen-
fassung

Pingo-Link

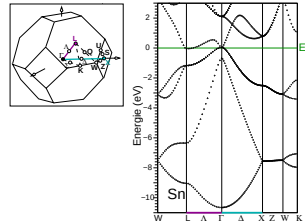
B2-Elemente

1. Reine Metalle I

- ▶ 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 $\Rightarrow$
 - ▶ $\text{DOS}(E_F) = 0$, 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



$\rho [e^- \text{Å}^{-3}]$ 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

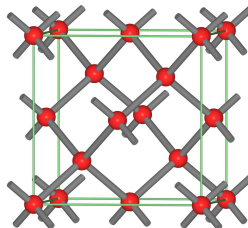
$N = 4$: Si, Ge und α -Sn

- ▶ $8 - N = 4$ -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.)

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)

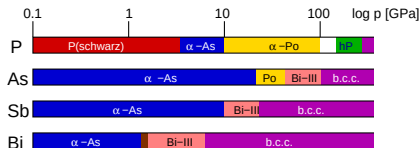
Hoch- p/T - Formen

Zusammen- fassung

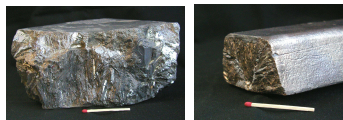
Pingo-Link

$N = 5$: As, Sb und α -Bi

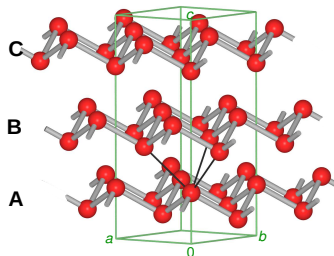
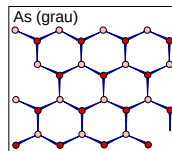
- ▶ $8 - N = 3$ -bindig
- ▶ ψ -tetraedrische Koordination
- ▶ alle isotyp, A7-Typ
- ▶ rhomboedrisch: $||:ABC:||$ -Stapelung gewellter Sechseckschichten
- ▶ CN = 3 (+ 3), z.B. As: 3×252 pm (intra) + 3×312 pm (inter)
- ▶ Hochdruck-Allotrope
 - ▶ Druckhomologen-Regel, Druck-Abstands-Paradoxon
 - ▶ Übergang: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

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

Zusammen-
fassung

Pingo-Link

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

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)

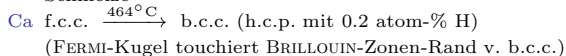
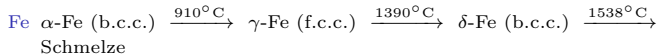
Hoch- p/T -
Formen

Zusammen-
fassung

Pingo-Link

- Polymorphie extrem häufig, da geringe Unterschiede in Gitterenergien

- **T-Abhängigkeit**, einige Beispiele:



Sn (s.o.)

Mn (s.o.)

- **p-Abhängigkeit**, einige Beispiele

Al 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 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

Zusammenfassung und Ausblick

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

Zusammen-
fassung

Pingo-Link

- ▶ 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



<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

Zusammen-
fassung

Pingo-Link