Vorlesung

Intermetallische Phasen

Caroline Röhr

SS 2017

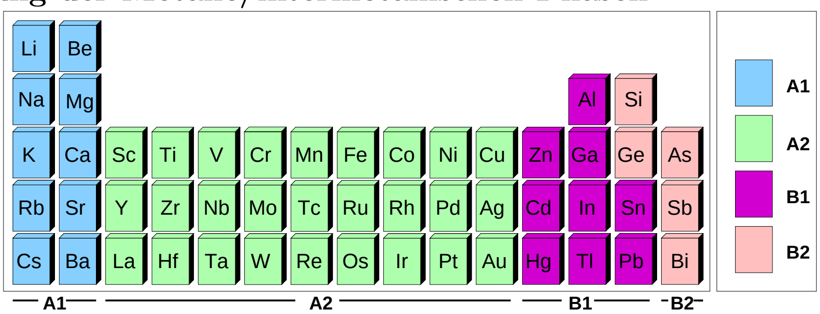
Inhaltsübersicht (vorläufig, noch ohne Exkurse)

1.2. Metalle, strukturbestimmende Größen

	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**
χ	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

Elektronegativitäten (χ) und metallische Radien (für CN=12, für die angegebenen Valenzen)

1.3 Einteilung der Metalle/intermetallischen Phasen



Einteilung der metallischen Elemente

1.3 Einteilung der Metalle/intermetallischen Phasen (Forts.)

	A1	A2	B1	B2
A1	Δr klein: vollständige Löslichkeit bei gleicher Valenzelektronenzahl; Δr groß: Laves-Phasen u.ä. oder keine Verbindungsbildung	stöchiometrisch scharfe Verbindungen, unterschiedliche Strukturen, Laves-Phasen	stöchiometrisch scharfe Verbindungen, Laves-Phasen, viele besondere Strukturen, CsCl- und NaTl-Typ, Clusterverbindungen, Übergänge zu den Zintl-Phasen	Zintl-Phasen
A2		da Δr klein: feste Lösungen, große Phasenbreiten, Überstrukturen und Ordnungsvarianten	Hume-Rothery-Phasen (Elektronenverbindungen)	NiAs-Varianten (CdI_2 ↦ NiAs ↦ Ni_2Ge (z.T. mit Phasenbreiten)); MoS_2, Pyrit
B1			Elemente derselben Gruppe: feste Lösungen; Elemente unterschiedlicher Gruppen: meist stöchiometrisch	
B2				scharfe Verbindungen mit kovalenten Bindungsanteilen (Grimm-Sommerfeld-Verbindungen, Halbleiter)

Übersicht intermetallische Phasen nach Elementkombinationen

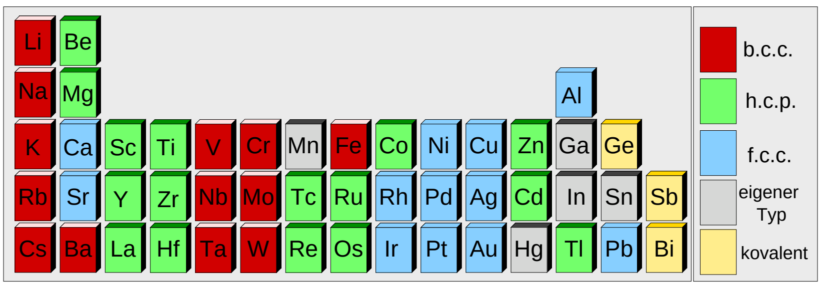
1.4 Literatur

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

Web-Seite: ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/intermetallische_0.html

2. Elementare Metalle, Metallischer Zustand

2.1. Physikalische und chemische Eigenschaften

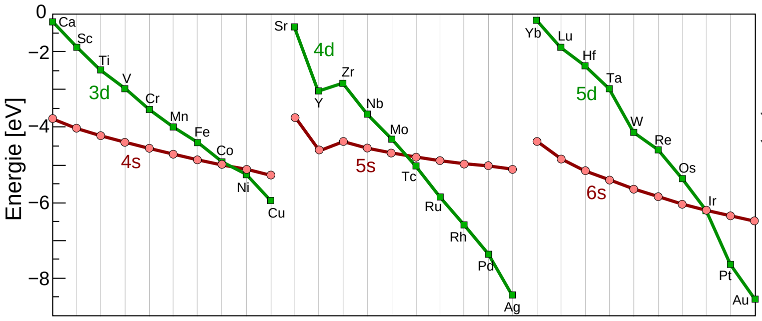


Strukturen der Elemente

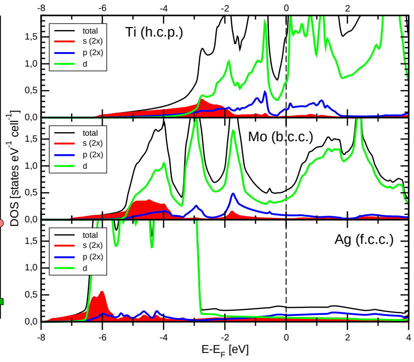
2. Elementare Metalle, Metallischer Zustand

2.1. Physikalische und chemische Eigenschaften (Forts.)

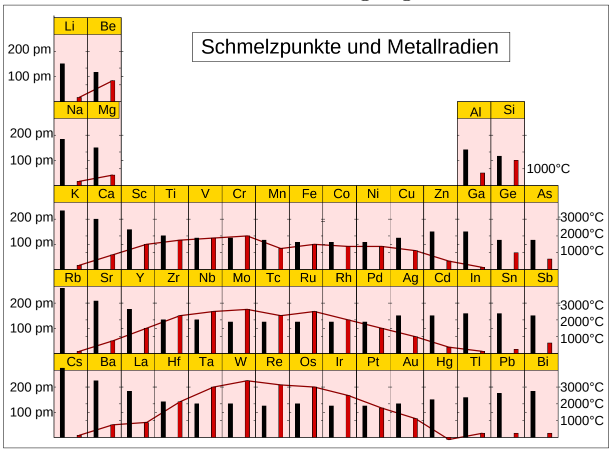
Dichten, Schmelz- und Siedepunkte



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

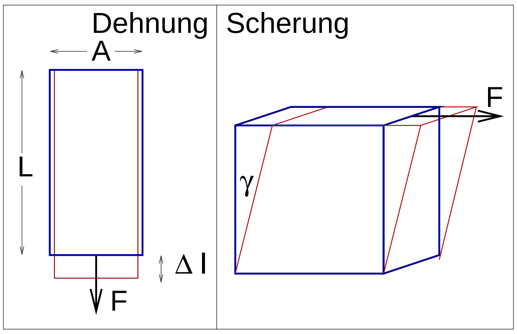


(t)DOS von Ti, Mo und Ag



Schmelzpunkte und Atomradien der Metalle

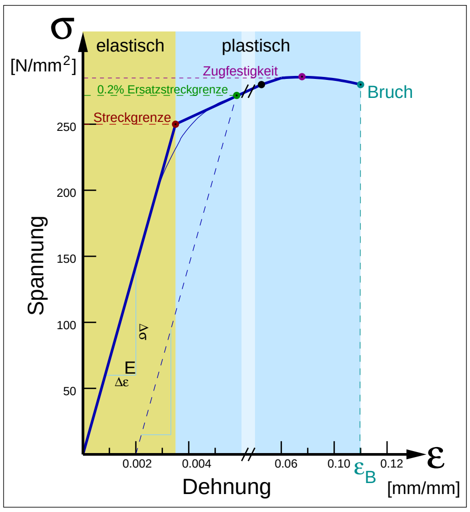
mechanische Eigenschaften



elastische mechanische Kenngrößen

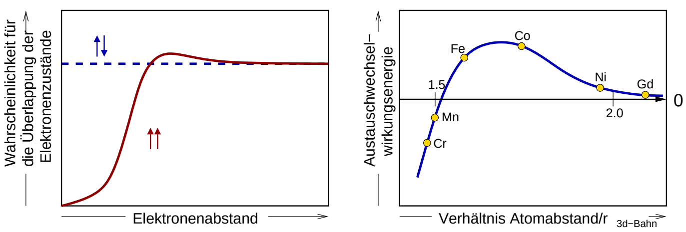
	Elastizitätsmodul E [kN/mm^2]	Zugfestigkeit σ_F [N/mm^2]	Bruchdehnung ϵ_B
Al	70	75-110	7
Dural	73	420-500	22
α-Fe	218	180-210	50
V2A-Stahl	195	500-750	40
Cu (rein)	100-130	200	40
Cu (kaltgezogen)	126	350	5
Au	81	140	50
Pb	16.1	12	
Mg	44.8	116	
Ir	530		
Si	100		
Al_2O_3	379.3		
Beton	27-45	1.6-5.2	

Ausgewählte Werte mechanischer Eigenschaften



Spannungs/Dehnungs-Kurve

magnetische Eigenschaften



Bethe-Slater Kurve

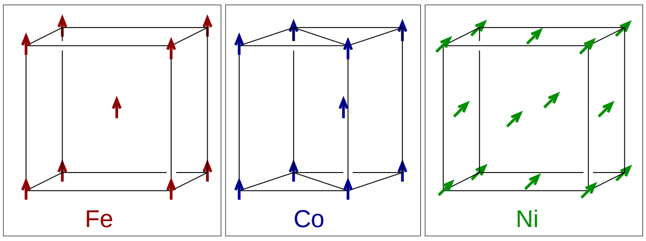
2. Elementare Metalle, Metallischer Zustand

2.1. Physikalische und chemische Eigenschaften (Forts.)

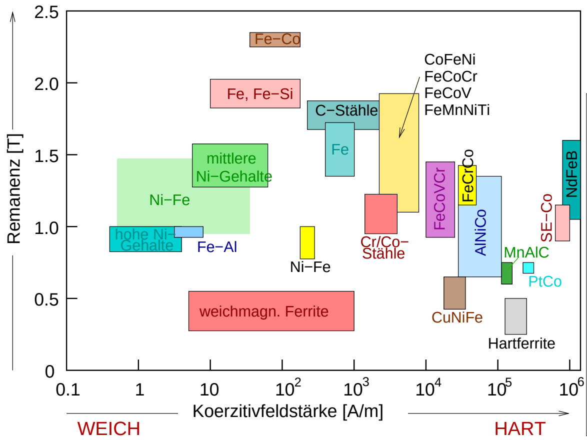
magnetische Eigenschaften (Forts.)

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

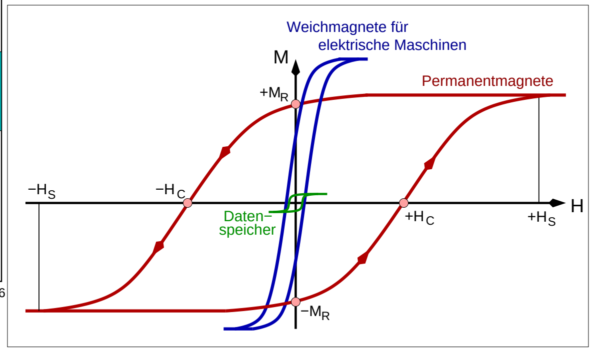
ferro/antiferromagnetische Metalle



Magnetstrukturen von Fe, Co und Ni



Übersicht Magnetmaterialien

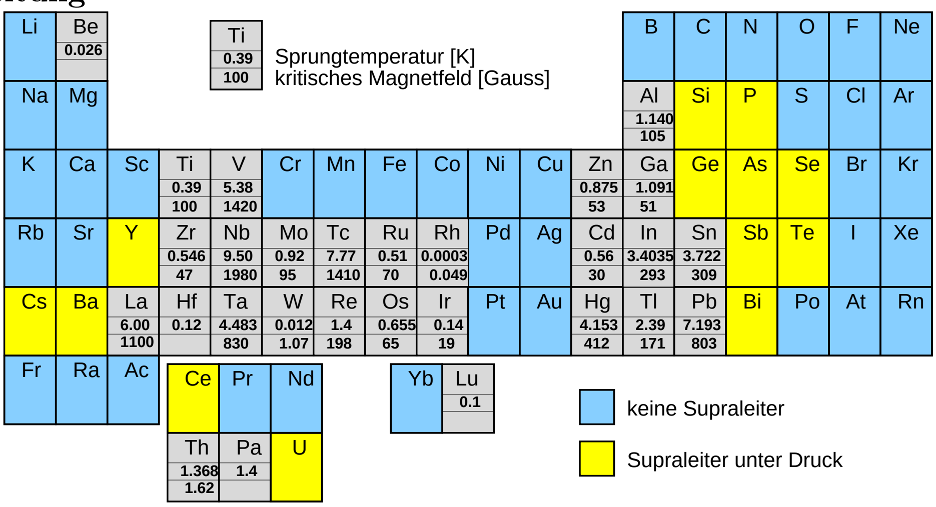


Hysteresekurven nach Anwendungsbereichen

elektrische Eigenschaften

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

Supraleitung



Supraleitung bei den Elementen

2. Elementare Metalle, Metallischer Zustand

2.1. Physikalische und chemische Eigenschaften (Forts.)

Thermische Eigenschaften

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

Magnetische Eigenschaften

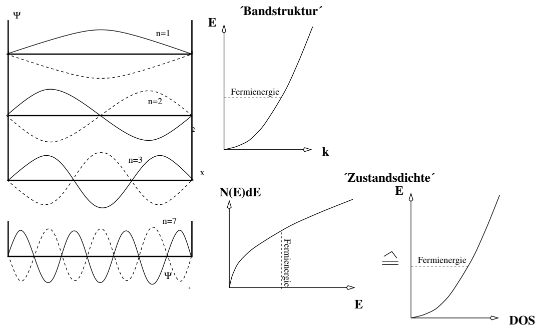
	T_c/T_N [K]	Sättigungsmagnetisierung [Gauß]
Fe	1043	1740
Co	1388	1446
Ni	627.2	510
Gd	292.5	2060 (0K)
Cr	308	

2. Elementare Metalle, Metallischer Zustand

2.2. Elektronische Struktur: Bandstruktur, Zustandsdichte

1. eindimensional, ohne Kernpotentiale

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



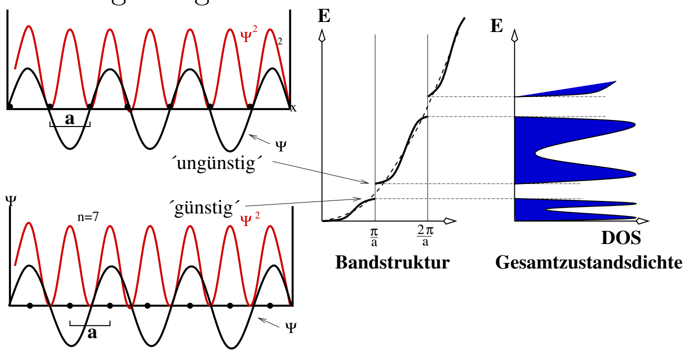
Lösungen:

(1) Energieeigenwerte
(Quantenzahl n, 'Kastenlänge' L):
$E = \frac{h^2n^2}{8m_eL^2}$ bzw. $E = \frac{\hbar^2k^2}{2m_e}$ mit $k = \pm\frac{2\pi}{L}n$

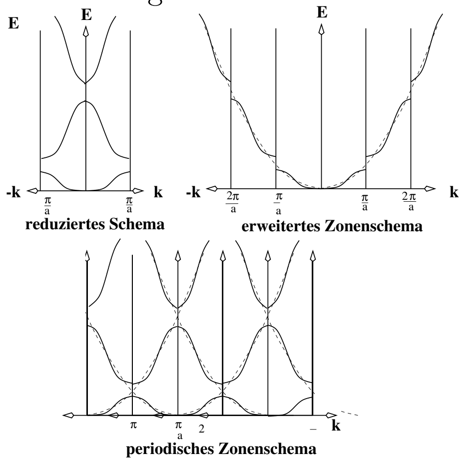
(2) Eigenfunktionen: $\psi = e^{ikx} = \cos kx + i \sin kx$

2. eindimensional, mit Kernpotentialen

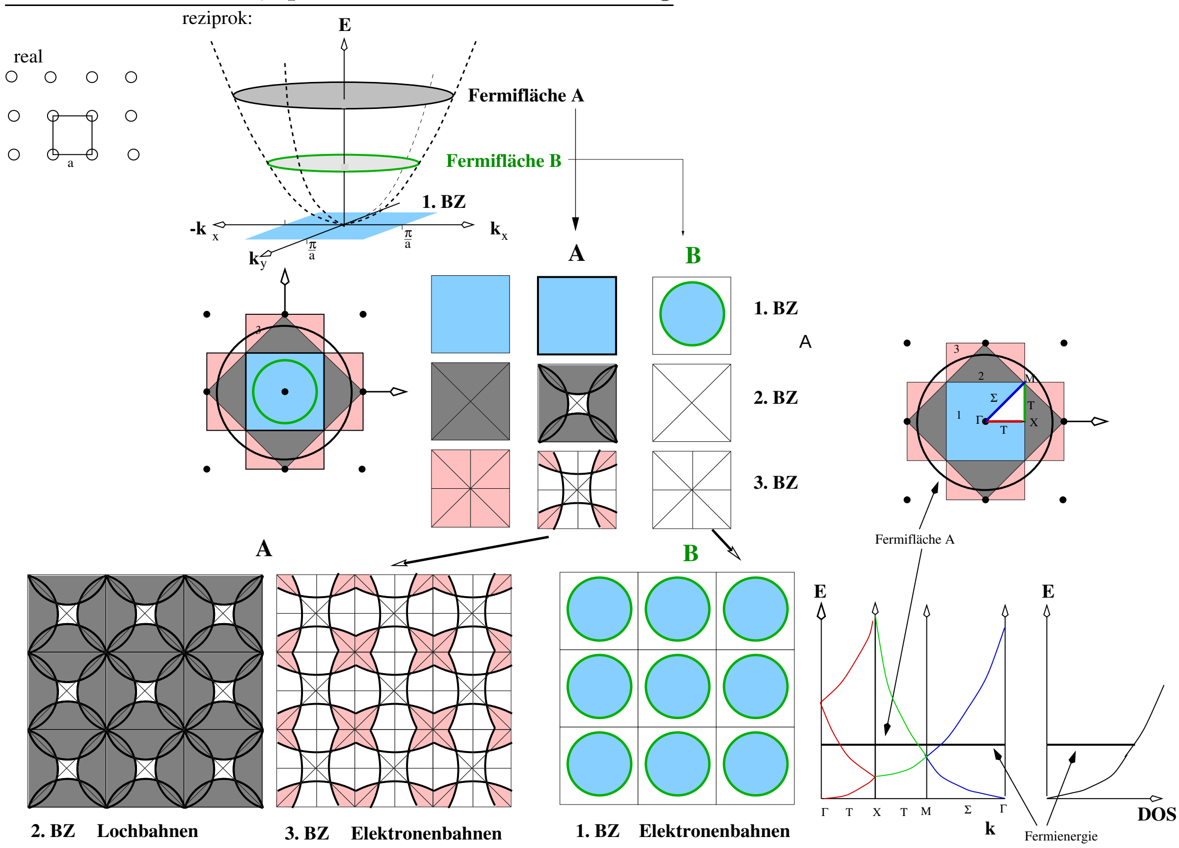
für $\lambda = 2a$ (mit $k = \frac{2\pi}{\lambda} \Rightarrow k = \frac{\pi}{a}$) $\mapsto$ 'günstige' und 'ungünstige' Coulomb-WW $\mapsto$ Bandlücke



Darstellungen der Bandstruktur:



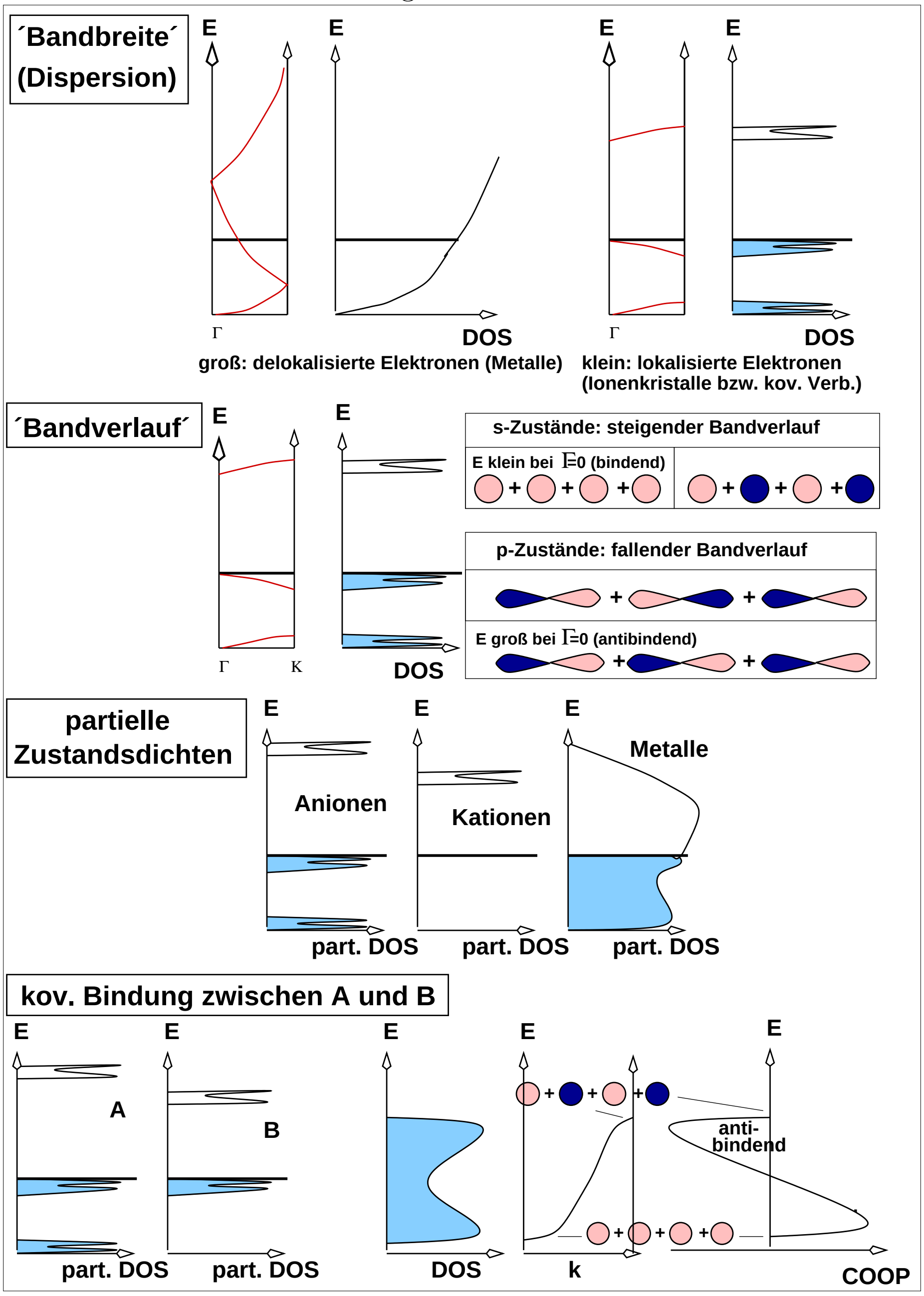
3. zweidimensional, quadratische Kernanordnung



2. Elementare Metalle, Metallischer Zustand

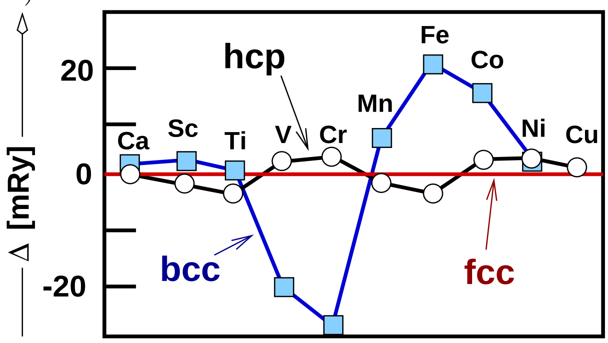
2.2. Elektronische Strukturen (Forts.)

Informationen zur chemischen Bindung

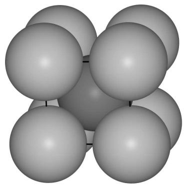
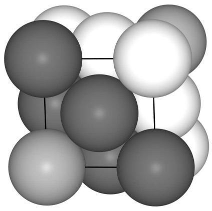
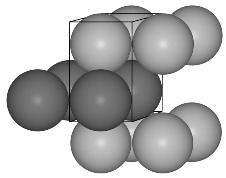
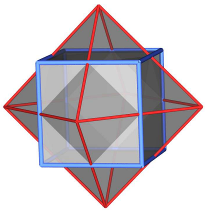
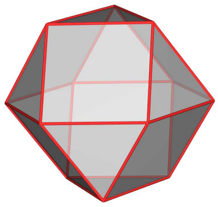
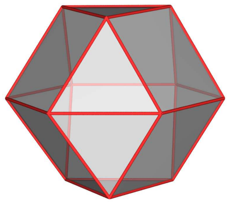
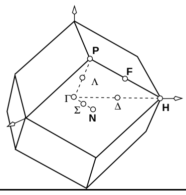
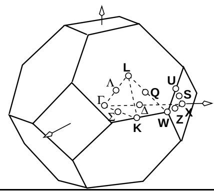
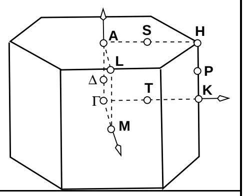
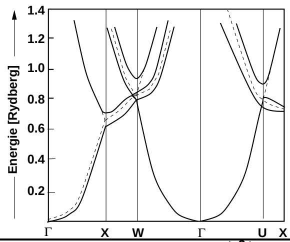
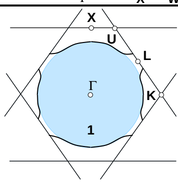
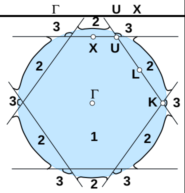
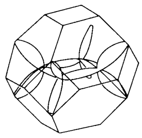
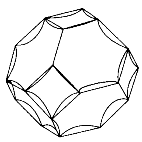
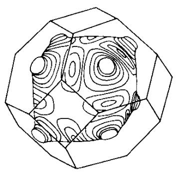
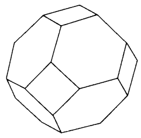
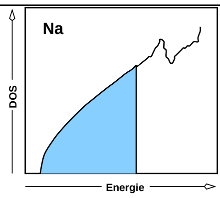
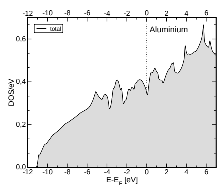
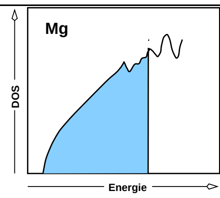


2.3. Strukturchemie I: Einfache Strukturtypen

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



2.3. Strukturchemie I: Einfache Strukturtypen (Forts.)

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

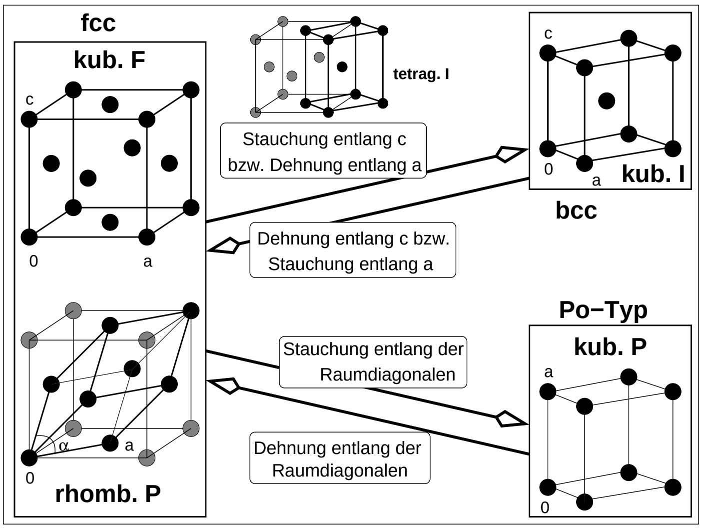
2. Elementare Metalle, Metallischer Zustand

2.4. Strukturchemie II: Varianten einfacher Strukturtypen

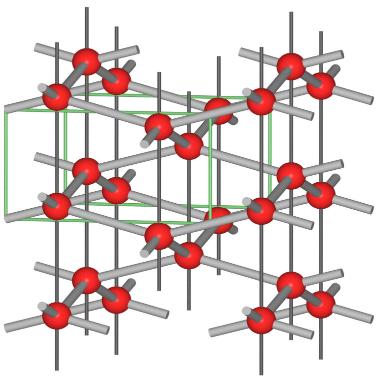
Stapelvarianten

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

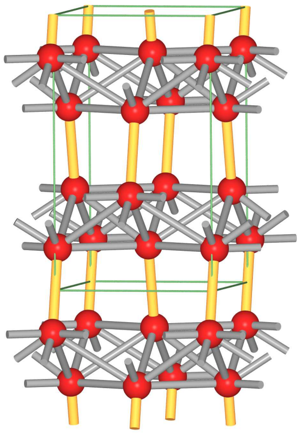
Verzerrungsvarianten



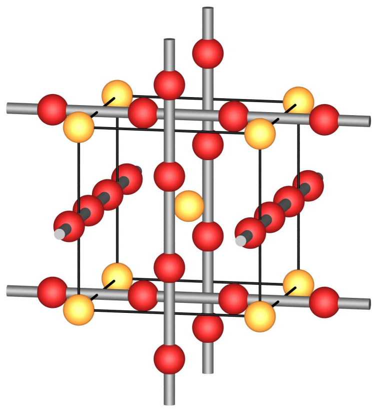
2.5. Strukturchemie III: Besondere Strukturtypen



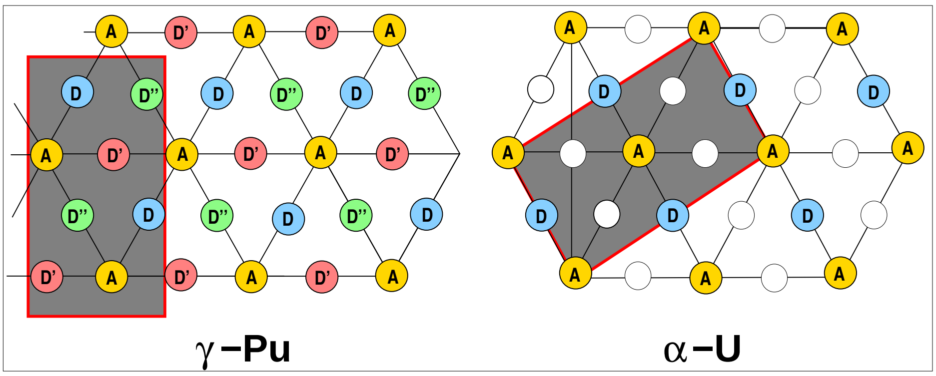
Sn (weiß)



Gallium



Wolfram



1 Einleitung

1.1 Allgemeines

- **METALLE**:
  - ☐ im PSE wichtigste Gruppe
  - ☐ mindestens $\frac{2}{3}$ alle Elemente $\mapsto$ Metalle
  - ☐ viele Metalle technisch extrem wichtig

- **IHRE VERBINDUNGEN = Legierungen** noch wichtiger !!
  - ☐ extrem viele Kombinationen der Metalle möglich
  - ☐ vor allem Legierungen/Verbindungen technisch wichtig
    - ◇ Eigenschaften variabel/einstellbar durch 'Mischung'

- **praktisch/technische Bedeutung** (Material!)
  - ☐ Reduktionsmittel
    - ◇ Na, Al
  - ☐ Massenprodukte aufgrund mechanischer Eigenschaften (Werkstoffwissenschaften)
    - ◇ Fe/Stahl, Cu, Al, Cu/Zn: Messing, ... Muster
  - ☐ Anwendungen aufgrund physikalischer Eigenschaften
    - ◇ besonders hohe/niedrige Schmelzpunkte: Ga, Hg/Ta, W, Mo
    - ◇ gute Wärmeleiter: Cu, Al
    - ◇ gute elektrische Leiter: Cu, Ag, Au
    - ◇ Supraleiter: Nb_3Sn
    - ◇ Magnetmaterialien (bis GMR): Fe, Co, $SmCo_5$, Rh/RhCo
    - ◇ Lote, Wasserstoffspeicher, Elektrodenmaterialien
      gestalterinnernde Legierungen (NiTi-Nol), Thermoelemente

- wichtig wie immer bei Materialien:
  ?? Struktur – elektronische Struktur – Eigenschaft – Anwendung ??

- **Behandlung im Chemiestudium**
    - ◇ z.T. überhaupt nicht angesprochen
    - ◇ trivial? (nur lückenlose Mischbarkeit betrachtet)
    - ◇ kompliziert ?
    - ◇ manchmal wenige Beispiele recht ausführlich (z.B. Zintl, Cluster)
  - ☐ z.B.
    - ◇ in Vorlesungen (Chemie der Metalle)
      - metallische Bindung nur am Rande behandelt
        (manchmal sogar total vergessen)
    - ◇ Lehrbücher nicht besser

- ⇓ **Beispiele aus AC-Lehrbüchern**
  ① **Mortimer** WEB

Manche Legierungen sind feste Lösungen; Messing ist z.B. eine feste Lösung aus Zink *in Kupfer. Allerdings sind nicht alle Legierungen feste Lösungen; einige sind heterogene Gemische, andere sind intermetallische Verbindungen.*

??? ◇ Intermetallische Verbindung?
◇ Intermetallische Phase?
◇ Feste Lösung?
◇ Legierung?

☐ Verbdg. ◇ i.A. stöchiometisch scharf
◇ z.B. $MgZn_2$
◇ also bei den meisten interm. Phasen nicht angebracht

☐ Phase ◇ neutrale thermodynamische Bezeichnung, erlaubt Phasenbreite
◇ z.B. ϵ-$AgCd_3$: Phasen von 70-82 % Cd

☐ feste Lsg: ◇ Lückenlose Mischbarkeit

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

② **Shriver/Atkins** (insgesamt 3/4 Seite) WEB
☐ der maximal denkbare Schwachsinn!

... Werden flüssige Mischungen von Metallen abgekühlt, bilden sich oft Phasen definierter Struktur, die keine Beziehung zu den ursprünglichen Metallstrukturen aufweisen und die man als intermetallische Verbindungen bezeichnet ... z.B. β-Messing (CuZn) und Verbindungen der Zusammensetzung $MgZn_2$, Cu_3Au *und* Na_5Zn_{21}*...*
zu Zintl-Phasen *... NaTl besitzt wie der Diamant gefüllte Bänder und liegt als farbloser nichtmetallischer Feststoff vor. ... in LiZn sind die Zn-Bänder nicht vollständig besetzt, so daß die Verbindung farbig und ein metallischer Leiter ist.*

③ **Greenwood** (Chemie der Elemente)
☐ Register: Intermetallische Verbindungen s. Arsenide, Antimonide, Bismutide

④ **Riedel** (Anorganische Chemie)
☐ 8 Seiten von ca. 900, aber gute Beschreibung

⑤ **Holleman/Wiberg**
☐ Legierungen allgemein: 1 Seite von fast 2000
☐ aber: gutes Kapitel zu Zintl-Phasen

⑥ **Binnewies**
☐ Legierungen, interm* nicht mal im Register !! (Lehn, J. M. schon)

- **Strukturchemie-Lehrbücher** besser ?

⑦ **Müller** (Anorganische Strukturchemie)
☐ 10 Seiten von 300

⑧ **Wells** (Structural Inorganic Chemistry)
☐ 40 Seiten von 1400

- **Gründe** für Vernachlässigung = Motivation für Vorlesung

☐ Phasenbeziehungen
◇ neben scharfer Stöchiometrie häufig Phasenbreiten

- ☐ Strukturchemie
  - ◇ wegen der hohen CN (10-24) meist recht komplex
  - ◇ Strukturen oft nicht einfach darstellbar/erklärbar
- ☐ metallische Bindung
  - ◇ eher von physikalischen Ansätzen verständlich
  - ◇ keine e^--Zählregeln oder Bindungsstriche
  - ◇ breite Bänder, nur für Physiker interessant
  - ◇ (nur) manchmal greifen einfache chemische Konzepte:
    - kovalente $\mapsto$ z.B. III-V-Verbindungen
    - ionisch+kovalent $\mapsto$ Zintl-Phasen

- TROTZDEM bzw. GERADE DESWEGEN = **Motivation/Ziel dieser Vorlesung**
  - ☐ metallische Bindung = nichts Unanständiges
    (nicht lokal in Bindungen denken, physikalischer Ansatz)
  - ☐ Strukturchemie zwar komplex, aber konzeptionell verständlich
  - ☐ Verbindungsbildung
    Legierungen $\Longleftrightarrow$ Intermetallische Verbindungen
    allgemeine und vorsichtige Bezeichnung: Intermetallische Phase
    (im Sinne der Phasenregel)

- ev. nur Wiederholung + Auffrischung **Nutzen für FK-Chemie allgemein**
  - ☐ metallische Bindung
  - ☐ elektronische Strukturen
  - ☐ Phasendiagramme (sehr wichtig)
  - ☐ Methoden
    - Thermoanalyse (zur Untersuchung der Phasendiagramme)
    - Diffraktometrie (Überstrukturen usw.)
  - ☐ Metallstrukturen
  - ☐ einzelne Kapitel der Strukturchemie wiederholen:
    z.T. Anschluß an bekannte Verbindungen) (NiAs usw.)

weiter:
- zu Metallen selber (strukturbestimmende Größen)
- dann am Ende 1. Stunde $\mapsto$ Inhaltsübersicht

1.2 Metalle, strukturbestimmende Größen

- ☐ Trennung Metalle – Nichtmetalle
  - ◇ Bindung: Bandlücke
  - ◇ Beobachtung: T-Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit

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

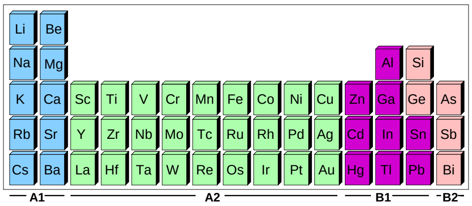
❷ **EN:** ΣEN und ΔEN der beiden Partner
- ☐ vgl. Ketelaar-Dreieck

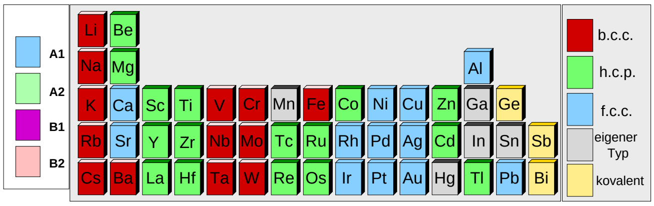
❸ **Radien** (metallische Radien) sehr kompliziertes Problem
- ☐ $r_{\text{Metall}} = f(\text{Valenz})$ hier aus Ab-
- ☐ $r_{\text{Metall}} = f(\text{CN})$ ständen im Element

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

	A1		A2								B1/B2					
	Li	**Be**														
EN	1.0	1.5														
r_{Metall}	156	113														
Valenz	1	2														
	Na	**Mg**										**Al**	**Si**			
EN	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**
EN	0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.8	1.8	1.9	1.6	1.6	1.8	2.0	2.4
r_{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**
EN	0.7	0.9	1.1	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9	1.8	1.8	1.9	2.0
r_{Metall}	273	224	188	158	147	141	138	135	136	139	144	157	172	175	170	176
Valenz	1	2	3	4	5	6	6	6	6	6	1	2	3	4	5	6

1.3 Einteilung: Metalle/Intermetallische Phasen





- **Einteilung der reinen Metalle** VL 1.1
  - ☐ <u>A- und B-Metalle</u>
    - **A:** echte Metalle: von links im PSE bis Cu, Ag, Au
    - **B:** Metalle mit kovalenten Bindungsanteilen, alle mit besonderen Strukturen
      weniger dichte Packungen, niedrigere CN VL 1.2
  - ☐ <u>weitere Unterteilung</u>
    - **A1:** elektropositive Metalle, z.T. sehr große Metallradien
    - **A2:** die meisten Übergangsmetalle (außer Zn, Cd, Hg)
      - ◇ vergleichbare Metallradien, gleiche EN, nur VE-Zahl verschieden
    - **B1:** Zn-Gruppe, E(III), Sn und Pb
      - ◇ stärker elektronegativ, besondere Metallstrukturen
      - ◇ aber noch keine echten kovalenten Strukturen
    - **B2:** Si, Ge, (Sn), E(V), E(VI)
      - ◇ Elemente mit kovalenten Bindungen
      - ◇ Übergang zu Nichtmetallen, bereits geringe Bandlücken

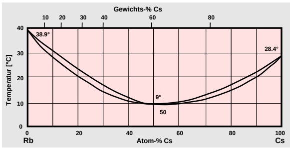
⇓ damit generelle Aussagen zur 'Verbindungsbildung'/Gruppierung möglich... ⇓

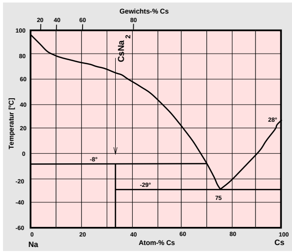
- **Binäre intermetallische Phasen** als Kombinationen der Gruppen

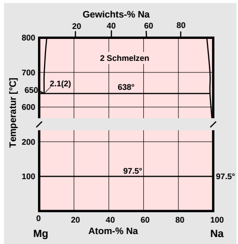
Tab. VL 1.2

PD: SVG

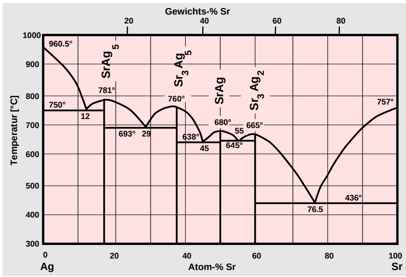
☐ **A1-A1**
- ◇ vollständige Löslichkeit bei gleicher VE-Zahl (K-Rb) und kleinem Δr (Cs-Rb)
- ◇ scharfe Verbindungen bei unterschiedlicher VE-Zahl oder großem Δr (Na-Cs)
- ◇ keine Verbindungsbildung bei unterschiedlicher VE-Zahl: (Na-Mg)
- ◇ Li meist mit Phasenbreiten





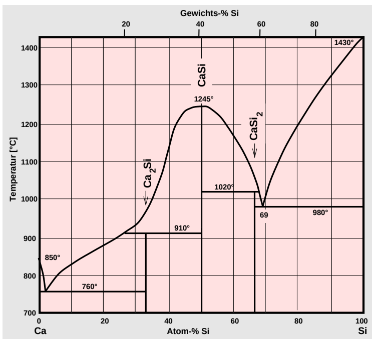


☐ **A1-A2**
- ◇ Laves-Phasen, andere stöchiometrisch scharfe Verbindungen (Mg-Cu, Sr-Ag)
- ◇ besonders bei frühen A2 auch keine Verbindungsbildung



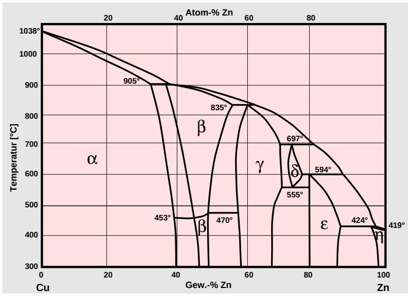
☐ **A1-B1**
- ◇ Verbindungen an der Zintl-Grenze,
- ◇ Laves-Phasen, stöchiometrisch scharf (da Δr meist groß)
- ◇ viele besondere Strukturen (Ba-Al)
- ◇ da Δ EN groß $\mapsto$ Clusterverbindungen (Wade-Regeln)
- ◇ auch einige häufige Strukurtpyen CsCl, NaTl (Übergang zu Zintl-Phasen)

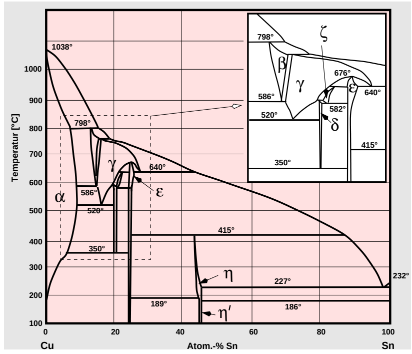
☐ **A1-B2**
- ◇ Zintl-Phasen
  - scharf (z.B. Na-Bi, Ca-Si)
  - vielfälige Verbindungen
  - Konzepte zur Erklärung vorhanden



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

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





☐ **A2-B2** ◇ meist stöchiometrische Verbinungen (Co-As, Fe-As, Ni-As, Co-Si)
◇ oft bildet B2 Komponente dichteste Packung:
◇ mit Übergänge und entsprechend z.T. mit Phasenbreiten
- NiAs: hcp alle Oktaederlücken besetzt
- CdI_2: hcp 1/2 der OL besetzt (z.B. $CoTe_2$, $NiTe_2$)
- Ni_2Ge: oktaedrische und trigonale Lücken besetzt

◇ ohne Übergänge, immer scharf
- Markasit, Pyrit-Struktur
- MoS_2

◇ div. anderer wichtige Strukturtypen (Cr_3As; Cr_3Si)

☐ **B-B** ◇ M aus derselben Gruppe
↦ feste Lösungen (B2-B2) (z.B Bi-Sb)
↦ keine Verbindungsbildung (B1-B1) (z.B. Al-Ga)
◇ M aus unterschiedlichen Gruppen:
↦ wenige scharfe Verbindungen (B1-B2 und B2-B2) (z.B. Bi-In)
↦ keine Verbindungen (B1-B1) z.B. (z.B. Al-Sn)
◇ kovalente Bindungsanteile
◇ Grimm-Sommerfeld-Verbindungen

<table>
<tr><th></th><th>A1</th><th>A2</th><th>B1</th><th>B2</th></tr>
<tr><td>A1</td><td>Δr klein: vollständige Löslichkeit bei gleicher Valenzelektronenzahl; Δr groß: Laves-Phasen u.ä. oder keine Verbindungsbildung</td><td>stöchiometrisch scharfe Verbindungen, unterschiedliche Strukturen, Laves-Phasen</td><td>stöchiometirsch scharfe Verbindungen, Laves-Phasen, viele besondere Strukturen, CsCl- und NaTl-Typ, Clusterverbindungen, Übergänge zu Zintl-Phasen</td><td>Zintl-Phasen</td></tr>
<tr><td>A2</td><td></td><td>da Δr klein: feste Lösungen, große Phasenbreiten, Überstrukturen und Ordnungsvarianten</td><td>Hume-Rothery-Phasen (Elektronenverbindungen)</td><td>NiAs-Varianten (CdI_2 ↦ NiAs ↦ Ni_2Ge (z.T. mit Phasenbreiten)); MoS_2, Pyrit</td></tr>
<tr><td>B1</td><td rowspan="2"></td><td rowspan="2"></td><td colspan="2">Elemente derselben Gruppe: feste Lösungen; Elemente unterschiedlicher Gruppen: meist</td></tr>
<tr><td>B2</td><td></td><td>stöchiometrisch scharfe Verbindungen mit stark kovalenten Bindungsanteilen</td></tr>
</table>

☐ Bezug dieses Diagramms zum Ketelaar-Dreieck:

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

1.4 Literatur

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