

Vorlesung Anorganische Strukturchemie (AC-V)

1 Recherchieren Sie in der ICSD die Verbindungen des ternären Systems Cu-Zn-Al. Neben der komplexen T'-Phase, die wir hier nicht näher betrachten, findet man die Struktur von $(Al_{0.72}Zn_{0.28})(Cu_{0.68}Zn_{0.32})Cu_2$.

(a) Sind die Kriterien für die Ausbildung von HUME-ROTHERY-Phasen im System Cu-Zn-Al erfüllt? (metall. Radien und EN betrachten!)

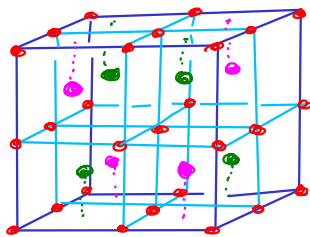
Radien 1 Cu: $r = 128 \text{ pm}$
 2 Zn: $r = 139 \text{ pm}$
 3 Al: $r = 143 \text{ pm} \approx 112\% \text{ von Zn}$

EN: Cu: 1.9
 Zn: 1.6
 Al: 1.5

alle sehr ähnlich + kleine

v.e. Zahl: variiert \rightarrow maximale Radiendifferenz $< 15\% \Rightarrow$ Substitution möglich

(b) Skizzieren Sie – mit Hilfe der ICSD – die Struktur dieser Verbindung (mit korrekter Bezeichnung der Atomverteilung)



nur Cu
 • Zn + Al statisch
 o Zn + Cu statisch

(c) Welche Basisstruktur liegt vor?

β -Messing bzw. bcc bzw. CsCl

(d) War die Ausbildung einer solchen Basis-Struktur nach den HUME-ROTHERY-Regeln zu erwarten? \rightarrow v.e.c. passend?

$(Al_{0.72}Zn_{0.28})(Cu_{0.68}Zn_{0.32})Cu_2$

$\downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow$
 $\times 3 \quad \times 2 \quad \times 1 \quad \times 2 \quad \times 1 = 604e^- \rightarrow 1.51 \text{ e/Atom} \approx \frac{3}{2} = \frac{21}{14}$

\rightarrow korrekte v.e.c. für β -Messing-Phase

(e) Stellen Sie den Bezug der o.g. Verbindung zu den HEUSLER-Phasen her.

z.B. Cu_2MnAl Heusler-Phase
 • • • $\leftarrow \rightleftharpoons$ Farbcode in Abb. b

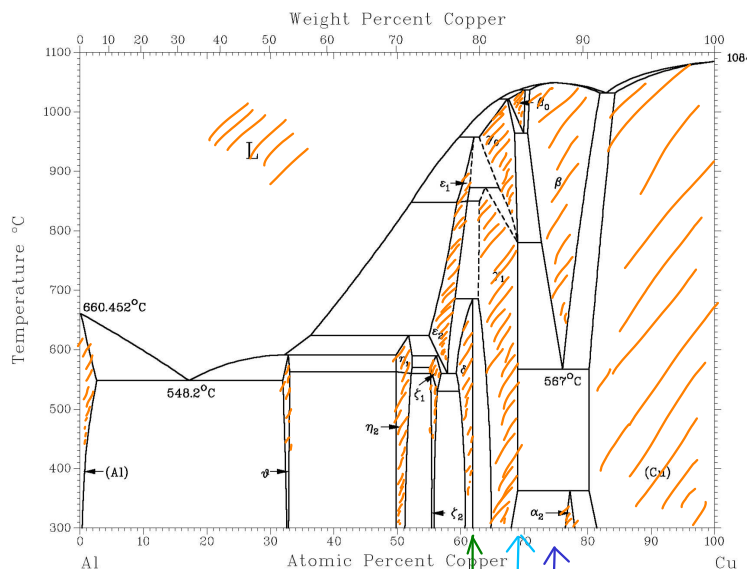
(f) Vergleichen Sie Gitterparameter und Raumgruppe der ternären Phase mit denen der reinen Metalle Cu und Al.

beide fcc: $Fm\bar{3}m$ $a \approx 360 \text{ pm}$, $z = 4$
 ternäre Phase: ebenfalls $Fm\bar{3}m$, aber $a = 586 \text{ pm}$
 \rightarrow trotzdem keine f.c.c. - Variante!!!

(g) Vergleich Sie die Atomvolumina der ternären Phase mit denen der drei reinen Metalle Cu, Zn und Al.

<p>Cu: $a = 362.5 \text{ \AA}$ $z = 4$ $V_{E2} = 47.62$ $V_A = 11.91 \text{ \AA}^3$</p>	<p>Zn: $V_{E2} = 30.42$ $z = 2$ $V_A = 15.21 \text{ \AA}^3$</p>	<p>Al: $V_{E2} = 66.41$ $z = 4$ $V_A = 16.60 \text{ \AA}^3$</p>	<p>$z = 16$ \leftarrow s. Abb. (b) $V_{E2} = 201.13$ $V_A = 12.57$ etwas größer als Cu</p>
--	--	--	---

2 Die Abbildung zeigt das binäre Phasendiagramm des Systems Cu-Al (nach MASSALSKI).



Nebenrechnung:
 $\frac{n+3m}{n+m} = \frac{21}{12}$
 Annahme: $m=1$
 also $Cu_{?}Al_1$
 ergibt:
 $\frac{n+3}{n+1} = \frac{21}{12}$
 $n(1-\frac{21}{12}) = \frac{21}{12} - 3$
 $n = \frac{1.25}{0.75} = 1.667$
 $(\frac{5}{3})$

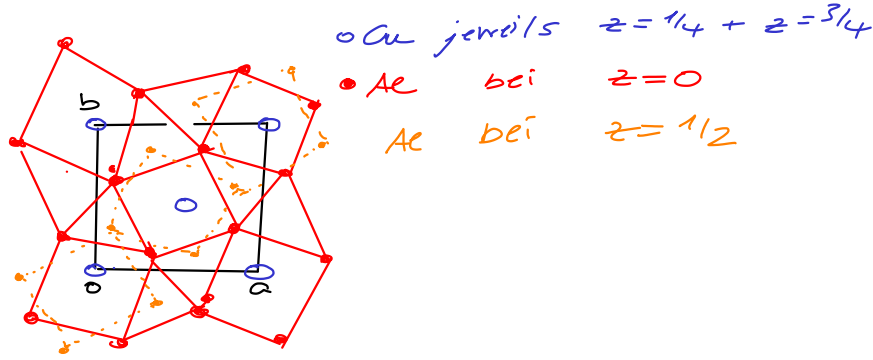
- (a) Schraffieren Sie alle Einphasengebiete.
- (b) Berechnen und markieren Sie die idealen Zusammensetzungen für die α -, β -, γ - und ϵ -Phase und vergleichen Sie diese mit den Phasenstabilitäten.

α : Cu + unv. Al
 β : Cu_3Al $\frac{2 \cdot 1 + 3}{4} = \frac{5}{4} = \frac{21}{14}$
 Rechnung analog ϵ
 γ : Cu_5Al_4 $vec = \frac{9+4 \cdot 3}{13} = \frac{21}{13}$
 65,23% Cu
 ϵ : $Cu_{1.667}Al$ $vec = \frac{21}{12}$
 62,5% Cu

- (c) Die ICSD hat 23 Einträge für binäre Verbindungen im System Cu-Al. Versuchen Sie die vier Basistypen aus (b) zu finden und in das Phasendiagramm einzutragen.

γ : Cu_5Al_4 , mehrere Einträge
 ϵ : $Cu_{3.2}Al_2$ (stimmt ziemlich genau, HI-Phase)
 β : Cu_3Al , Heuster, o.k.

- (d) Die ϑ -Phase $CuAl_2$ bildet einen eigenen (auch recht häufigen) Strukturtyp aus. Ihre Struktur wurde vor fast 100 Jahren von einem gewissen JAMES B. FRIAUF bestimmt, den wir in Woche 10 noch kennen lernen. Skizzieren Sie die Projektion der Struktur entlang der kurzen tetragonalen c -Achse.



- (e) Benennen Sie die in der a - b -Ebene verlaufenden Al-Netze nach der SCHLÄFLI-Nomenklatur. $3^2 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 4$

- (f) Welche Koordinationszahl und -geometrie haben die Cu-Atome in $CuAl_2$?

Cu: CN $8+2$
 $\uparrow \quad \uparrow$
 Al Cu
 $\left\{ \begin{array}{l} 8Al: \text{quadratisches Antiprisma} \\ 2Cu: \text{linear} \end{array} \right.$
 Zusammen: 2-fach überlappendes quadratisches Antiprisma