Metalle und Legierungen: Beispiel Zinn

Chemische Bindung – Strukturen – Eigenschaften – Anwendungen

Caroline Röhr

AGP-Begleit'vorlesung' (AC-III)

8. November 2023

1. Einleitung: Intermetallische Phasen
2. Sn, elementar
3. Erinnerung: binäre Phasendiagrammme
4. Sn + Cu
5. Sn + Nb
6. Sn + Cs
7. Zusammenfassung

1. Einleitung: Intermetallische Phasen
2. Sn, elementar
3. Erinnerung: binäre Phasendiagrammme
4. Sn + Cu
5. Sn + Nb
6. Sn + Cs
7. Zusammenfassung

Metalle und Legierungen

Eigenschaften

- gute elektrische und Wärmeleiter
- vielfältige (einstellbare) mechanische Eigenschaften
- ungewöhnliche mechanische Eigenschaften ('Gestalterinnernde Legierungen')
- (ferro)magnetisch
- Supraleiter
- heterogen-katalytische Eigenschaften
- auch nichtkristallin $\mapsto$ metallische Gläser, Quasikristalle

Anwendung

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

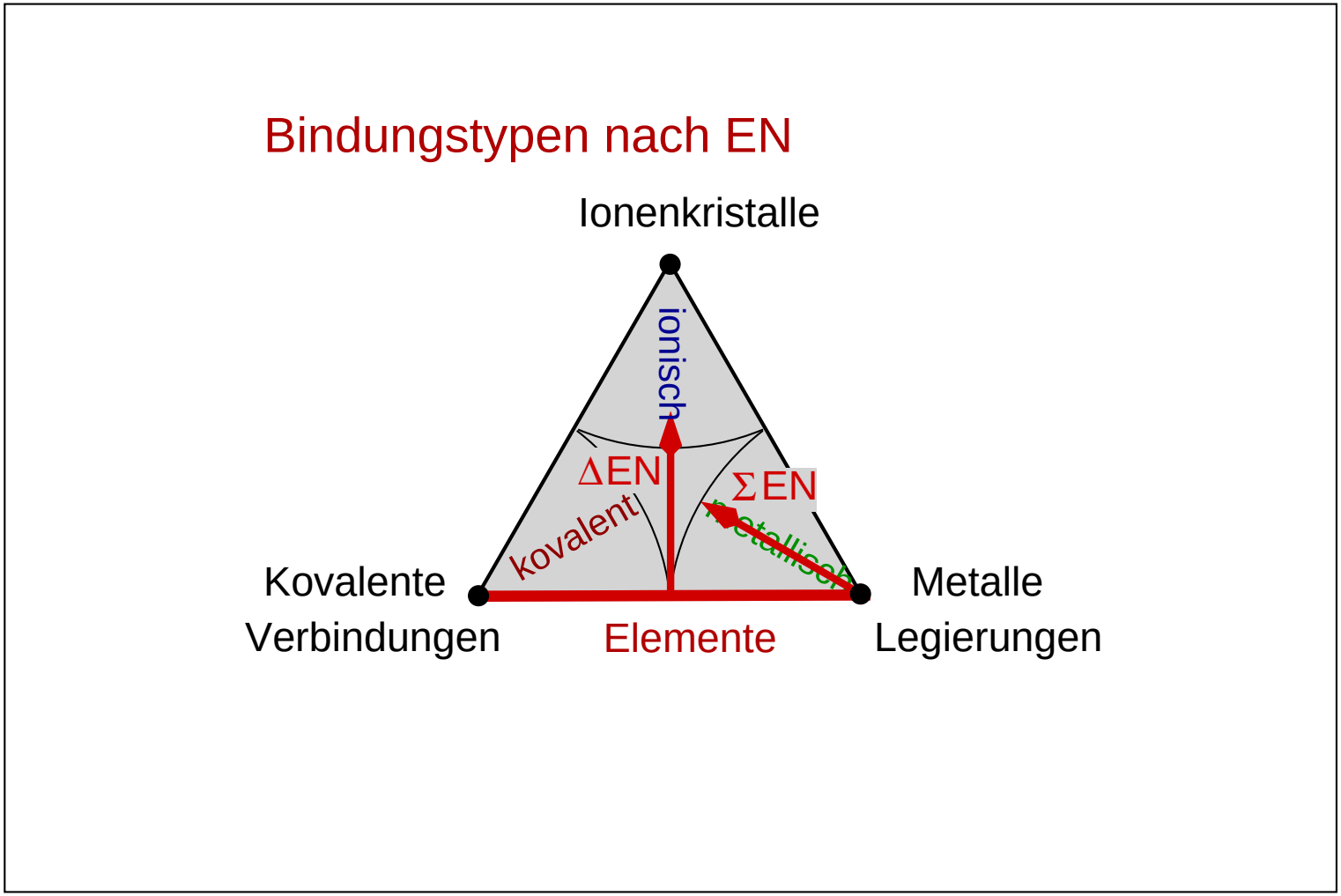
?? Struktur – Eigenschaft ??

?? Elemente/Elementverhältnisse – Struktur ??

?? Elemente – Elementverhältnisse/chemische Zusammensetzung ??

?? Stabilität ?? chemische Bindung ??

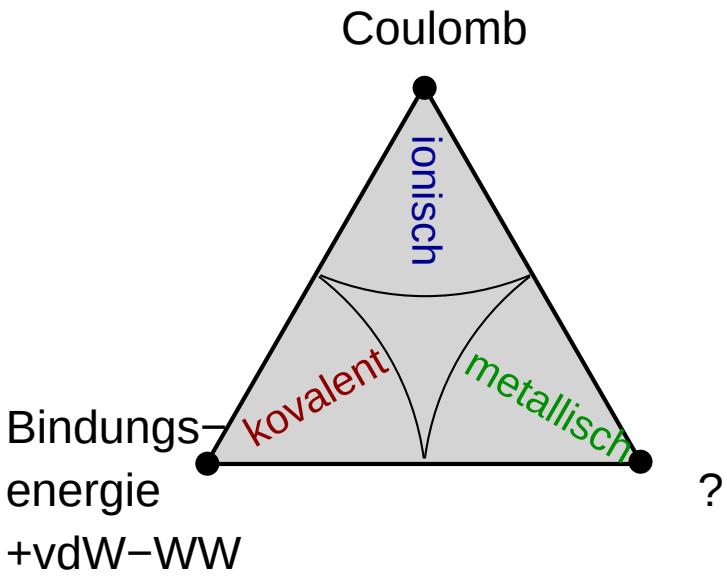
van Arkel[1]-Ketelaar[2]-Dreieck der Bindungstypen



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

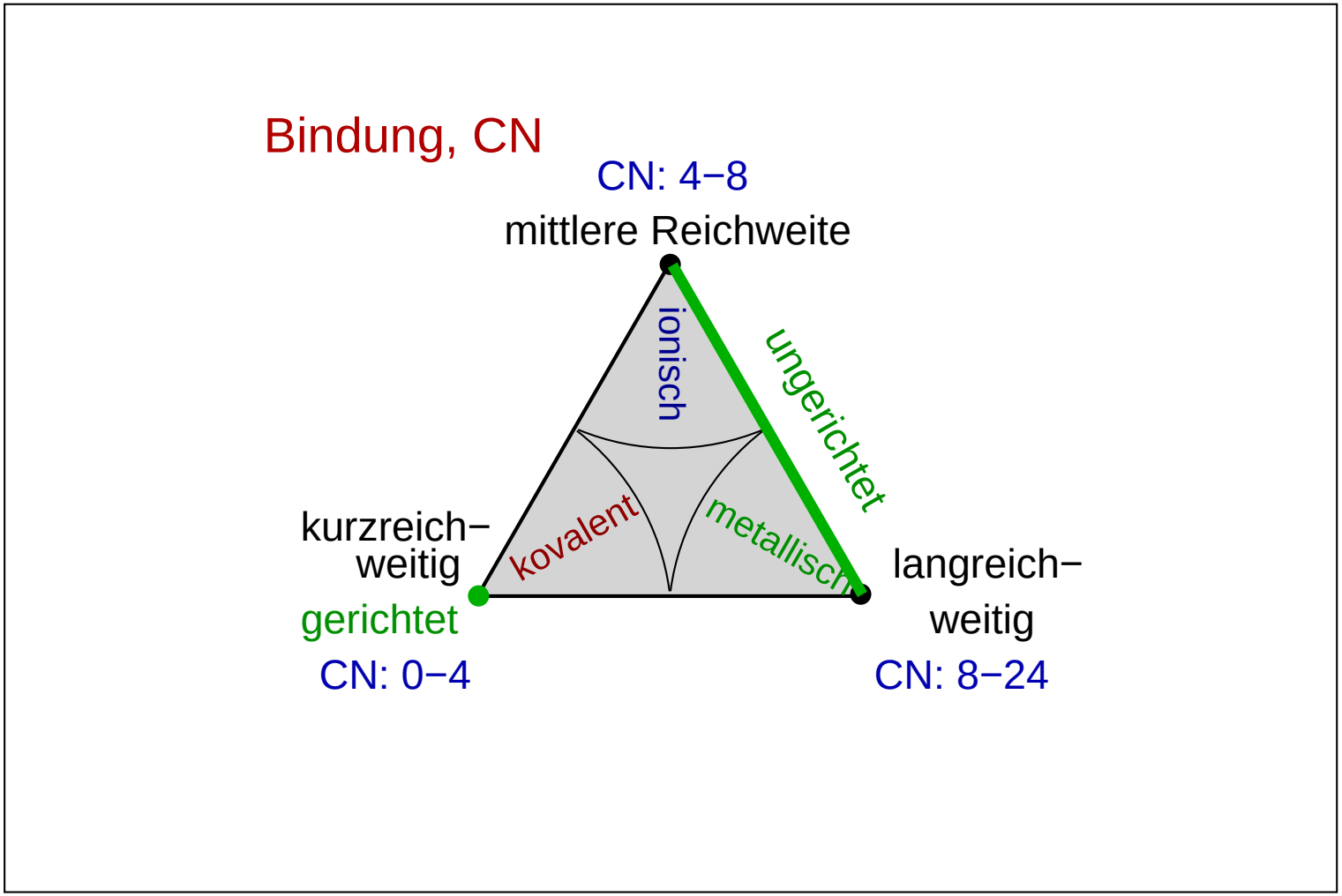
van Arkel[1]-Ketelaar[2]-Dreieck der Bindungstypen

Stabilität?



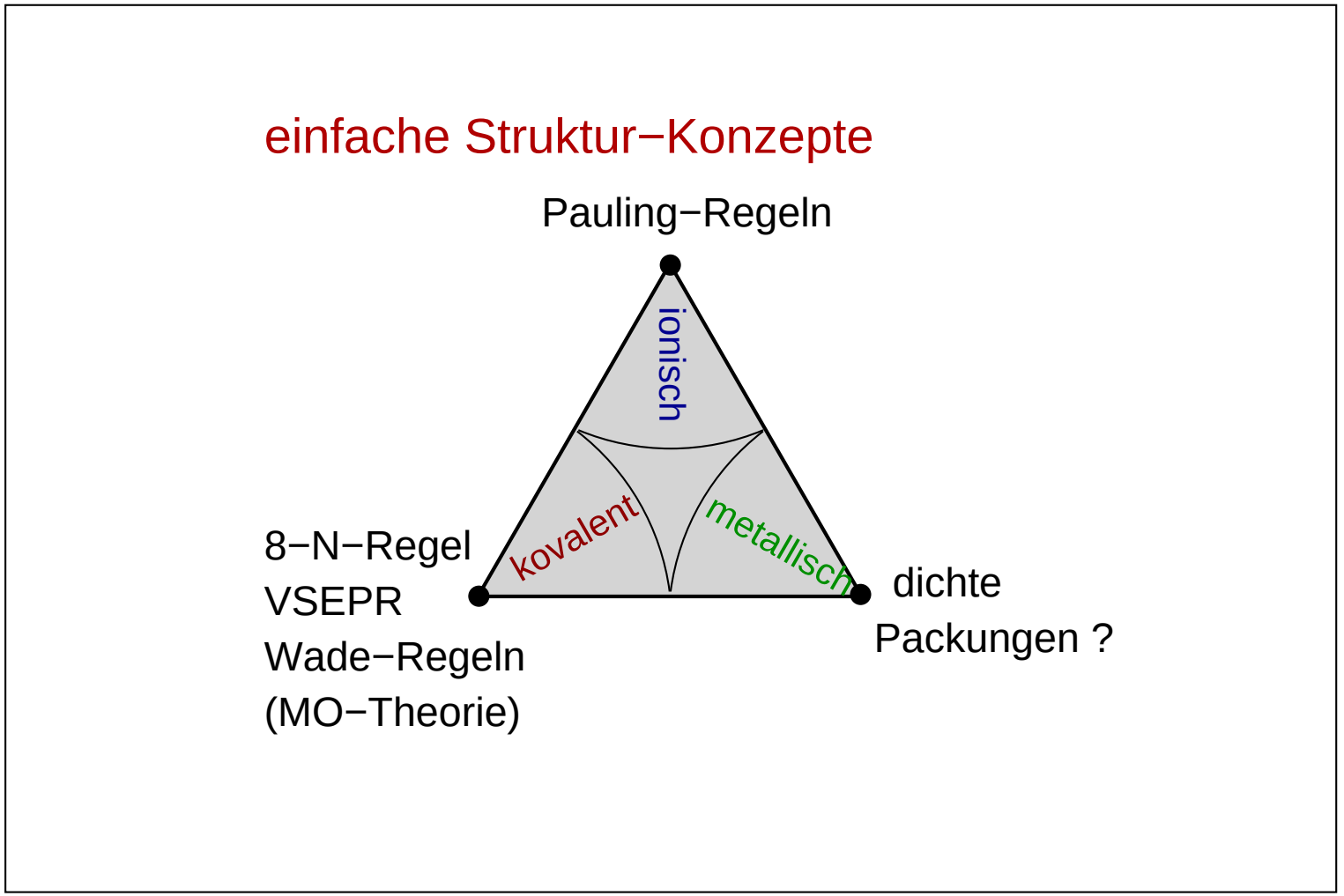
[1]: Anton Eduard van Arkel (1983-1976); [2]: Jan Arnold Albert Ketelaar (1908-2001)

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



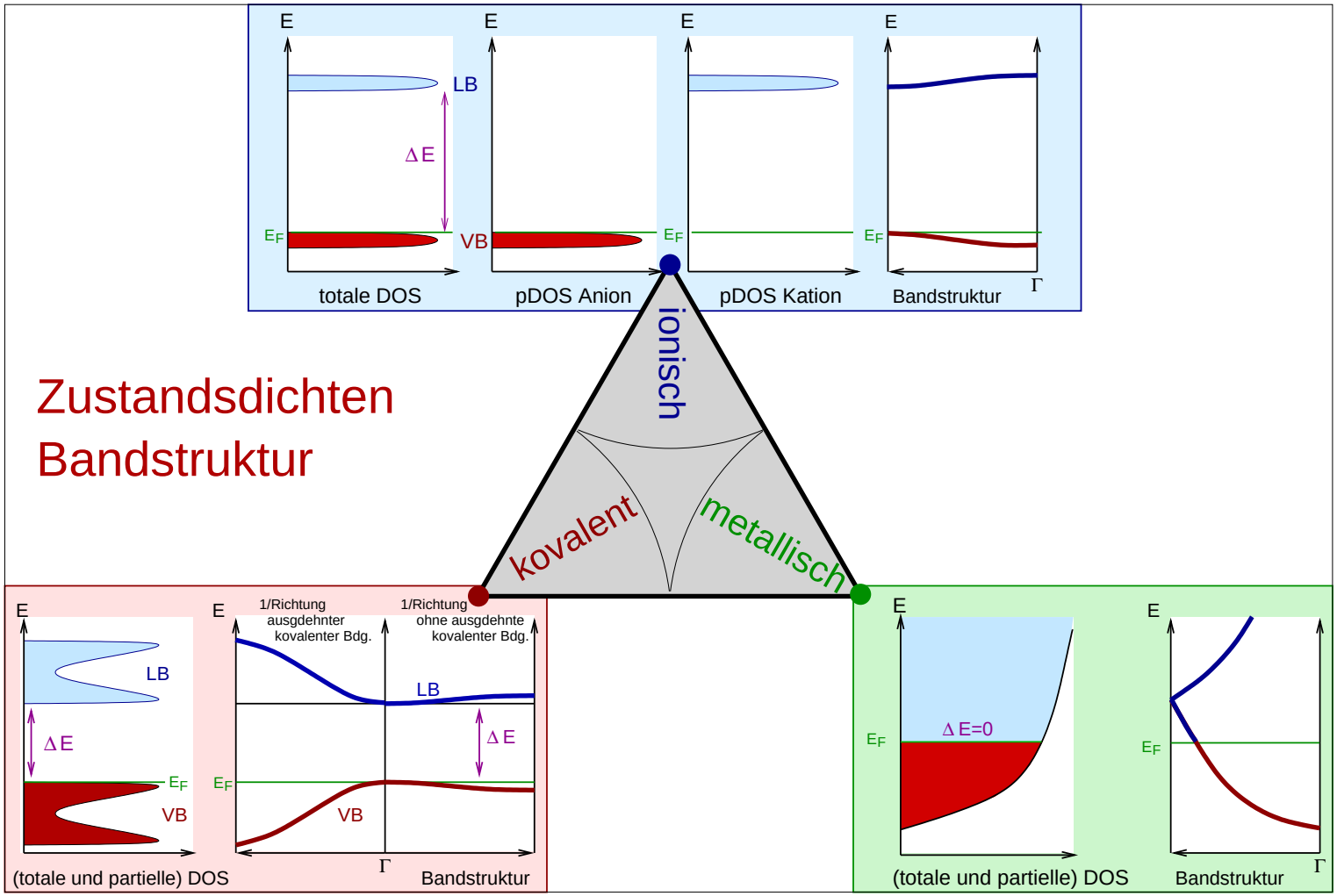
[1]: Anton Eduard van Arkel (1983-1976); [2]: Jan Arnold Albert Ketelaar (1908-2001)

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



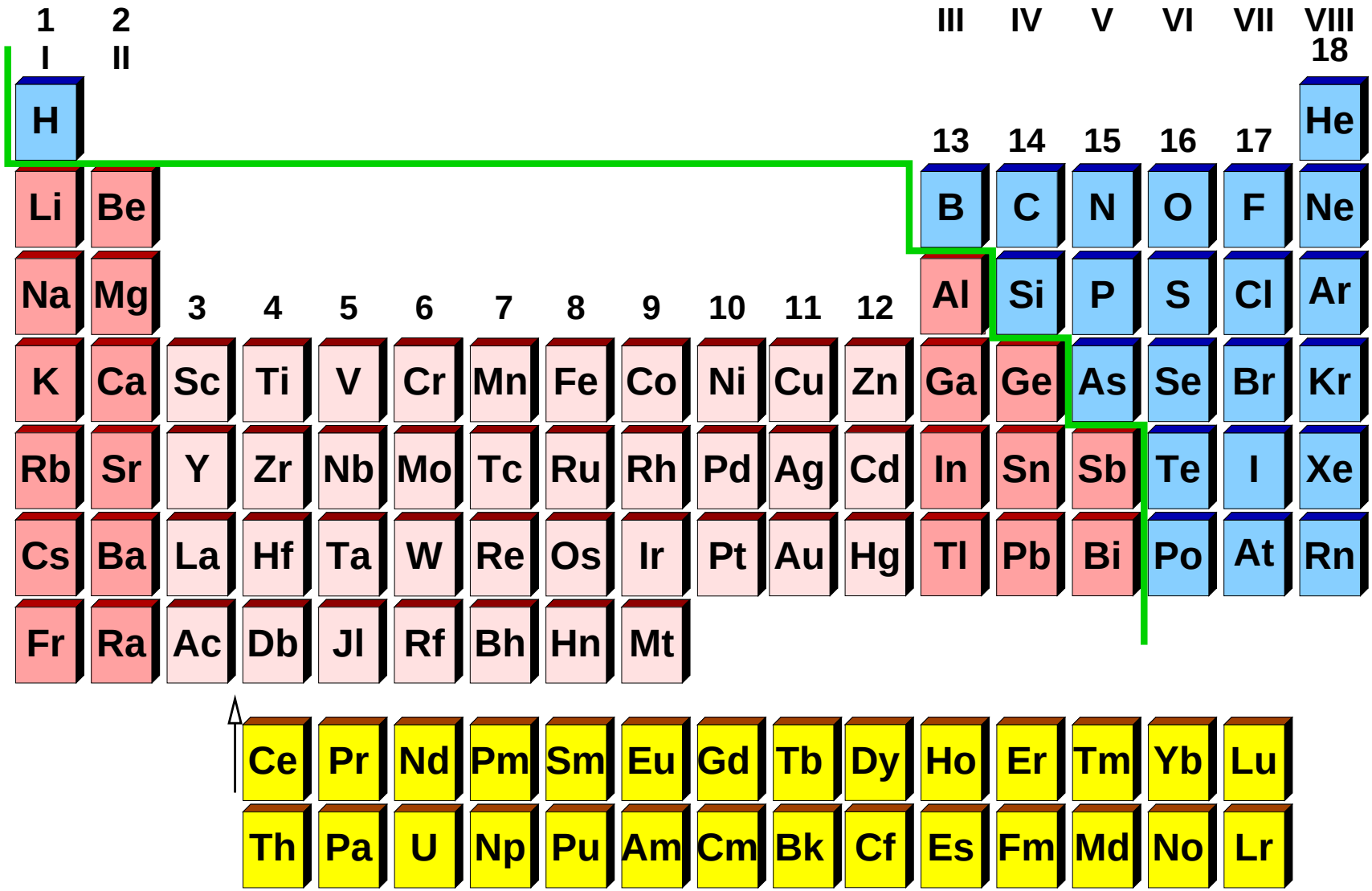
[1]: Anton Eduard van Arkel (1983-1976); [2]: Jan Arnold Albert Ketelaar (1908-2001)

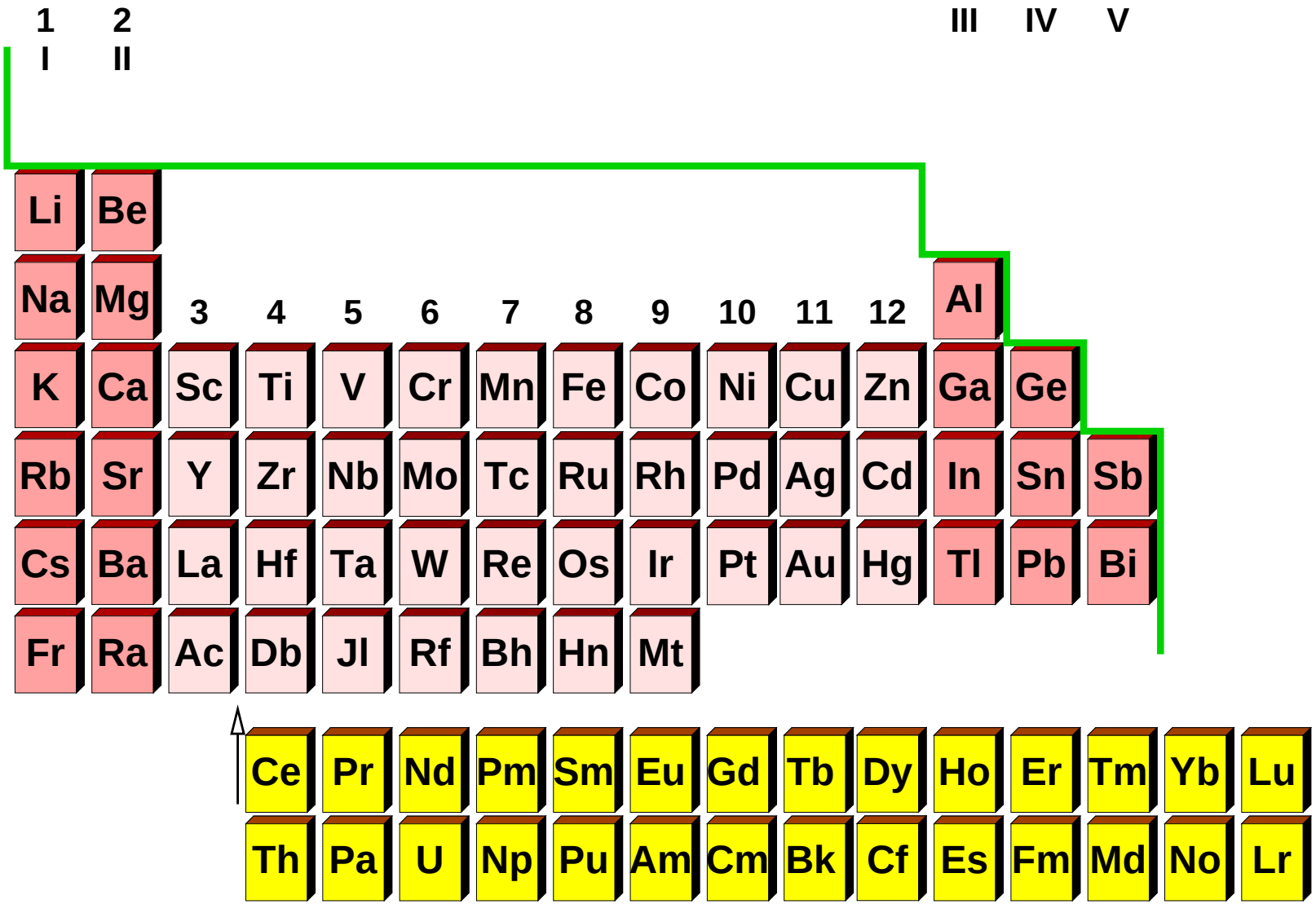
van Arkel[1]-Ketelaar[2]-Dreieck der Bindungstypen

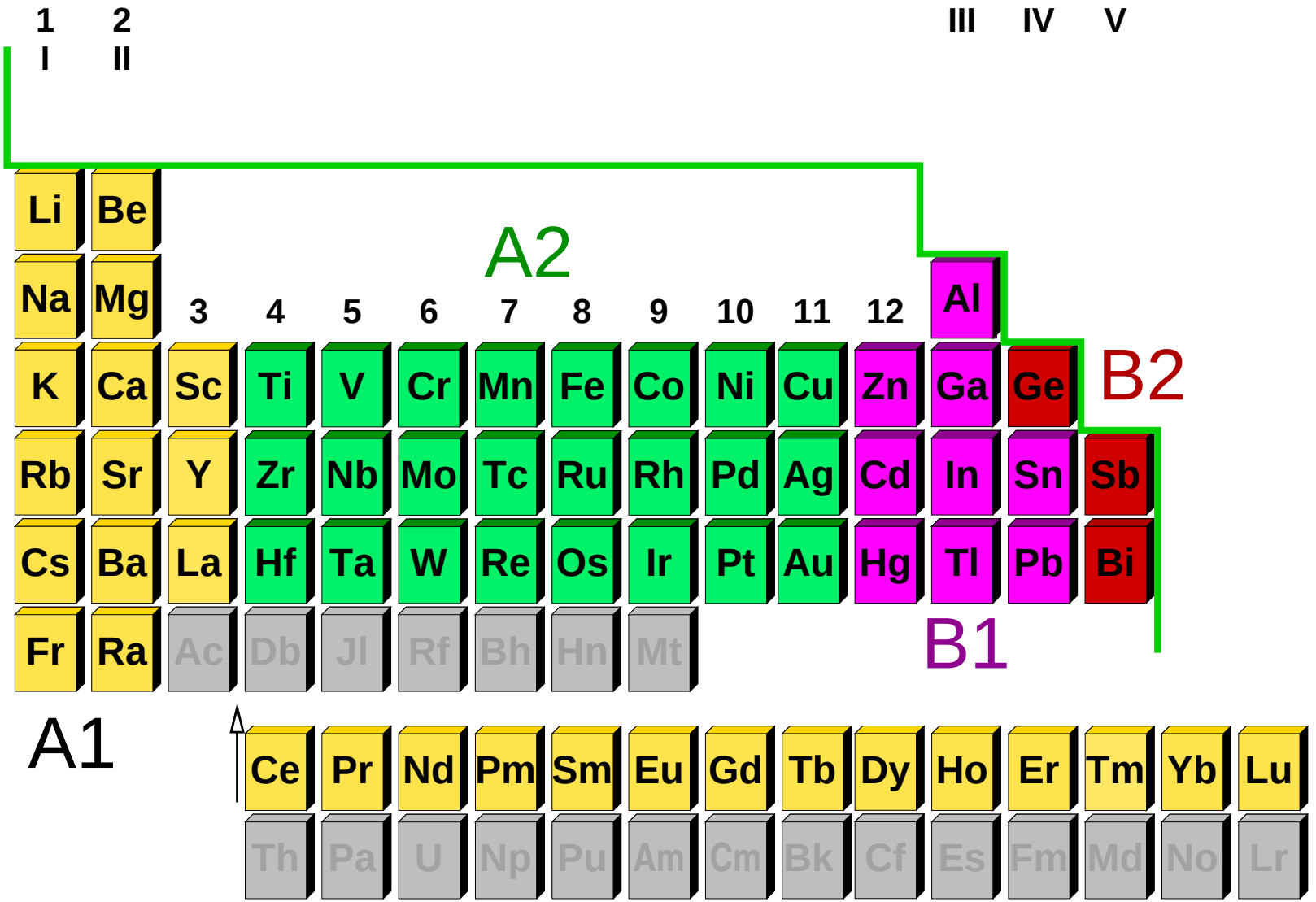


[1]: Anton Eduard van Arkel (1983-1976); [2]: Jan Arnold Albert Ketelaar (1908-2001)

PSE


1 I
2 II
III
IV
V
VI
VII
VIII
18
13
14
15
16
17
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
H
He
Li
Be
B
C
N
O
F
Ne
Na
Mg
Al
Si
P
S
Cl
Ar
K
Ca
Sc
Ti
V
Cr
Mn
Fe
Co
Ni
Cu
Zn
Ga
Ge
As
Se
Br
Kr
Rb
Sr
Y
Zr
Nb
Mo
Tc
Ru
Rh
Pd
Ag
Cd
In
Sn
Sb
Te
I
Xe
Cs
Ba
La
Hf
Ta
W
Re
Os
Ir
Pt
Au
Hg
Tl
Pb
Bi
Po
At
Rn
Fr
Ra
Ac
Db
Jl
Rf
Bh
Hn
Mt
Ce
Pr
Nd
Pm
Sm
Eu
Gd
Tb
Dy
Ho
Er
Tm
Yb
Lu
Th
Pa
U
Np
Pu
Am
Cm
Bk
Cf
Es
Fm
Md
No
Lr


1 I
2 II
III
IV
V
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
Li Be
Na Mg
Al
K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge
Rb Sr Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sb
Cs Ba La Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg Tl Pb Bi
Fr Ra Ac Db Jl Rf Bh Hn Mt
Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu
Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr


1 I
2 II
III
IV
V
A2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
B2
B1
A1
Li Be
Na Mg
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

Einteilung der Metalle

A1: Alkali- und Erdalkali-Metalle, Lanthanoide

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

A2: Übergangsmetalle (ohne Zn, Cd, Hg)

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

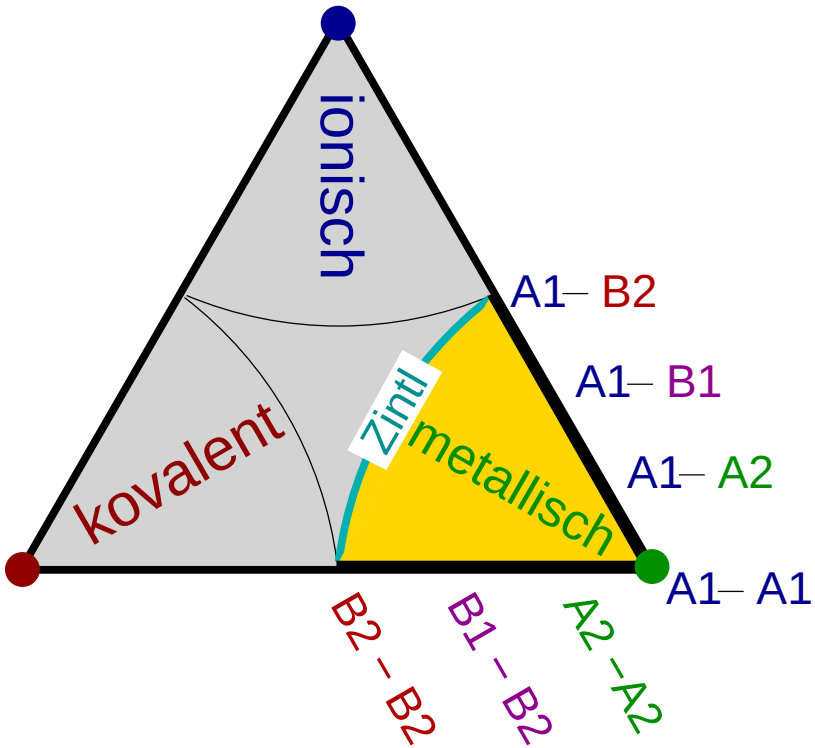
B1: Zn-Gruppe, Triele, Sn und Pb

- stärker elektronegativ
- kristallisieren in besonderen Metall-Strukturen, die nicht mit kovalenten Konzepten erklärt werden können

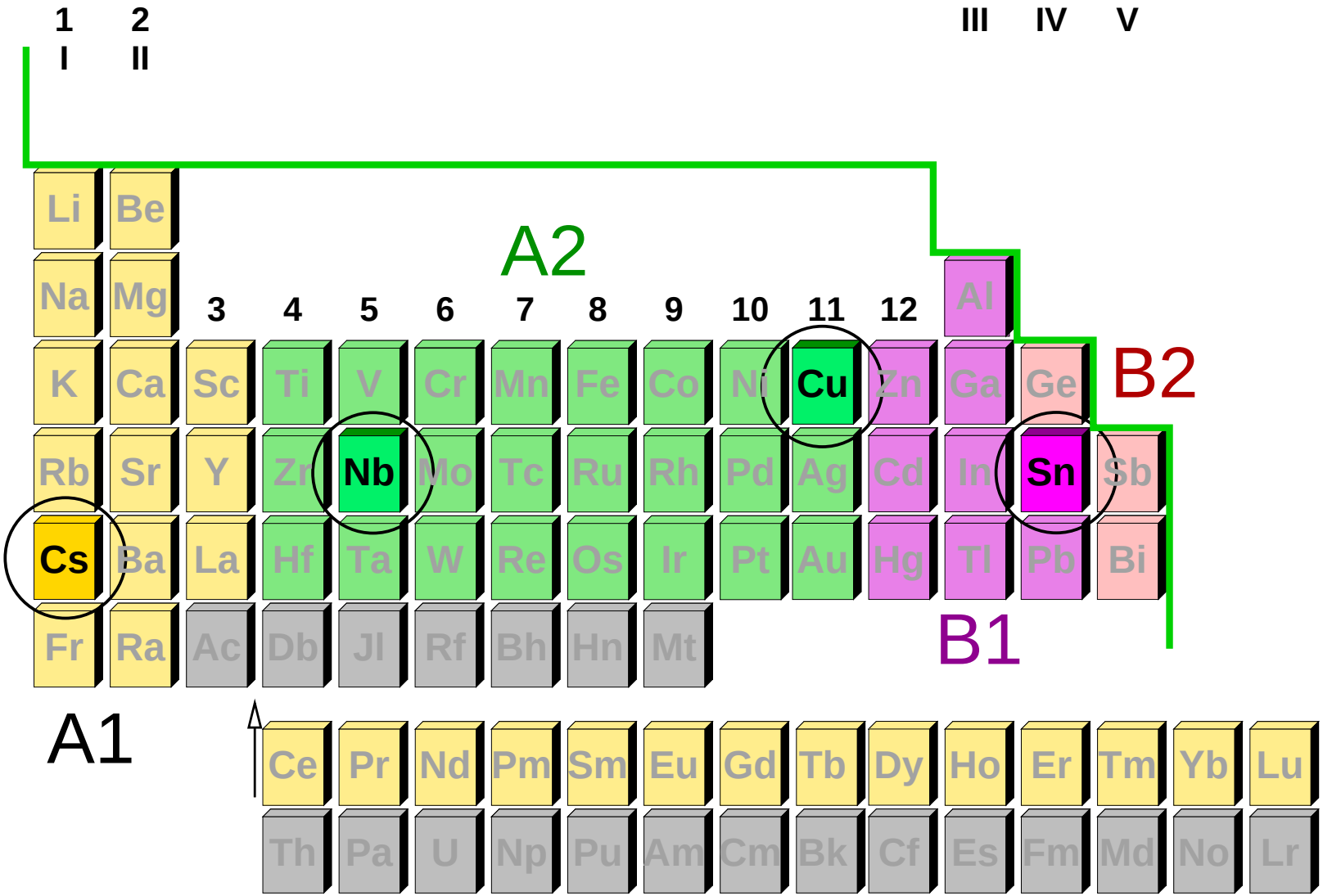
B2: Si, Ge, Elemente der V. und VI. Hauptgruppe

- Kristallchemie mit der $8 - N$-Regel erklärbar (Grimm-Sommerfeld-Verbindungen)
- Übergang zu den Nichtmetallen
- geringe Bandlücken oder zumindestens $\text{DOS}_{E_\text{F}} = 0$

Legierungen



PSE: Auswahl Metalle



Strukturbestimmende Grössen in intermetallischen Phasen

- Elektronenzahlen $\mapsto$ v.e.c. (Valenzelektronenkonzentration)
- Ladungsübertrag $\mapsto \triangle(\chi_{M'} - \chi_{M''})$
- Radienverhältnisse

VE-Zahl	1	2	3b	5b	1b	3	4
	Na	Mg				Al	Si
χ[1]	1.01					1.47	1.74
r^2_{Kation}	139					-	-
r^3_{Metall}	190					143.2	131.9
	K	Ca		V	Cu	Ga	Ge
χ	0.91	1.04			1.9	1.82	2.02
r^2_{Kation}	164	134			-	-	-
r^3_{Metall}	234	197			128	141.1	136.9
	Rb	Sr		Nb	Ag	In	Sn
χ	0.89	0.99		1.60		1.49	1.72
r^2_{Kation}	172	144		-		-	-
r^3_{Metall}	248	215		147		166.3	162.3
	Cs	Ba	La	Ta	Au	Tl	Pb
χ	0.86	0.97	1.08			1.44	1.55
r^2_{Kation}	188	161	136			-	-
r^3_{Metall}	267	224	187			171.6	175.0

[1]: Allred-Rochow; [2]: Shannon für CN = 12; [3]: Gschneidner/Waber für CN = 12

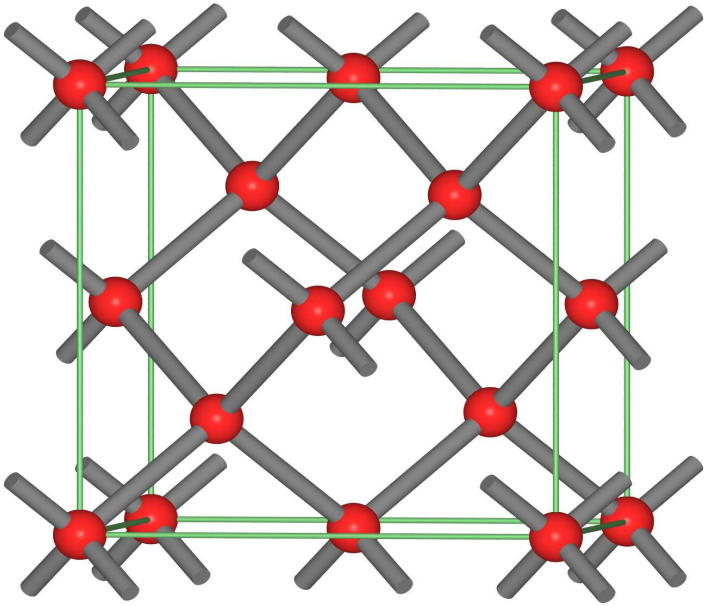
1. Einleitung: Intermetallische Phasen
2. Sn, elementar
3. Erinnerung: binäre Phasendiagrammme
4. Sn + Cu
5. Sn + Nb
6. Sn + Cs
7. Zusammenfassung

Atomare und physikalische Eigenschaften von Zinn

- atomare Eigenschaften
  - Elektronenkonfiguration: $5s^2\ 4d^{10}\ 5p^2$ (4 Valenzelektronen)
  - $r_{\text{Metall}} = 162.3$ pm
  - $\chi = 1.72$
  - $\lambda = 9.09 \cdot 10^4\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^{-1}$
- physikalische Eigenschaften des Elements
  - $M_p = 231.91\ ^\circ\text{C}$
  - dimorph: $\alpha\text{–Sn} \underset{< 13.2^\circ\text{C}}{\overset{> 13.2^\circ\text{C}}{\leftrightarrows}} \beta\text{–Sn};\ +2.09\ \text{kJ/mol}$

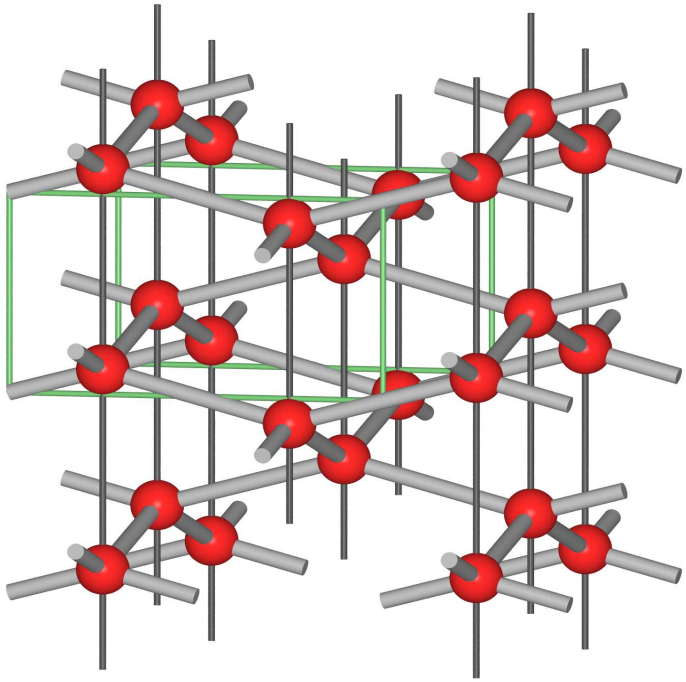
metallisches β-Zinn

α- und β-Zinn: Kristallstrukturen und Eigenschaften



graues Sn (< 13.2 °C)

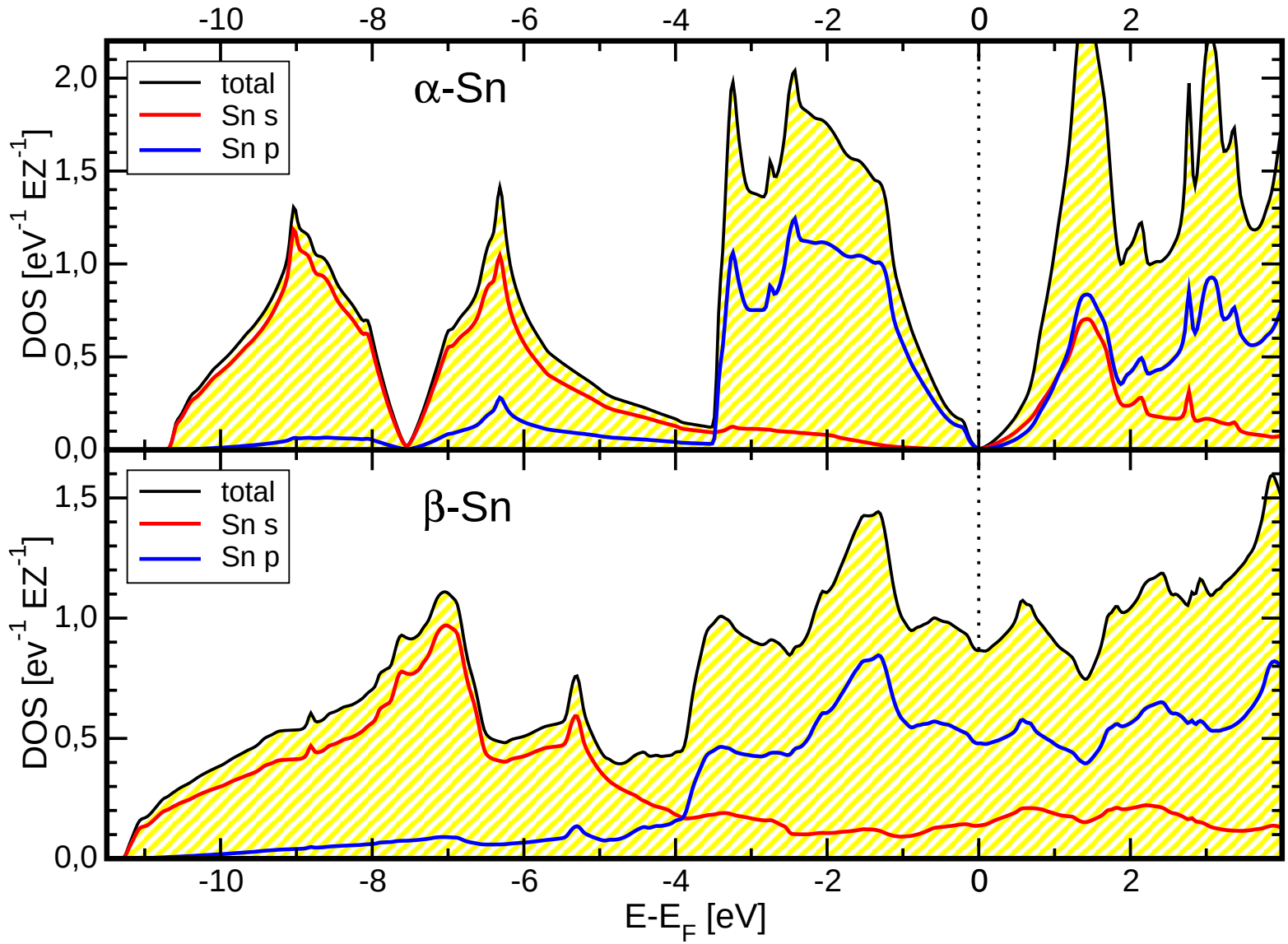
- $\rho = 5.769$ gcm^{-3}
- spröde
- Diamantstruktur (A4)
- CN $= 4$ ($d_{\text{Sn-Sn}} = 281$ pm)
- Struktur/VRML



metallisches/weißes Sn (> 13.2 °C)

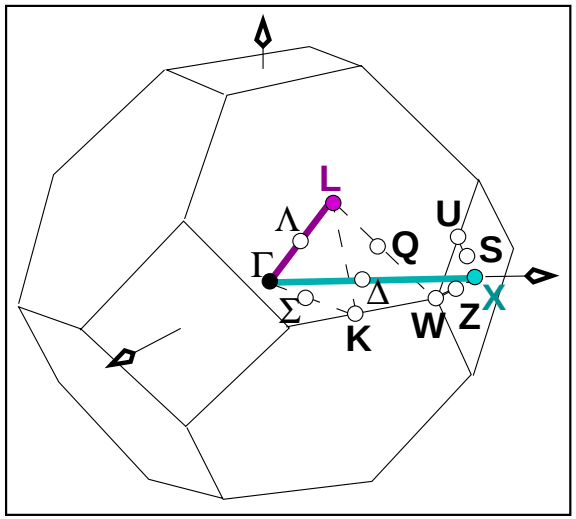
- $\rho = 7.285$ gcm^{-3}
- eigener Strukturtyp
- $\text{CN}_{\text{Sn}} = 4 + 2$
  ($d_{\text{Sn-Sn}} = 301.6$ (4×) + 317.5 (2×) pm)
- Struktur/VRML

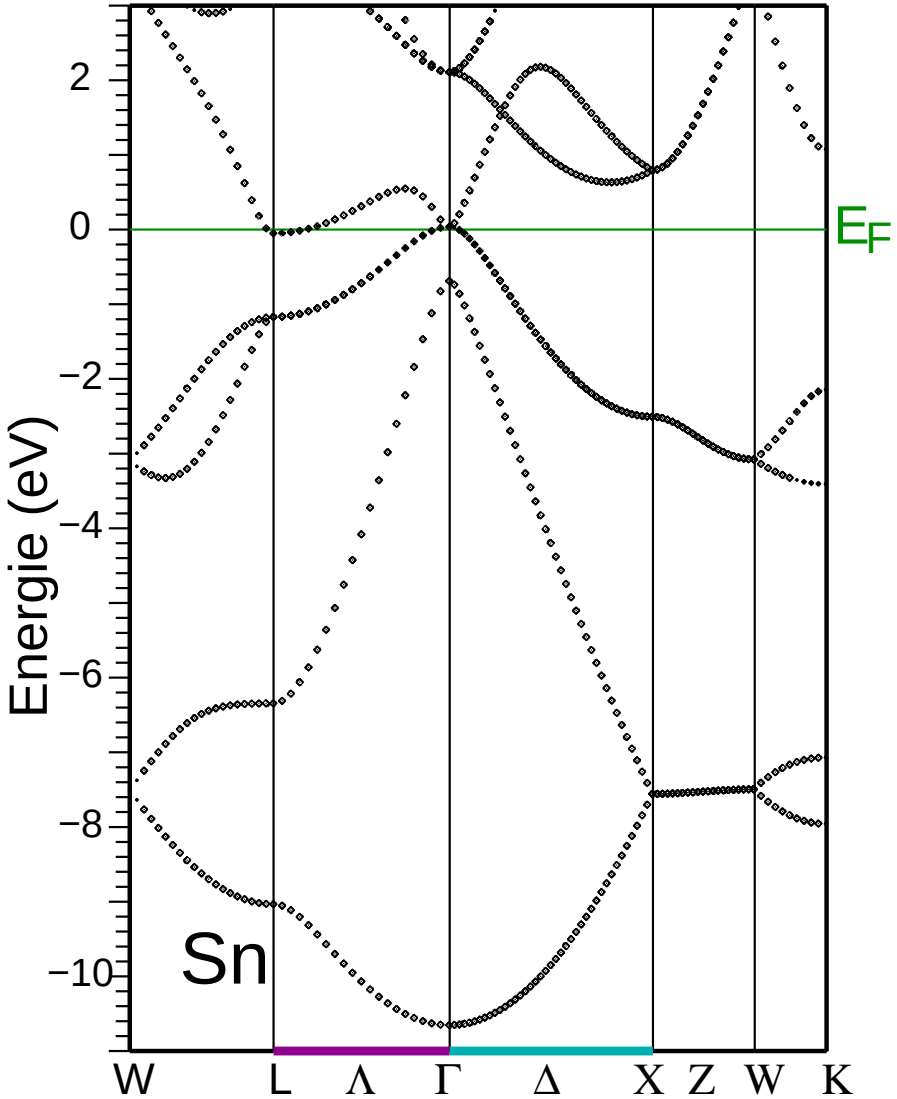
Zustandsdichten von α- und β-Zinn



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

α-Sn: Bandstruktur

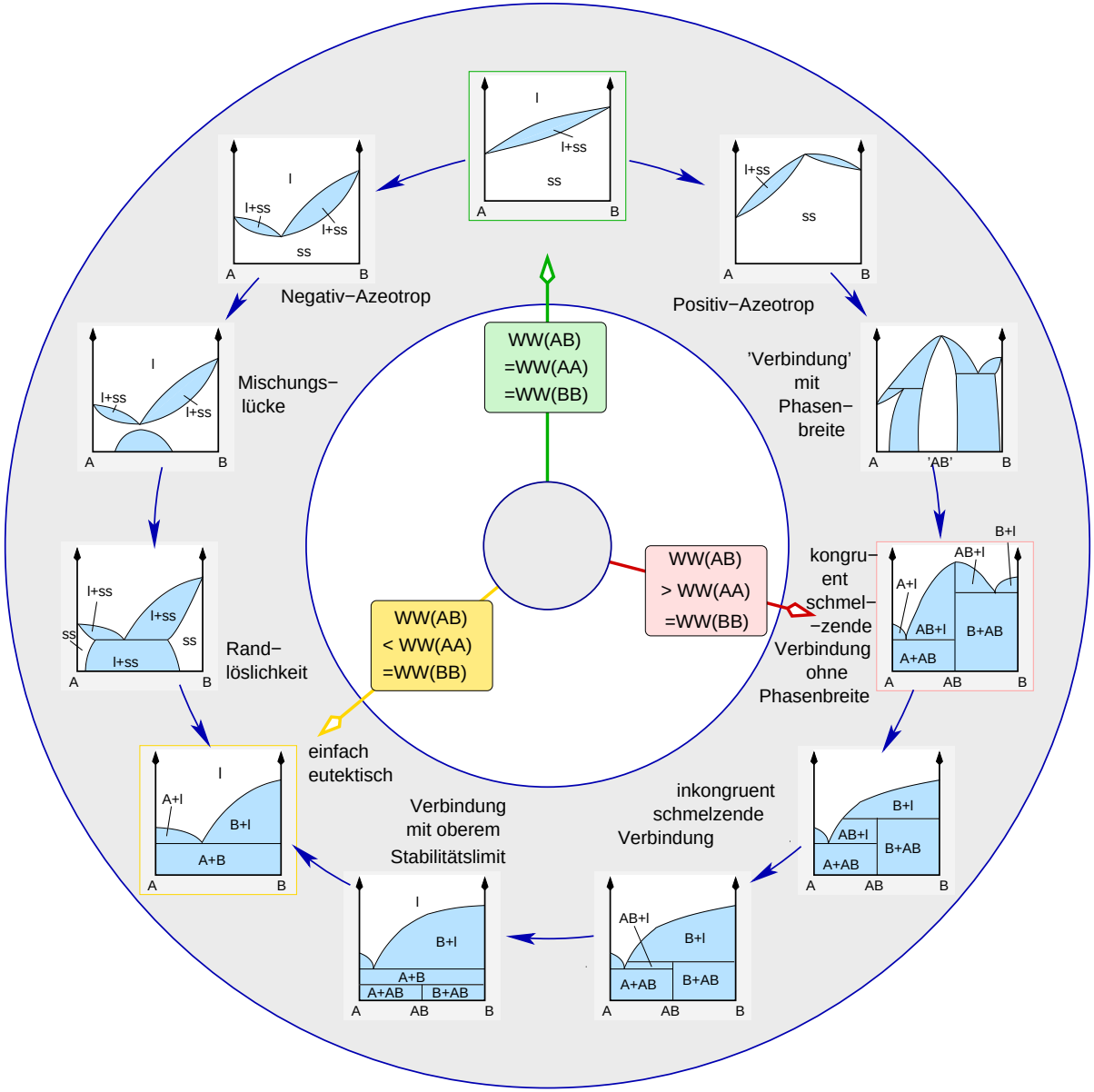




FP-LAPW, Wien2k, 1000 k-Punkte, PBE-GGA

1. Einleitung: Intermetallische Phasen
2. Sn, elementar
3. Erinnerung: binäre Phasendiagrammme
4. Sn + Cu
5. Sn + Nb
6. Sn + Cs
7. Zusammenfassung

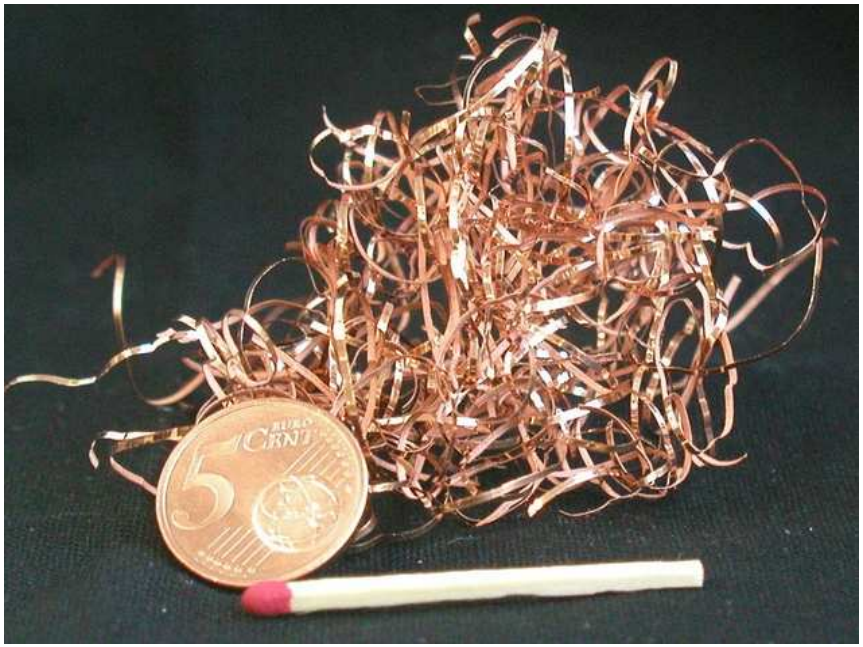
Erinnerung: binäre Phasendiagramme



s. Festkörperchemie-Vorlesung

1. Einleitung: Intermetallische Phasen
2. Sn, elementar
3. Erinnerung: binäre Phasendiagrammme
4. Sn + Cu
5. Sn + Nb
6. Sn + Cs
7. Zusammenfassung

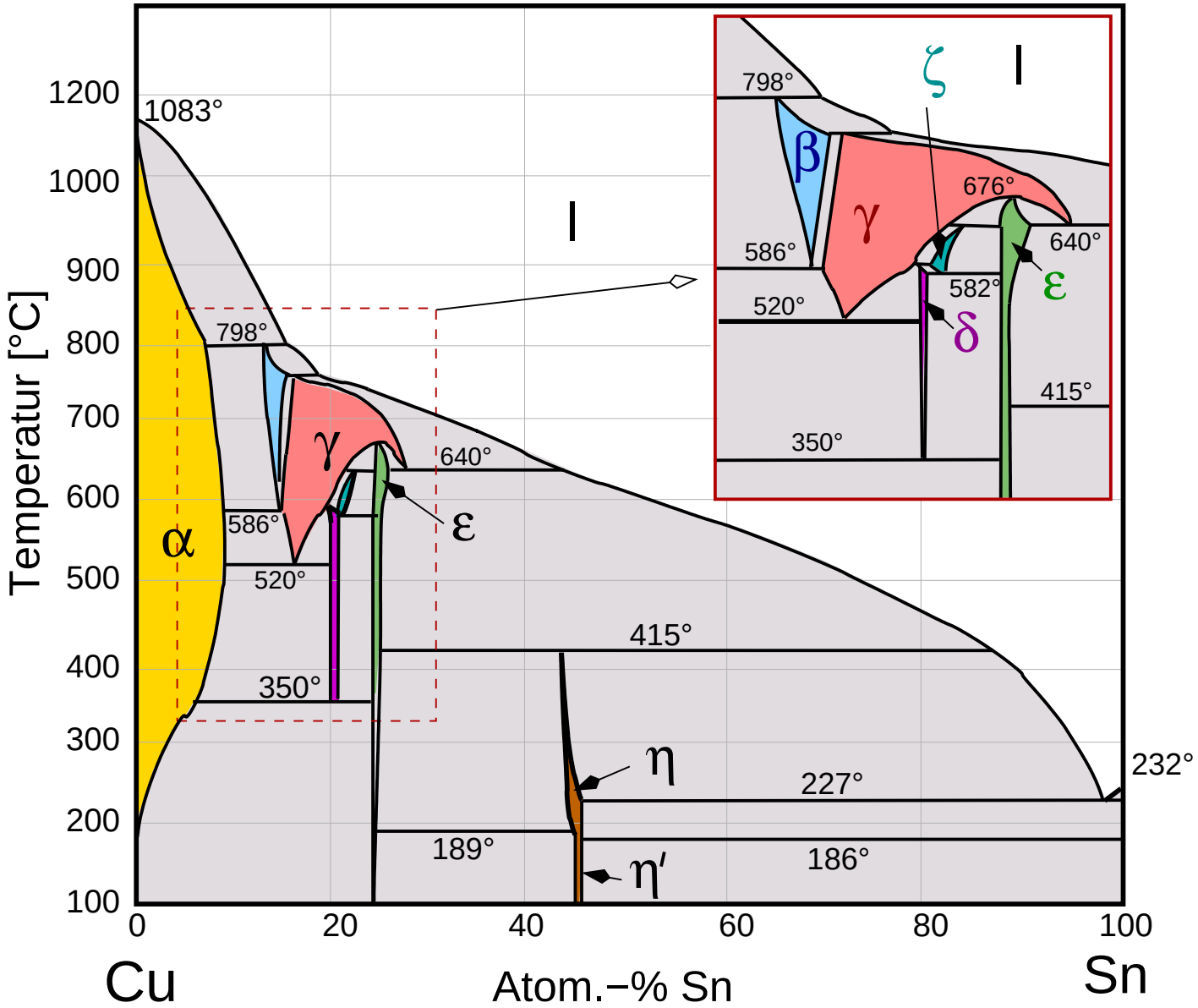
+



Kupfer: atomare und physikalische Eigenschaften

- atomare Eigenschaften
  - Elektronenkonfiguration: $4s^1\ 3d^{10}\ 4p^0$ (1 Valenzelektron)
  - $r_{\text{Metall}} = 127.8$ pm
  - $\chi = 1.75$
  - $\lambda = 5.9559 \cdot 10^5\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^{-1}$
- physikalische Eigenschaften des Elements
  - $M_p = 1083.4\ ^\circ\text{C}$
  - f.c.c.-Struktur

Cu + Sn (Bronze): Phasendiagramm



William Hume-Rothery

1899 – 1968

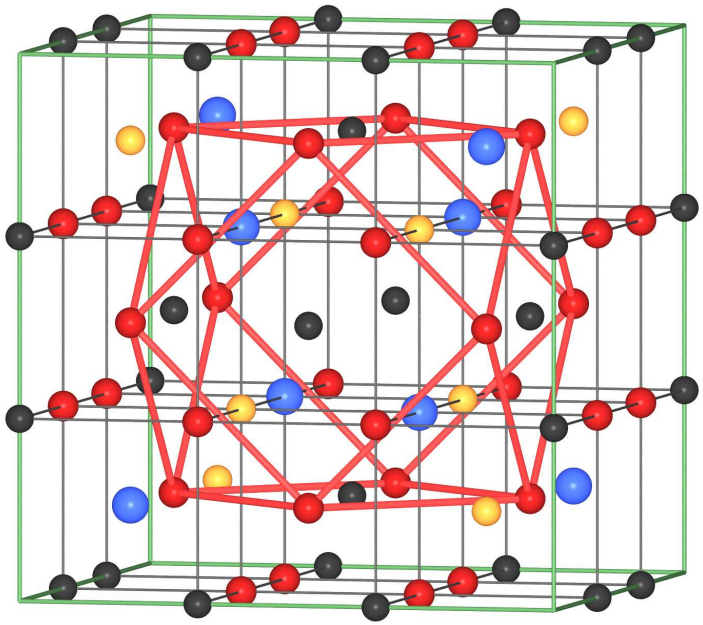
(University of Oxford)

Hume-Rothery-Regeln (1928)

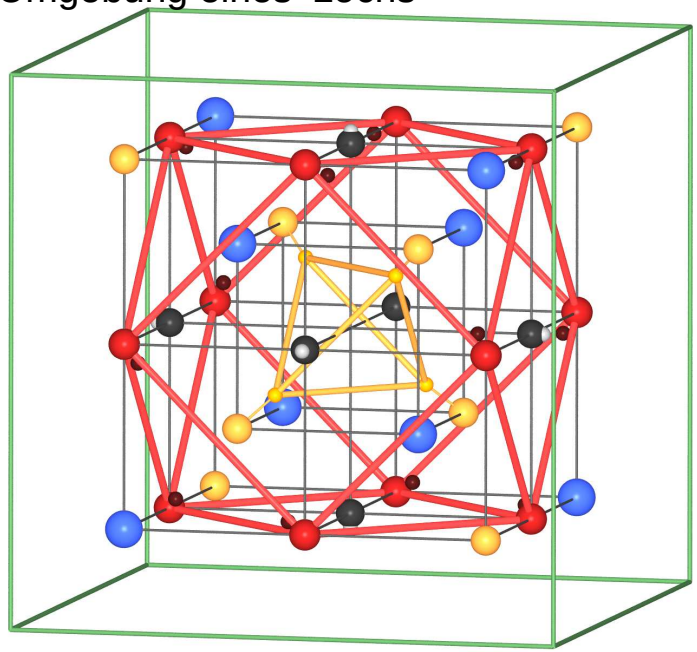
- Unterschiede der Metallradien <15 %
- Elektronegativitätsdifferenz klein
- gleiche Valenzelektronenzahl $\mapsto$ feste Lösungen
- unterschiedliche Valenzelektronenzahl $\mapsto$ Phasenfolge abhängig von der Valenzelektronenkonzentration (v.e.c.)
  - α (f.c.c.) bei niedriger v.e.c.
  - β und β' (b.c.c.) für v.e.c. $= \frac{21}{14} = 1.5$
    Cu_5Sn: $\frac{5\times1+1\times4}{6} = \frac{9}{6} = 1.5$
  - γ (komplexe b.c.c.-Überstruktur) für v.e.c. $= \frac{21}{13} = 1.615$
    $Cu_{31}Sn_8$: $\frac{31\times1+8\times4}{39} = \frac{63}{39} = \frac{21}{13}$
  - ... δ ... ζ ...
  - ϵ (h.c.p.) für v.e.c. $= \frac{21}{12} = 1.75$
    Cu_3Sn: $\frac{3\times1+1\times4}{4} = \frac{21}{12}$
  - η
- 1936 durch Mott und Jones mittels NFE-Ansatz (Berührung der Fermikugel mit dem Brillouin-Zonen-Rand) 'erklärt'

Struktur von γ-Messing

3x3x3 b.c.c. − (0,0,0) −(1/2,1/2,1/2)



Umgebung eines 'Lochs'



$Im\bar{3}m$

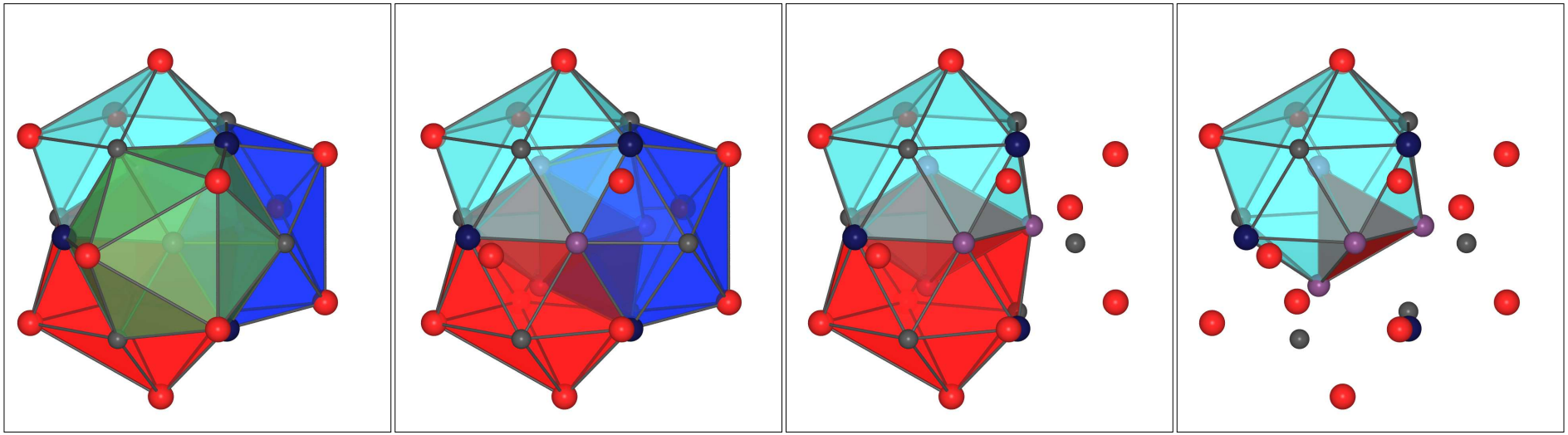
Kuboktaeder: Zn 24(g)

Oktaeder: Cu 12(e)

Würfel
- Tetraeder: Zn 8(c)
- Tetraeder: Cu 8(c)

$I\bar{4}3m$

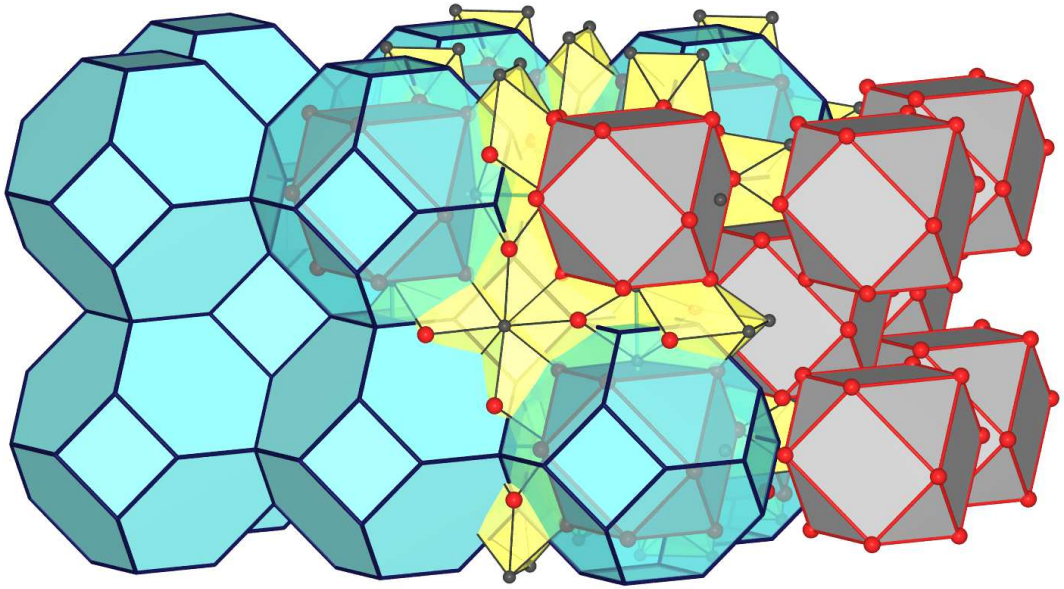
Struktur von γ-Messing

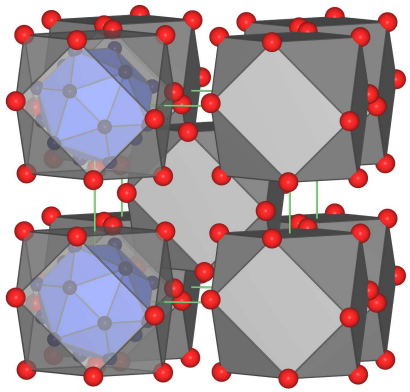


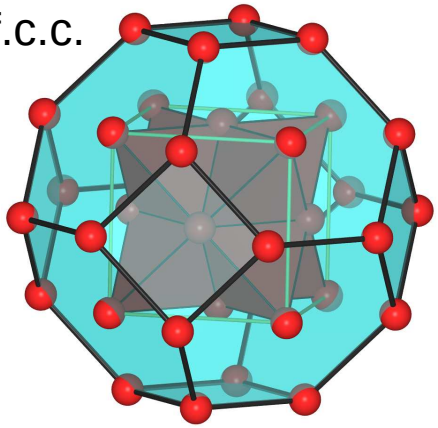
- Schalen[1] um 'Loch': iT (4, violett) - oT (4, blau) - O (6, schwarz) - CO (12, rot) $\mapsto$ 26 Atome
- iT = gemeinsames Tetraeder von vier einander durchdringenden Ikosaedern
- rote Zn-Atome bilden äußeres Kuboktaeder (CO)
- Packung der Kuboktaeder $\Downarrow$ (ähnlich bei f.c.c., b.c.c. und α-Mn-Struktur)

[1] iT: inner tetrahedron; oT: outer tetrahedron; O: octahedron; CO: cuboactahedron

Struktur von γ-Messing

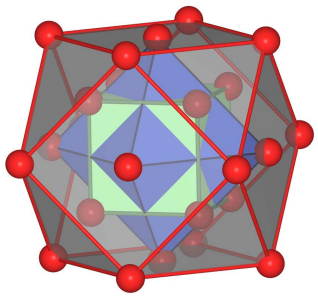






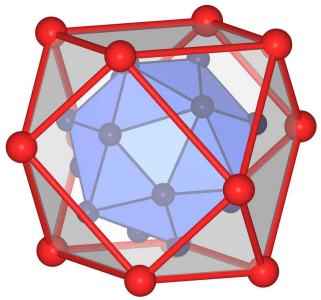
O+C+TO

b.c.c.



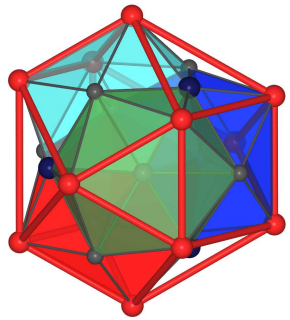
c+C+O+CO
27 Atome/TO

α– Mangan



c+TT+T+CO
29 Atome/TO

γ –Messing

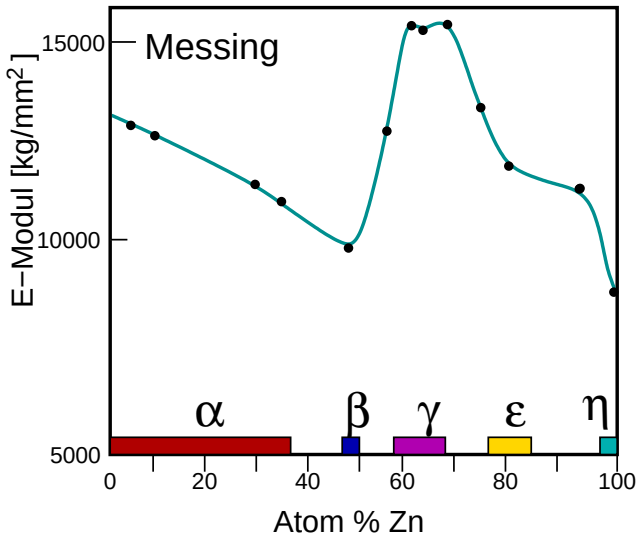


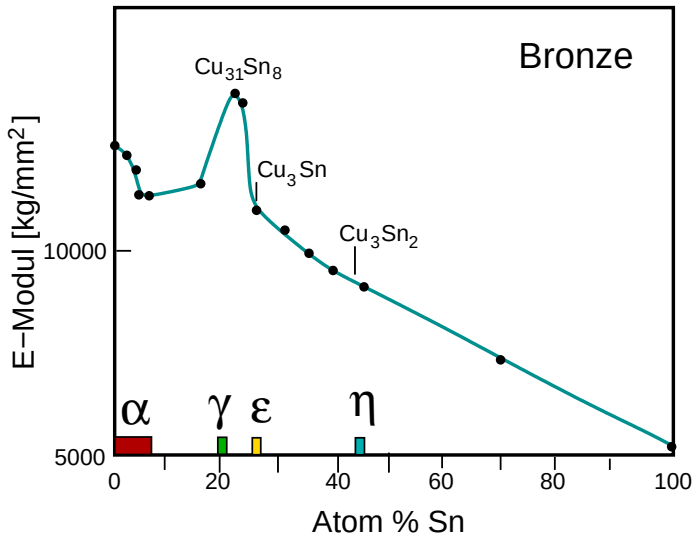
iT+oT+O+CO
26 Atome/TO

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

Eigenschaften und Verwendung von Bronze

- ca. 7 % Sn: für zähfeste Maschinenteile
  $\Leftarrow$
- 20-25 % Sn: Glockenbronze
  (für Guß geeignet)



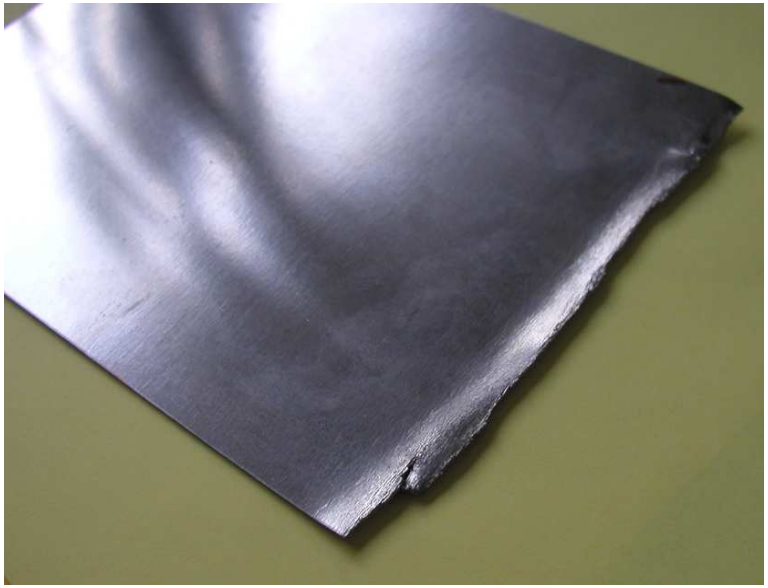


E-Module von Messing und Bronze

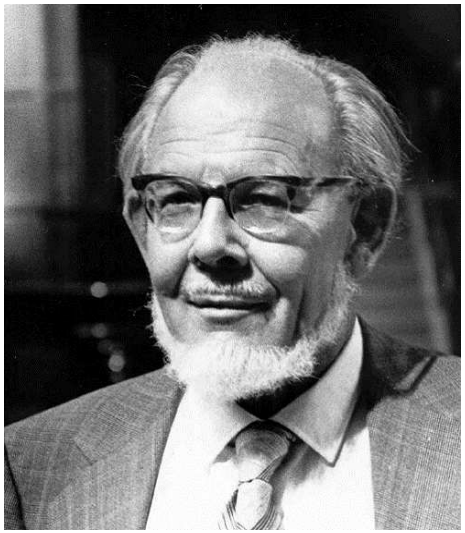
1. Einleitung: Intermetallische Phasen
2. Sn, elementar
3. Erinnerung: binäre Phasendiagrammme
4. Sn + Cu
5. Sn + Nb
6. Sn + Cs
7. Zusammenfassung

Sn + Nb

+



- Nb: atomare und physikalische Eigenschaften des Elements
  - Elektronenkonfiguration: $5s^2\ 4d^2\ 5p^1$ (5 Valenzelektronen?)
  - $r_{\text{Metall}} = 147$ pm
  - $\chi = 1.60$
  - b.c.c.-Struktur
  - $M_p = 2468\ ^\circ\text{C}$
  - $\lambda = 8.0 \cdot 10^4\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^{-1}$
- Verbindungen: stöchiometrische Phasen, jeweils mit eigenen Strukturtypen
  - Nb_3Sn (Cr_3Si-Typ)
  - Nb_6Sn_5 (Tl_6Sn_5)
  - $NbSn_2$ (Mg_2Cu-Typ)



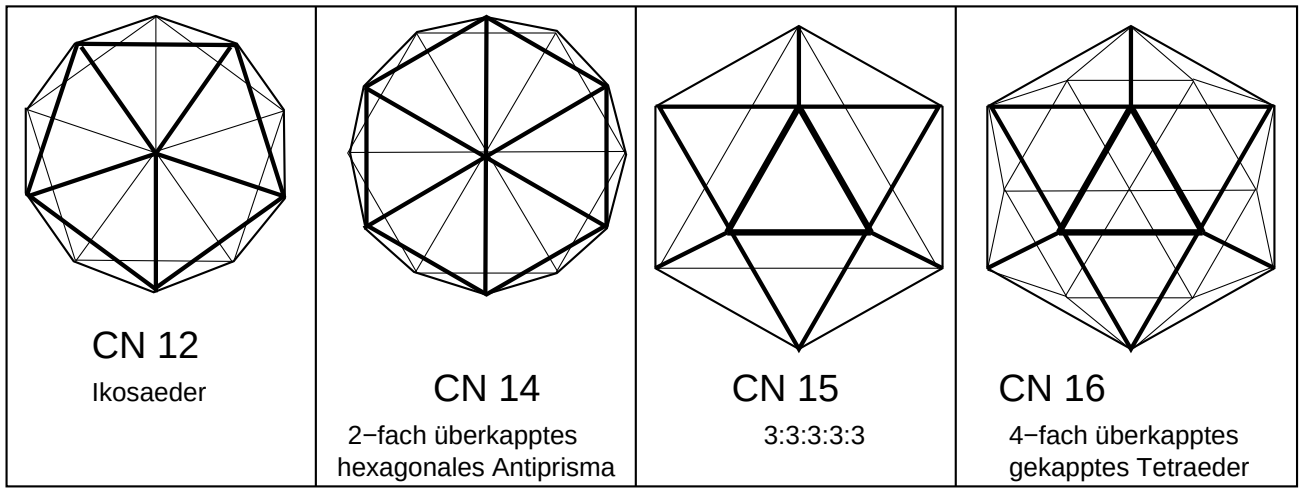
Frederick Charles Frank*

(1911 – 1998)

J. S. Kasper*

Frank-Kasper-Strukturen

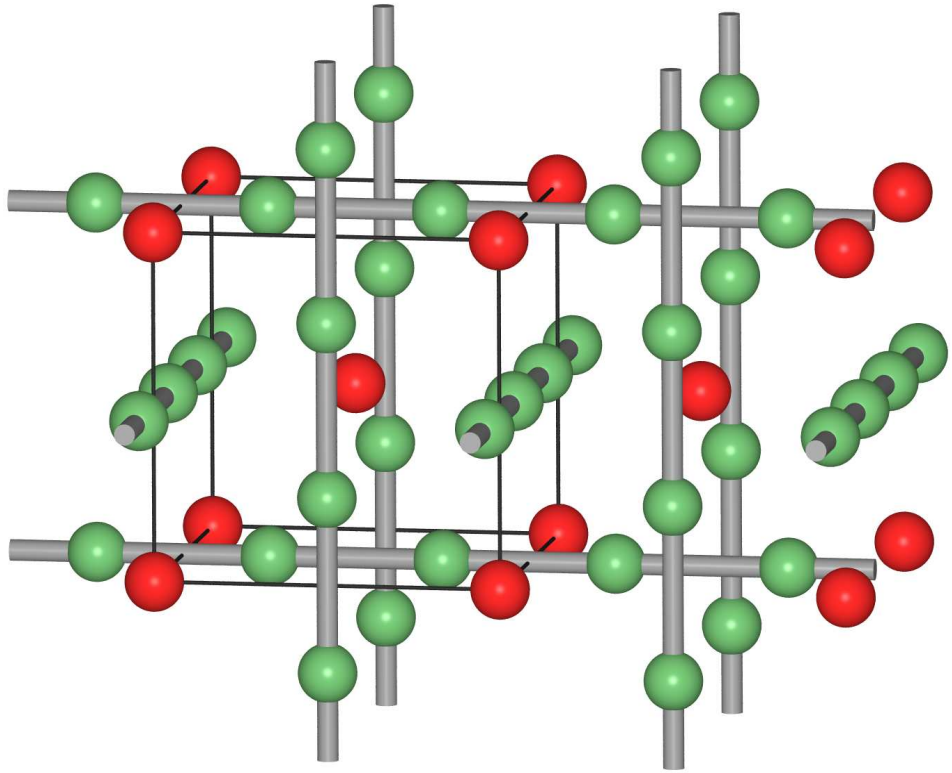
- Unterschiede der Metallradien >15 %
- dichteste Packungen ungleich großer Kugeln
- Idee: Vermeidung der großen Oktaederlücken ↦ Tetraederpackungen
- Koordinationspolyeder ausschließlich mit Dreiecksflächen ↦ Frank-Kasper-Polyeder



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

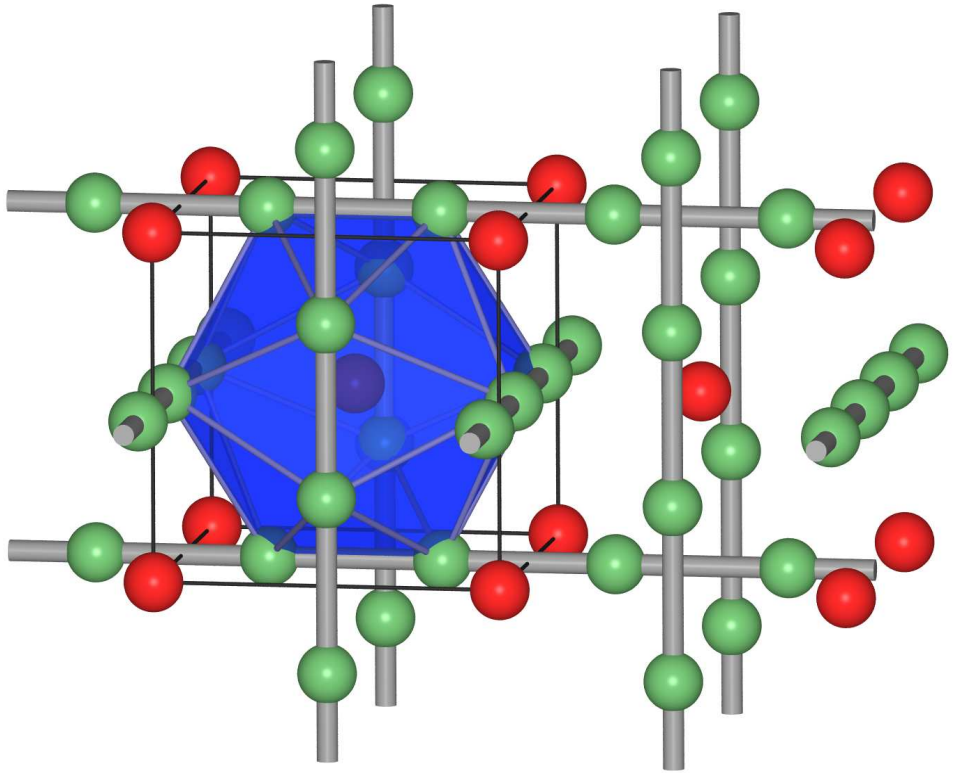
Nb_3Sn: Kristallstruktur

- Cr_3Si-Typ, kubisch,
  Raumgruppe $Pm\bar{3}n$
- $d_{\text{Nb-Nb}} = 264.3$ pm $(2\times)$
  $\mapsto$ Nb-Ketten mit starker
  d–d-Wechselwirkung
- einander durchdringende FK-Polyeder
  - $\text{CN}_{\text{Sn}} = 12$ (Ikosaeder, FK-12)
  - $\text{CN}_{\text{Nb}} = 14$ (doppelt überkapptes hexagonales Antiprisma, FK-14)
- VRMLs der Strukturen:
  - ohne Polyeder
  - mit Ikosaeder
  - beide Polyeder



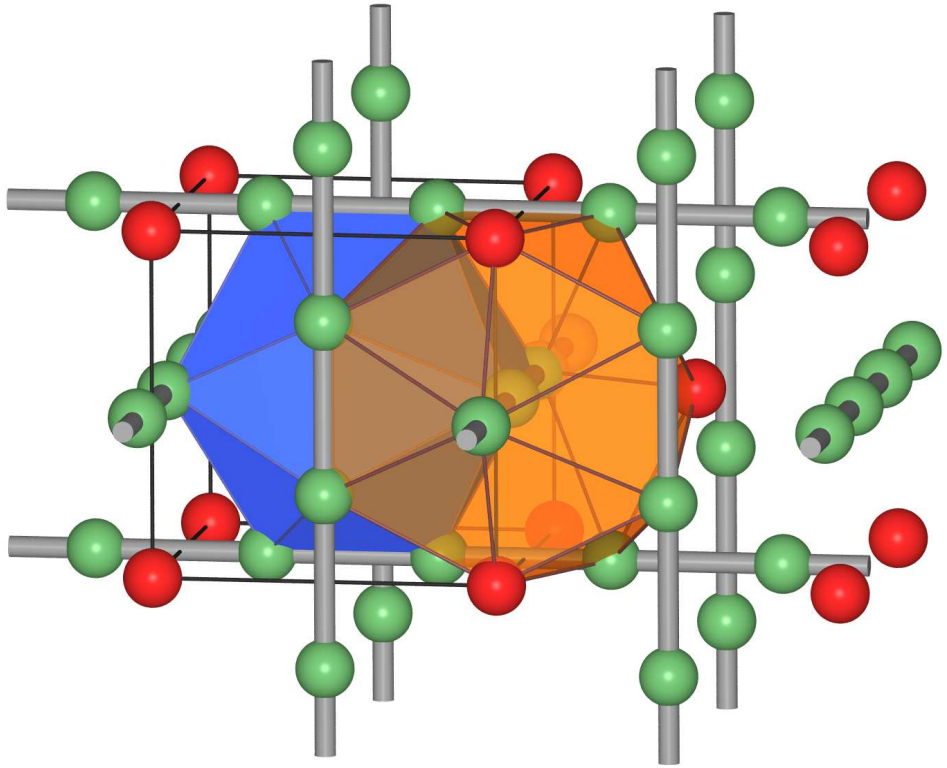
Nb_3Sn: Kristallstruktur

- Cr_3Si-Typ, kubisch,
  Raumgruppe $Pm\bar{3}n$
- $d_{\text{Nb-Nb}} = 264.3$ pm $(2\times)$
  $\mapsto$ Nb-Ketten mit starker
  d–d-Wechselwirkung
- einander durchdringende FK-Polyeder
  - $CN_{Sn} = 12$ (Ikosaeder, FK-12)
  - $CN_{Nb} = 14$ (doppelt überkapptes hexagonales Antiprisma, FK-14)
- VRMLs der Strukturen:
  - ohne Polyeder
  - mit Ikosaeder
  - beide Polyeder

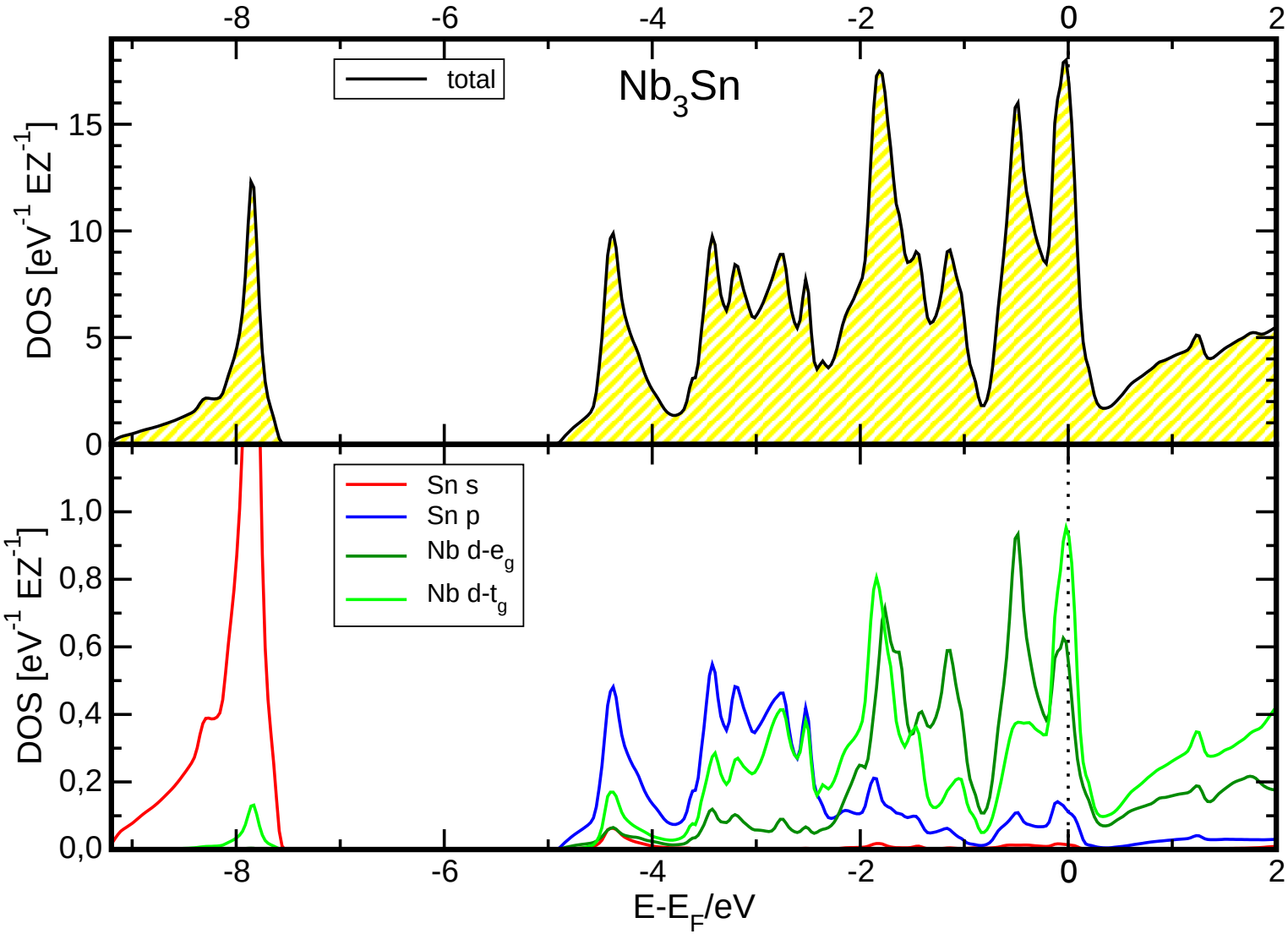


Nb_3Sn: Kristallstruktur

- Cr_3Si-Typ, kubisch,
  Raumgruppe $Pm\bar{3}n$
- $d_{\text{Nb-Nb}} = 264.3$ pm $(2\times)$
  $\mapsto$ Nb-Ketten mit starker
  d–d-Wechselwirkung
- einander durchdringende FK-Polyeder
  - $CN_{Sn} = 12$ (Ikosaeder, FK-12)
  - $CN_{Nb} = 14$ (doppelt überkapptes hexagonales Antiprisma, FK-14)
- VRMLs der Strukturen:
  - ohne Polyeder
  - mit Ikosaeder
  - beide Polyeder



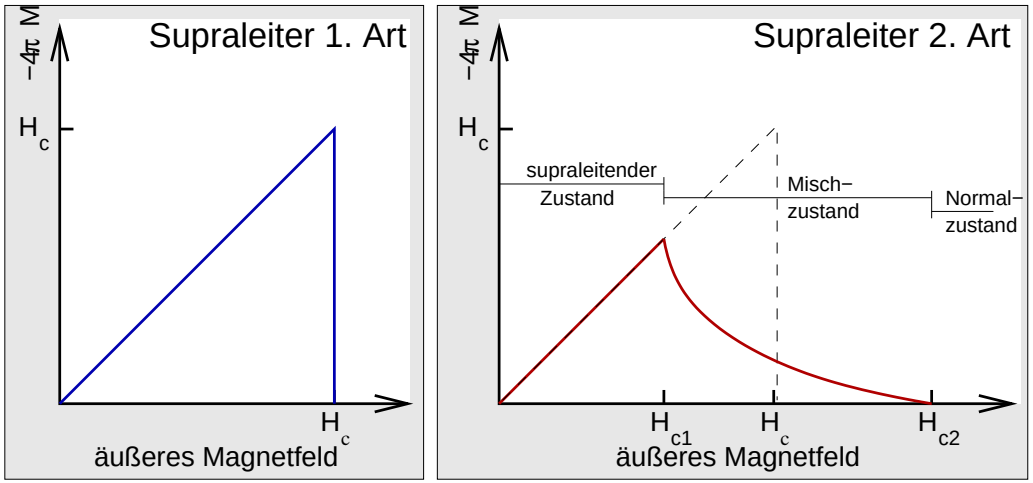
Nb_3Sn: Elektronische Struktur (Zustandsdichten)



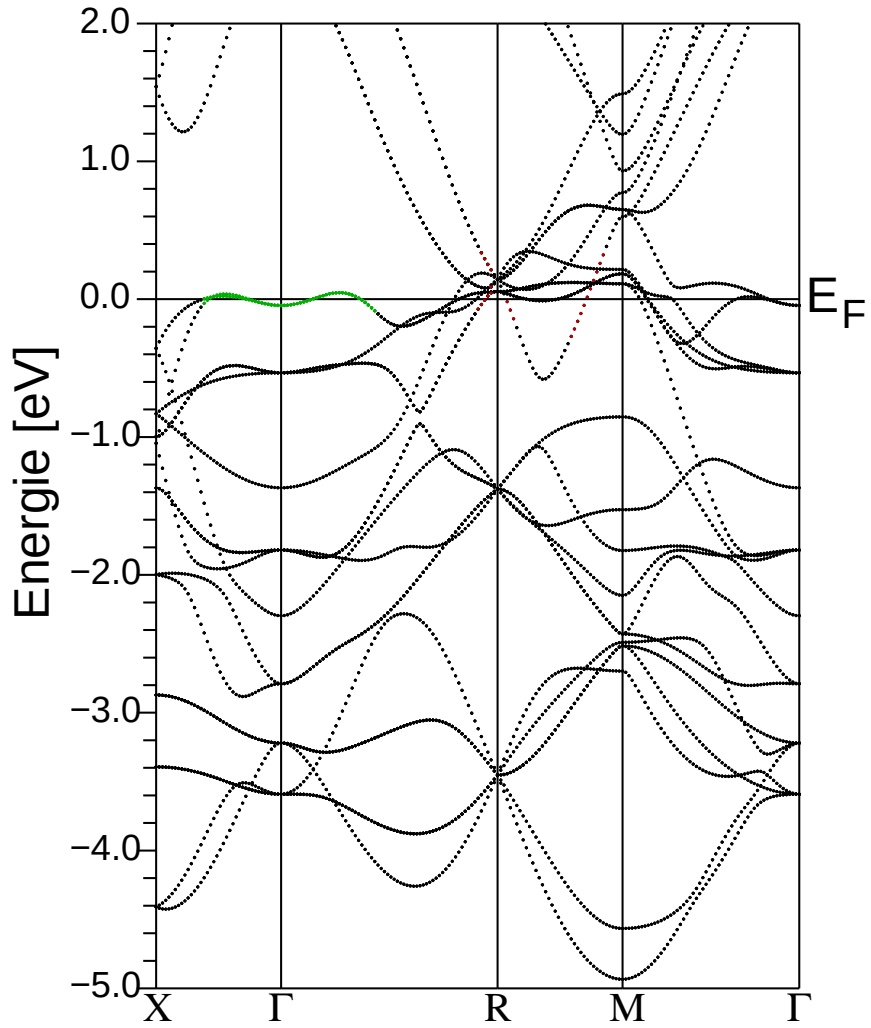
FP-LAPW-Rechnung, 1000 k-Punkte, PBE-GGA

Nb_3Sn: Supraleitende Eigenschaften und Bandstruktur

- Sprungtemperatur: $T_c = 18.3$ K
- Supraleiter 2. Art



- kritische Magnetfeldstärke: H_c=30 T
- '2-Band-Modell'
  $\mapsto$ direkt bei E_F:
  - steile (metallische) und
  - flache (kovalente) Bänder

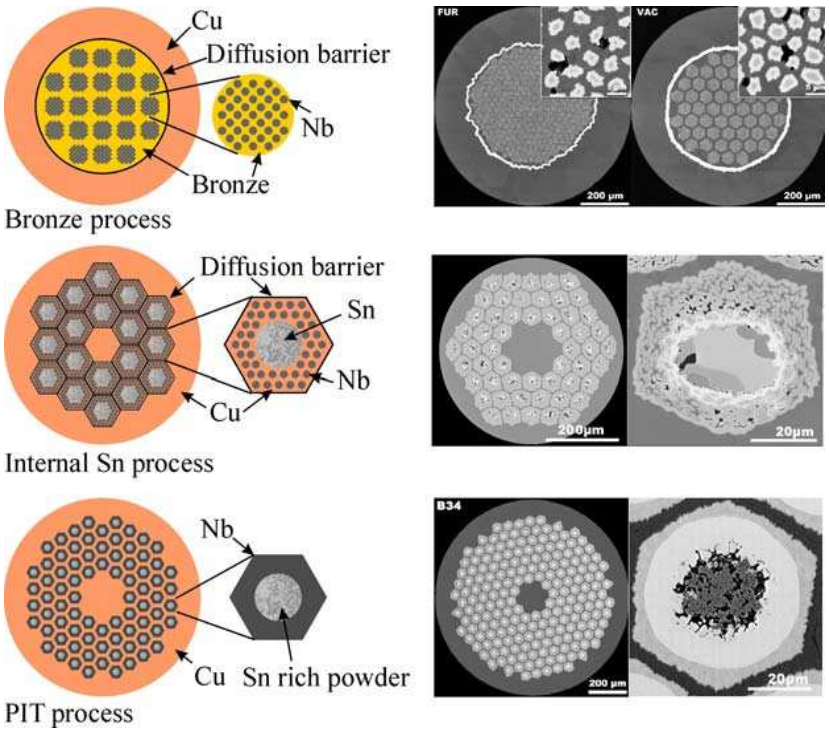


Bandstruktur von Nb_3Sn

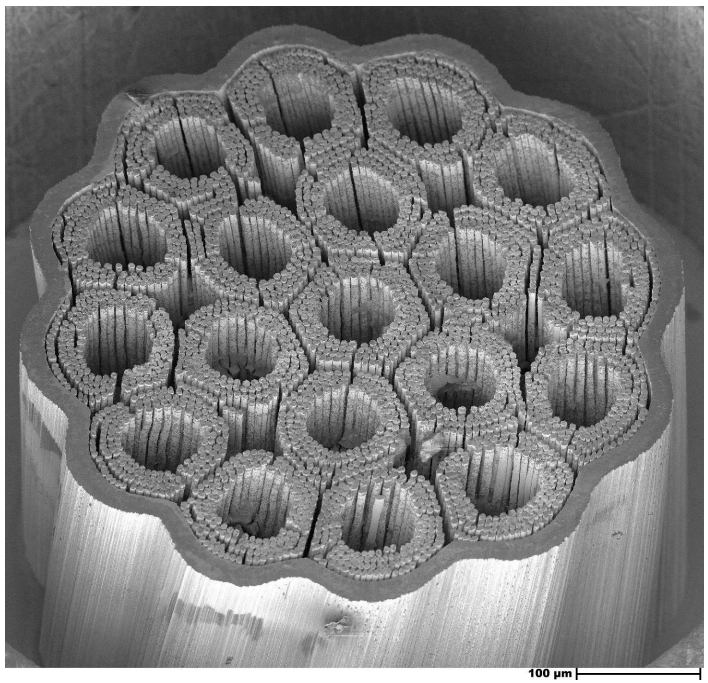
FP-LAPW-Rechnung, 1000 k-Punkte, PBE-GGA

Nb_3Sn: Herstellung und Verwendung

- Problem: sehr spröde
- Fertigung von Spulen (z.B. für NMR-Magnete)
  - 'bronze process' (Nb-Drähte in Bronze)
  - 'internal tin' Prozess (Cu mit Nb aussen, Sn innen)
  - 'powder-in-tube' (PIT) Prozeß (Nb-Rohre, mit Sn gefüllt)
  - Reaktion zu Nb_3Sn erst nach Formgebung (Diffusion bei ca. 700 °C)
- fs.magnet.fsu.edu (ASC,Image Gallery) ⇓



Herstellungverfahren für Nb_3Sn-Drähte/Spulen



SEM-Bild der Nb_3Sn-'Drähte' nach Wegätzen des Kupfers

1. Einleitung: Intermetallische Phasen
2. Sn, elementar
3. Erinnerung: binäre Phasendiagrammme
4. Sn + Cu
5. Sn + Nb
6. Sn + Cs
7. Zusammenfassung

Sn + Cs

+

Caesium: atomare und physikalische Eigenschaften des Elements

- atomare Eigenschaften
  - Elektronenkonfiguration: $6s^1$ (1 Valenzelektron)
  - $r_{\text{Metall}} = 267$ pm
  - $r_{\text{Cs+}} = 188$ pm
  - $\chi = 0.86$
  - $\lambda = 5.0 \cdot 10^4\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^{-1}$
- physikalische Eigenschaften des Elements
  - $M_p = 28\ ^\circ\text{C}$
  - b.c.c.-Struktur
  - extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich

Zintl-Konzept

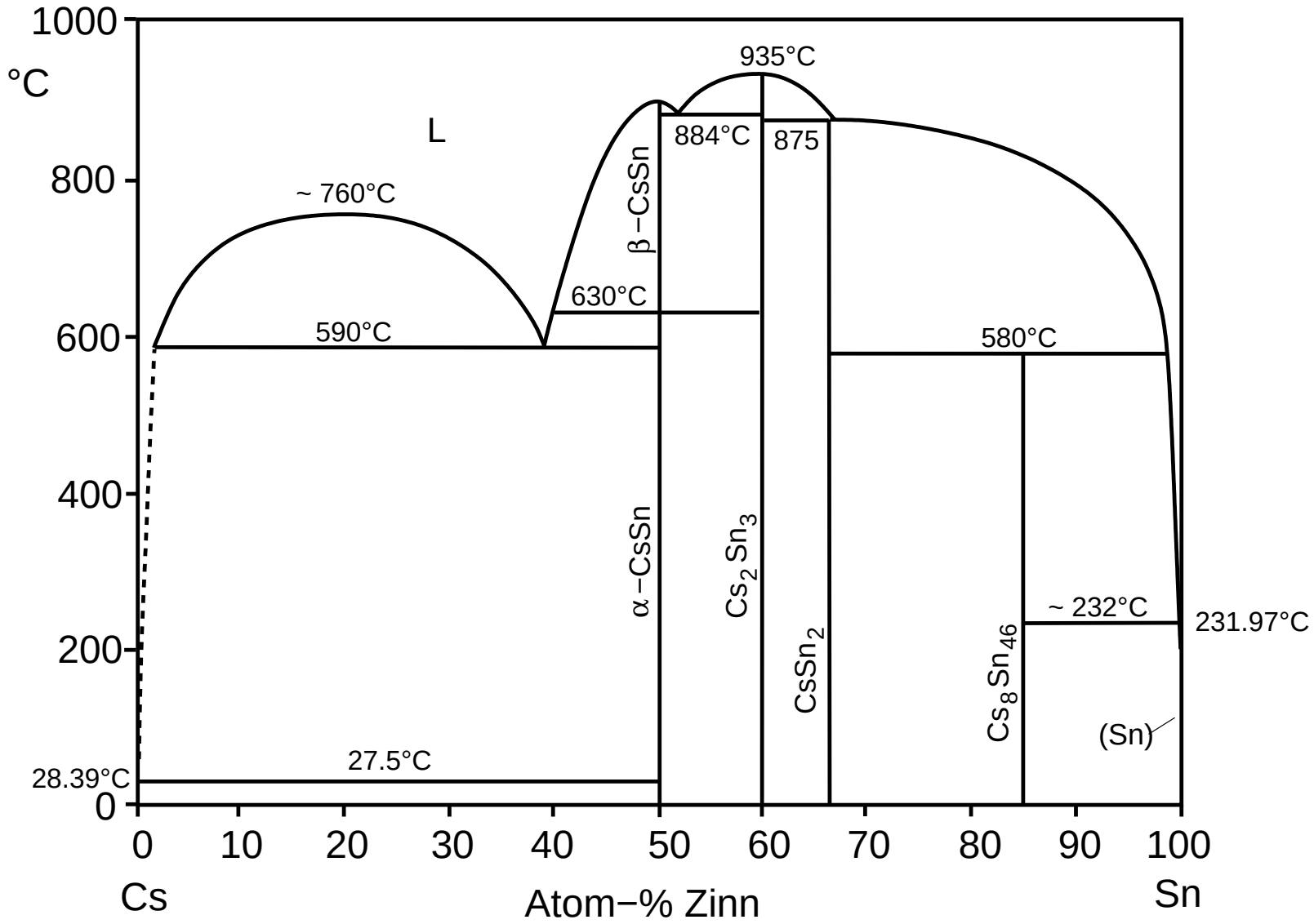
Eduard Zintl

1898 – 1941

(FR: 1928 – 1933)

- 'ionische' Zerlegung in A^{n+}-Kationen (A1) und M-(Poly)-Anionen (B1/B2): $A_xM_y \xrightarrow[\text{Zintl}]{\text{nach}} xA^{n+} + [M_y]^{xn-}$
- kovalente Bindung im M-(Poly)-Anion $[M_y]^{xn-}$
  - isostrukturell zu isoelektronischen Elementen (Zintl)
  - Bindigkeit folgt der $8-N$-Regel (Zintl-Klemm-Busmann)
  - Wade-Regeln für elektronenarme Anionen
- physikalische Eigenschaften
  - 'Strich'-Verbindungen (keine Phasenbreiten)
  - relativ hohe Schmelzpunkte
  - Halbleiter (schmale Bandlücke)
- elektronische Strukturen
  - keine A-pDOS unterhalb E_F (A-Kationen!)
  - Valenzband mit M-p-Charakter
  - Leitungsband mit M-4p- und/oder A-s/d-Charakter
  - M-s/p-Mischung vom chemischen Charakter von M und von Dimensionalität des Polyanions abhängig
  - bindungskritische Punkte auf $M-M$-Bindungen

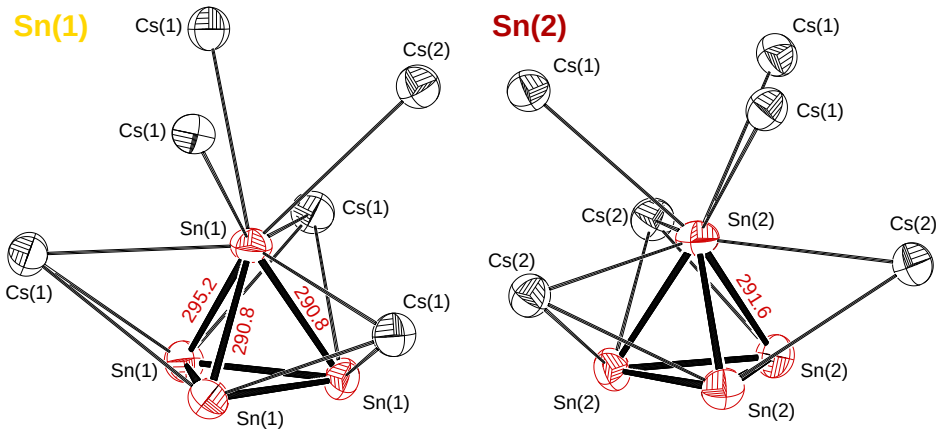
Phasendiagramm des Systems Cs – Sn



nach Massalski

β-CsSn (VE/M=5)

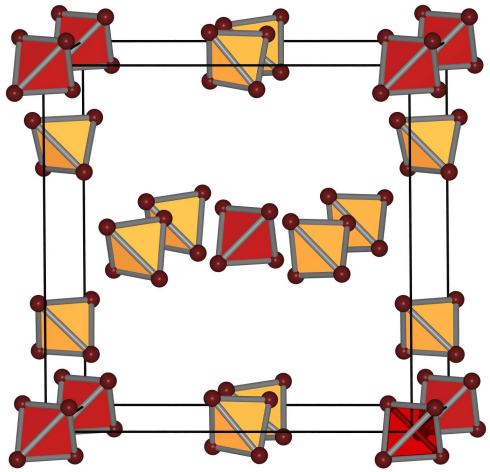
- β = Hochtemperaturform
- Synthese aus den Elementen
- Abschrecken der Schmelze von 700 °C
- ionische Zerlegung:
  $4\mathrm{CsSn} \xrightarrow[\text{Zintl}]{\text{nach}} 4\mathrm{Cs}^{+} + \mathrm{Sn_4}^{4-}$
- $\mathrm{Sn_4}^{4-}$ isoelektronisch zu $\mathrm{P_4}$ $\Rightarrow$



Ortep-Darstellung der beiden Anionensorten

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

Kristallographische Daten



Elementarzelle

C. Hoch, C.R., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628**, 1541 (2002).

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

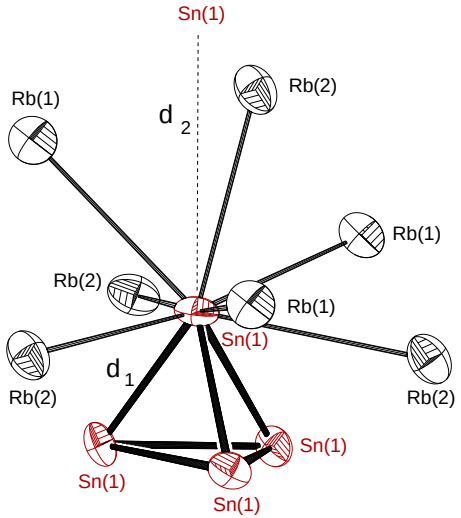
$$4AM \xrightarrow[\text{Zintl}]{\text{nach}} 4A^{+} + [M_4]^{4-}$$

	Si	Ge	Sn	Pb
Na				
K				
Rb				
Cs				

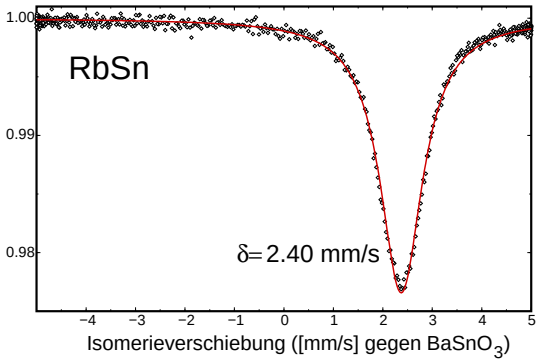
Anionen-packung

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

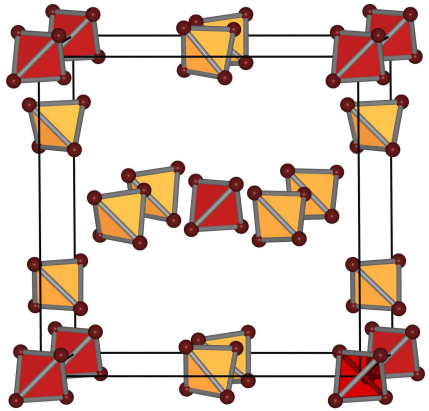
AM-Strukturtypen

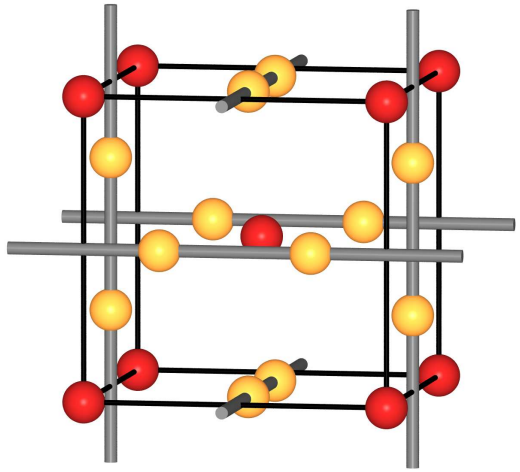


Sn_4^{4-}-Anion in RbSn



^{119}Sn-Mößbauer-Spektrum



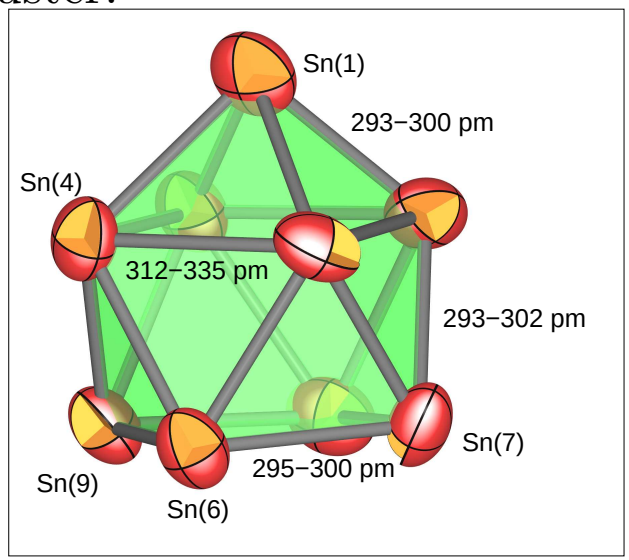


Anionen-Packung im KGe-Typ

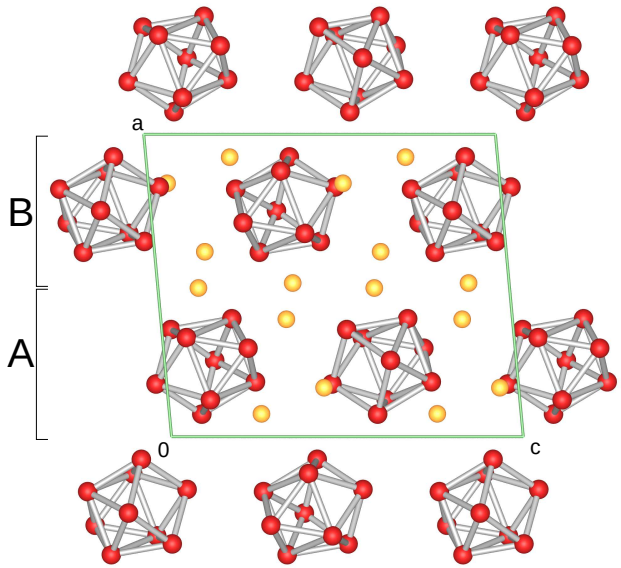
E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **313**, 90 (1961); C. Hoch, C.R., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628**, 1541 (2002); +..

K_4Sn_9 (VE/M=4.44)

- ionische Zerlegung:
  $K_4Sn_9 \xrightarrow[\text{Zintl}]{\text{nach}} 4K^+ + Sn_9^{4-}$
- Cluster:



- e$^-$-Bilanz für den Cluster:
  $\underbrace{9 \times 4}_{\text{Sn}} + \underbrace{4}_{\text{Ldg.}} - \underbrace{18}_{s/\text{l.p.}} = 22$
- 11 e$^-$-Paare = $N + 2$ (*nido*-Form)



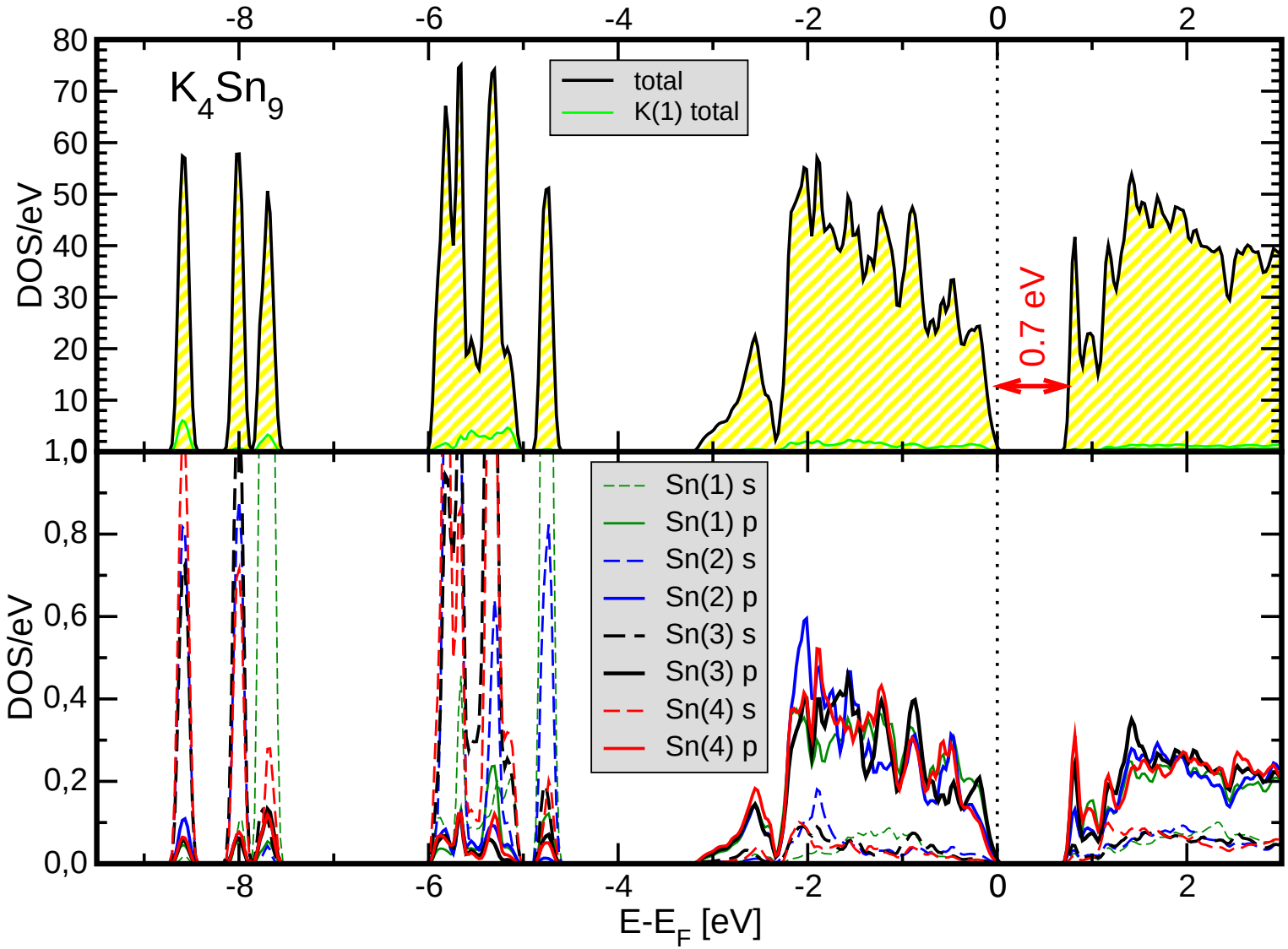
Elementarzelle der Struktur von K_4Sn_9

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

Kristallographische Daten

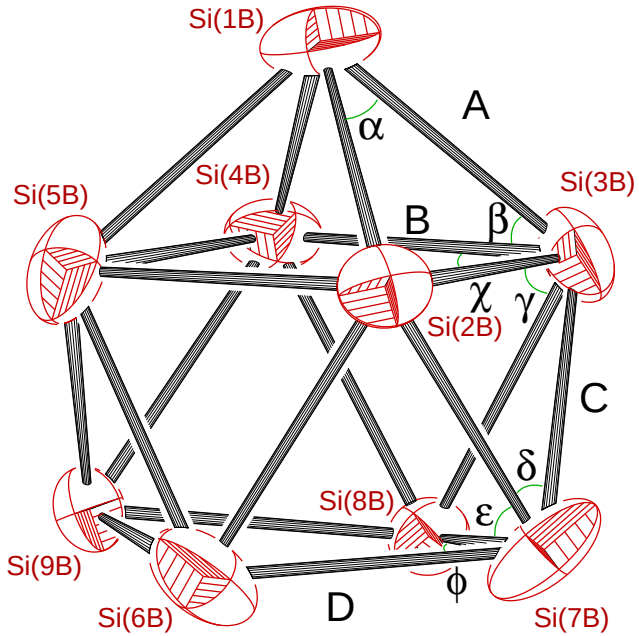
C. Hoch, M. Wendorff, C.R., *Acta Cryst.*, **C58**, 45 (2002).

K_4Sn_9: Totale und partielle Sn Zustandsdichte



elektronische Strukturen: FP-LAPW, PBE (Programme WIEN2K bzw. ELK).

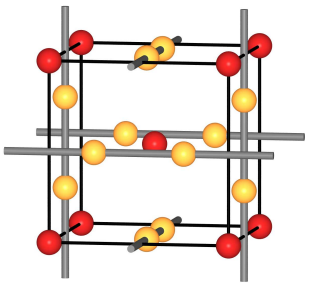
Wade-Cluster $[M_9]$



N	Cluster	Gesamtzahl an Elektronen	Gesamtzahl an e^--Paaren	Exo-e^--Paare	Gerüst-e^--Paare	Wade-Cluster
9	$[Sn_9]^{4-}$	$(4 \times 9) + 4 = 40$	20	9	$11 = N + 2$	*nido*
9	$[Bi_9]^{5+}$	$(5 \times 9) - 5 = 40$	20	9	$11 = N + 2$	*nido*
9	$[Sn_9]^{2-}$	$(4 \times 9) + 2 = 38$	19	9	$10 = N + 1$	*closo*
8	$[Bi_8]^{2+}$	$(5 \times 8) - 2 = 38$	19	8	$11 = N + 3$	*arachno*

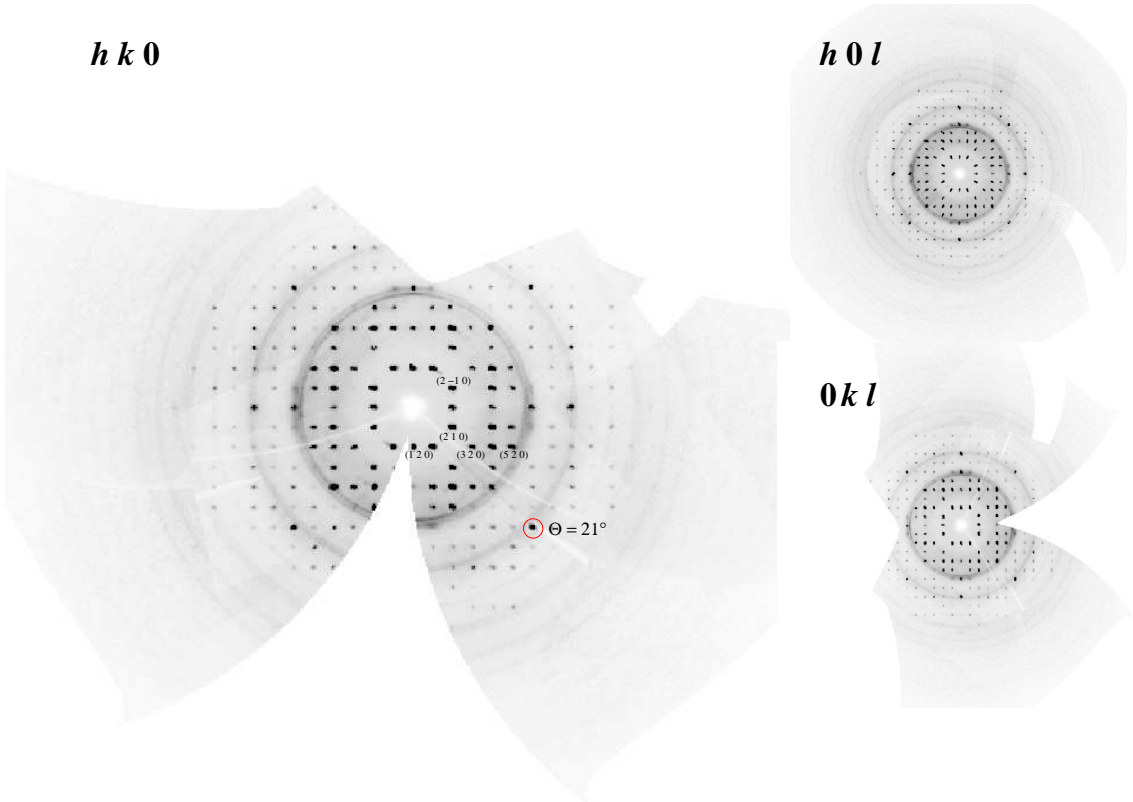
Cs_4Sn_9 ? [1]

- plastisch-kristalline Phase
- keine Hochwinkelreflexe mehr
- $a = 1655$ pm, kubisch, hohe Laueklasse ($R_{\text{int}} = 5.78$ %)
- Cr_3Si-Anordnung komplett fehlgeordneter Sn_9-Cluster:



Schwerpunkte der trudelnden Cluster

- keine Atome lokalisierbar
- für Rb_4Sn_9: pseudo-kubische, stark fehlgeordnete Struktur berichtet [2]



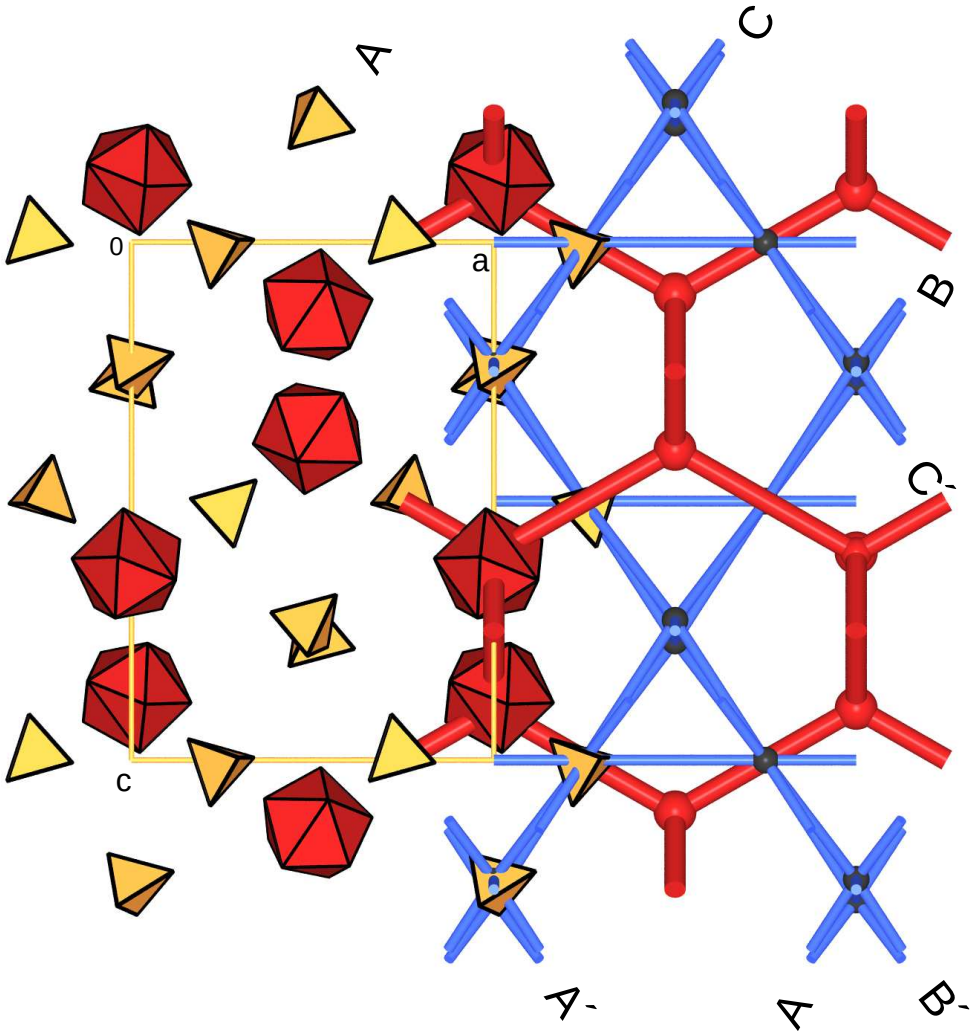
Rekonstruierte Äquatoren der Beugungsbilder von Cs_4Sn_9

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

$Rb_{12}Sn_{17}$ (VE/M=4.71)

$$Rb_{12}Sn_{17} \longrightarrow 12Rb^{+} + 2{Sn_4}^{4-} + {Sn_9}^{4-}$$

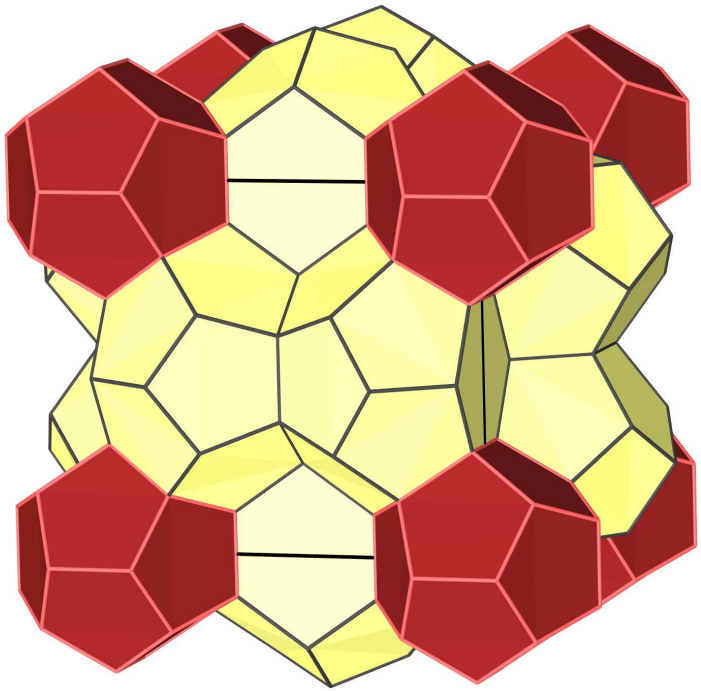
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe		$P2_12_12_1$, Nr. 19
Z		4
Gitter-	a	1504.1
konstanten	b	1539.3
[pm]	c	2147.8
R-Wert	$R1$	0.0813



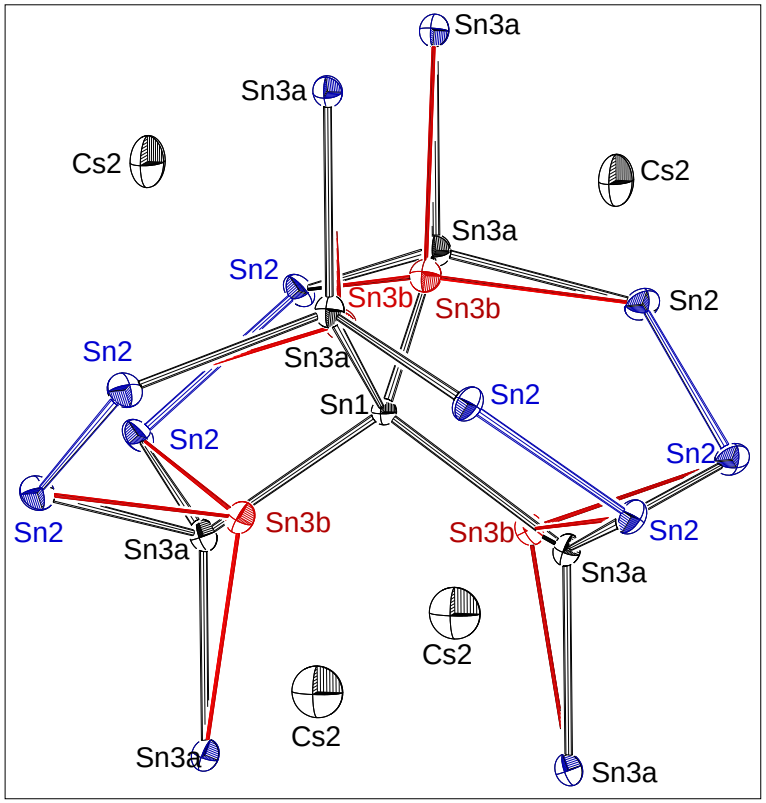
C. Hoch, M. Wendorff, C.R. *J. Alloys Comp.* **361** 206 (2003).

$A_8Sn_{44}\square_2$ (A=Rb, Cs) (VE/M=4.18)

ionische Zerlegung: $Rb_8Sn_{44}\square_2 \xrightarrow[\text{Zintl}]{\text{nach}} 8Rb^+ + 36Sn^0 + 8Sn^-$



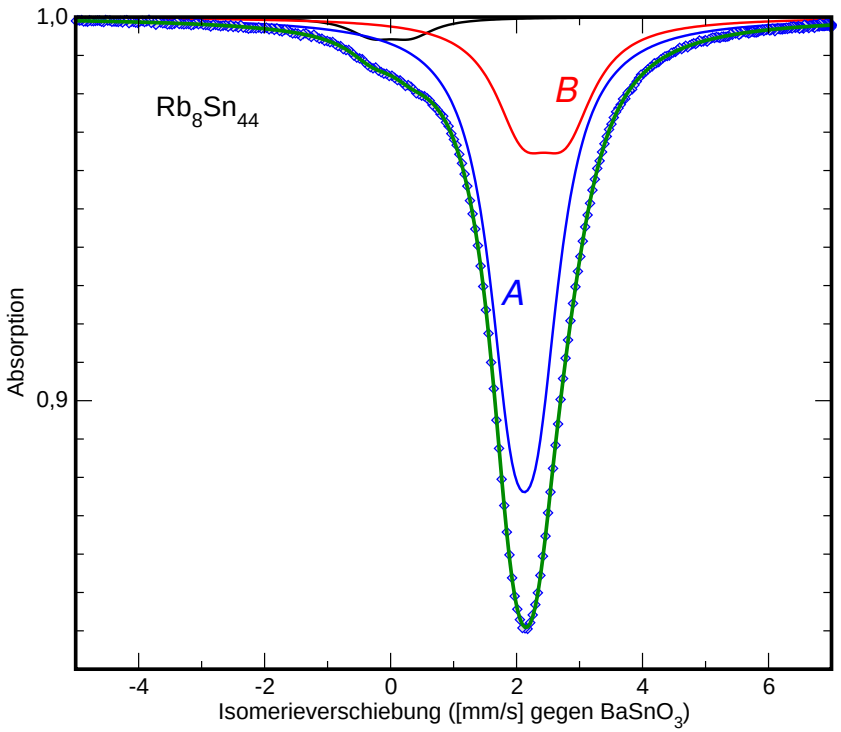
Clathrat-I-Struktur



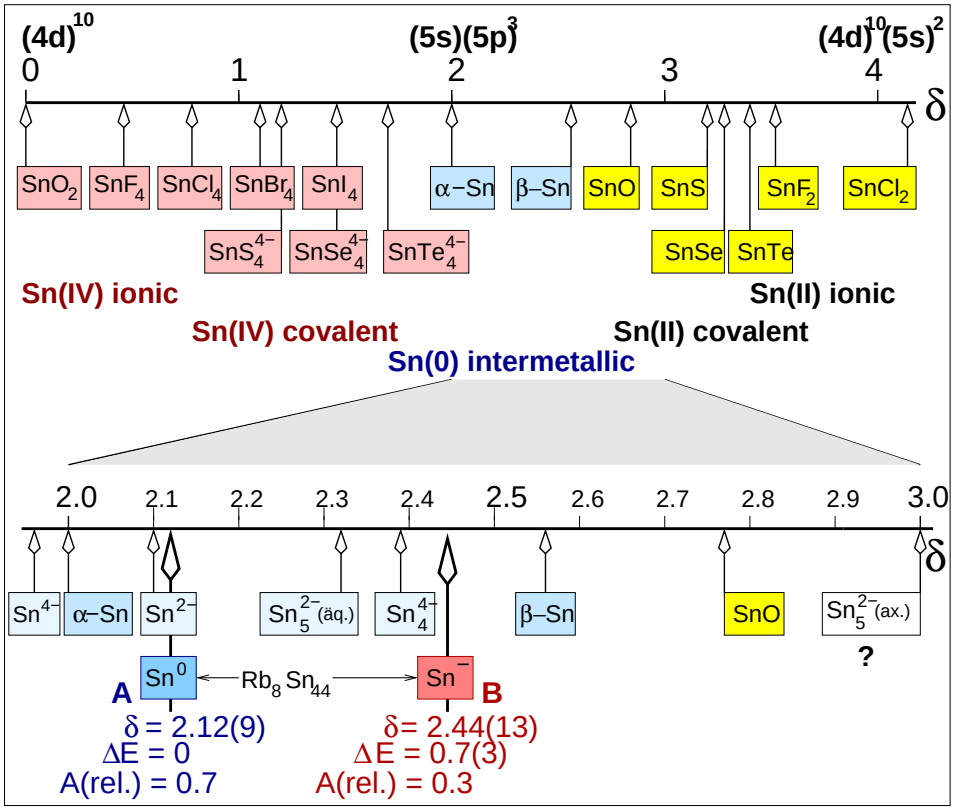
Ausschnitt aus der Kristallstruktur

J. Gallmeier, H. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch.* **24b**, 665-667 (1969); J.-T. Zhao, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **33** 5721 (1994); G. Frisch, C. Hoch, C.R., P. Zönnchen, K.-D. Becker, D. Niemeier, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629**, 1661 (2003); + ...

Rb_8Sn_{44}: ^{119}Sn-Mößbauer-Spektrum



Mößbauer-Spektrum von Rb_8Sn_{44}



Skala der ^{119m}Sn-Isomerieverschiebungen

G. Frisch, C. Hoch, C.R., P. Zönnchen, K.-D. Becker, D. Niemeier, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629**, 1661 (2003).

1. Einleitung: Intermetallische Phasen
2. Sn, elementar
3. Erinnerung: binäre Phasendiagrammme
4. Sn + Cu
5. Sn + Nb
6. Sn + Cs
7. Zusammenfassung

Zusammenfassung

- Allgemeines zu Metallen/Legierungen
  - praktisch und technisch wichtige Verbindungsklasse
  - Klassifizierung der Metalle (A1, A2, B1, B2), erlaubt auch grobe Gruppierung der Legierungstypen
  - mit/ohne Phasenbreiten (Verbindungen?, Phasen?)
  - keine einfachen Konzepte zur Erklärung von Strukturen
  - Verständnis der chemischen Bindung schwierig
  - geometrische $\leftrightarrow$ elektronische Struktur $\leftrightarrow$ physikalische Eigenschaften $\mapsto$ mit aktueller FK-Theorie möglich
- Beispiel: Zinn und seine Legierungen
  - Sn + viele B1/B2-Elemente $\mapsto$ meist keine Verbindungsbildung
  - Sn + A2 (Cu): Hume-Rothery-Phasen/Elektronenverbindungen (Bronze)
  - Sn + A2 (Nb): Frank-Kasper-Phasen, Nb_3Sn (Cr_3Si-Typ) als Supraleiter
  - Sn + A1 (Cs): Zintl-Phasen: einfache Erklärung von Zusammensetzung und Struktur, Halbleiter
    - Erdalkali/Lanthanoid-Stannide $\mapsto$ häufig nicht mehr elektronenpräzise
    - ebenso Trielide (Gallide, Indide, Thallide)
- Literatur
  - Volltext-Vorlesung Intermetallische Phasen
  - Lehrbücher zur Strukturchemie (z.B. U. Müller: Anorganische Strukturchemie)

**** ! DANKE ! ****