

Zinn:
Metall und
Legierungen

Einleitung

Sn,
elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

CsSn usw.

Sn²⁺-
Cluster

Clathrate

Zusammen-
fassung

Zinn: Metall und Legierungen

Chemische Bindung – Strukturen – Eigenschaften – Anwendung



Oberseminar, 31.10. + 7.11.2019, C. Röhr

BC-CuSn 7 ZnPb (Rg 7)
CuSn 7 ZnPb (Rg 7)
werkstoff Nr. 2.109G:05

1 Einleitung: Intermetallische Phasen

2 Sn, elementar

3 Sn + Cu

4 Sn + Nb

5 Sn + Cs

- CsSn usw.
- Sn₉-Cluster
- Clathrate

6 Zusammenfassung

1 Einleitung: Intermetallische Phasen

2 Sn, elementar

3 Sn + Cu

4 Sn + Nb

5 Sn + Cs

- CsSn usw.
- Sn₉-Cluster
- Clathrate

6 Zusammenfassung

Eigenschaften

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

Anwendung

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

Eigenschaften

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

?? Struktur – Eigenschaft ??

Anwendung

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

Eigenschaften

- gute elektrische und Wärmeleiter
- vielfältige (einstellbare) mechanische Eigenschaften
- ungewöhnliche mechanische Eigenschaften ('Gestalterinnernde Legierungen')
- ferromagnetisch
- Supraleiter
- heterogen-katalytische Eigenschaften
- auch nichtkristallin → metallische Gläser, Quasikristalle

?? Struktur – Eigenschaft ??

?? Elemente/Elementverhältnisse – Struktur ??

Anwendung

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

Eigenschaften

- gute elektrische und Wärmeleiter
- vielfältige (einstellbare) mechanische Eigenschaften
- ungewöhnliche mechanische Eigenschaften ('Gestalterinnernde Legierungen')
- ferromagnetisch
- Supraleiter
- heterogen-katalytische Eigenschaften
- auch nichtkristallin → metallische Gläser, Quasikristalle

?? Struktur – Eigenschaft ??

?? Elemente/Elementverhältnisse – Struktur ??

?? Elemente – Elementverhältnisse/chemische Zusammensetzung ??

Anwendung

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

Eigenschaften

- gute elektrische und Wärmeleiter
- vielfältige (einstellbare) mechanische Eigenschaften
- ungewöhnliche mechanische Eigenschaften ('Gestalterinnernde Legierungen')
- ferromagnetisch
- Supraleiter
- heterogen-katalytische Eigenschaften
- auch nichtkristallin → metallische Gläser, Quasikristalle

?? Struktur – Eigenschaft ??

?? Elemente/Elementverhältnisse – Struktur ??

?? Elemente – Elementverhältnisse/chemische Zusammensetzung ??

?? Stabilität ?? chemische Bindung ??

Anwendung

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

Eigenschaften

- gute elektrische und Wärmeleiter
- vielfältige (einstellbare) mechanische Eigenschaften
- ungewöhnliche mechanische Eigenschaften ('Gestalterinnernde Legierungen')
- ferromagnetisch
- Supraleiter
- heterogen-katalytische Eigenschaften
- auch nichtkristallin → metallische Gläser, Quasikristalle

?? Struktur – Eigenschaft ??

?? Elemente/Elementverhältnisse – Struktur ??

?? Elemente – Elementverhältnisse/chemische Zusammensetzung ??

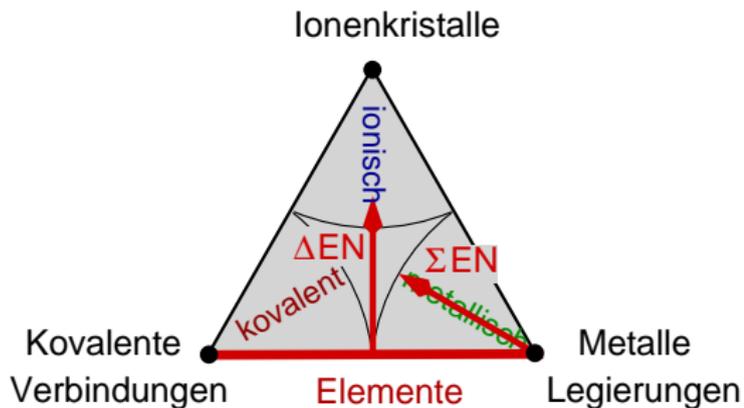
?? Stabilität ?? chemische Bindung ??

Anwendung

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

Ketelaar-Dreieck der Bindungstypen

Bindungstypen nach EN



Zinn:
Metall und
Legierungen

Einleitung

Sn,
elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

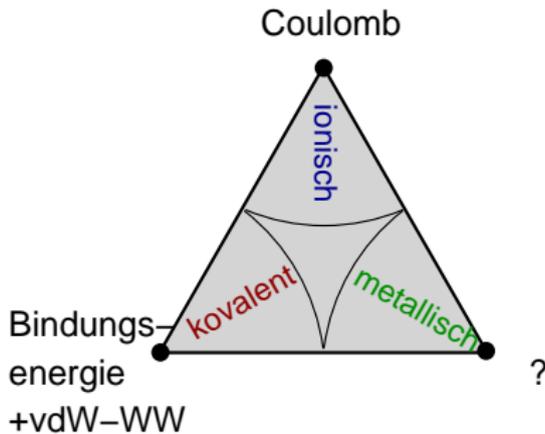
CsSn usw.

Sn²⁺-
Cluster
Clathrate

Zusammen-
fassung

Ketelaar-Dreieck der Bindungstypen

Stabilität?



Zinn:
Metall und
Legierungen

Einleitung

Sn,
elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

CsSn usw.

Sn_n-
Cluster
Clathrate

Zusammen-
fassung

Ketelaar-Dreieck der Bindungstypen

Bindung, CN

CN: 4–8

mittlere Reichweite

ionisch

ungerichtet

kovalent

metallisch

kurzreichweitig

langreichweitig

gerichtet

CN: 0–4

CN: 8–24

Zinn:
Metall und
Legierungen

Einleitung

Sn,
elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

CsSn usw.

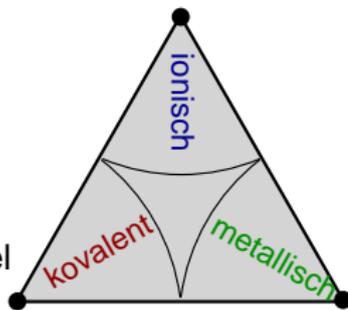
Sn²⁻
Cluster
Clathrate

Zusammenfassung

Ketelaar-Dreieck der Bindungstypen

einfache Struktur-Konzepte

Pauling-Regeln



8-N-Regel

VSEPR

Wade-Regeln

(MO-Theorie)

dichte

Packungen ?

Zinn:
Metall und
Legierungen

Einleitung

Sn,
elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

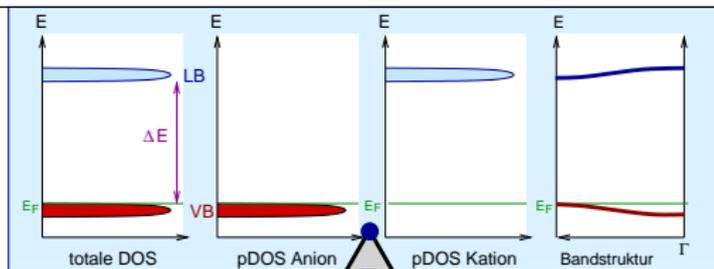
CsSn usw.

Sn²⁺-
Cluster

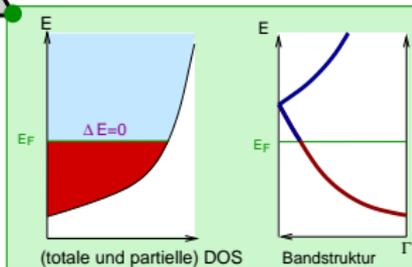
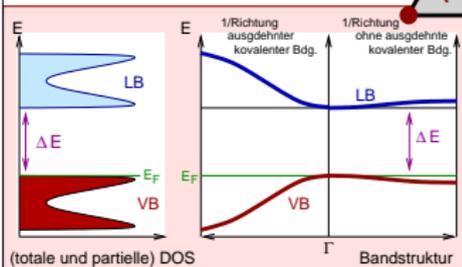
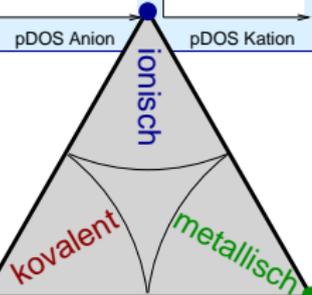
Clathrate

Zusammen-
fassung

Ketelaar-Dreieck der Bindungstypen



Zustandsdichten Bandstruktur



- Zinn: Metall und Legierungen
- Einleitung
- Sn, elementar
- Sn + Cu
- Sn + Nb
- Sn + Cs
- CsSn usw.
- Sn²⁺-Cluster
- Clathrate
- Zusammenfassung

PSE

Zinn:
Metall und
Legierun-
gen

Einleitung

Sn,
elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

CsSn usw.

Sn₉-
Cluster

Cathrate

Zusammen-
fassung

1	2											III	IV	V	VI	VII	VIII	
I	II											13	14	15	16	17	18	
H																		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		

PSE

Zinn:
Metall und
Legierungen

Einleitung

Sn,
elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

CsSn usw.

Sn^g-
Cluster

Clathrate

Zusammen-
fassung

	1	2											III	IV	V	
	I	II														
	Li	Be														
	Na	Mg											Al			
	K	Ca	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	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				B1			
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

Gruppierung der Metalle

Zinn:
Metall und
Legierungen

Einleitung

Sn,
elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

CsSn usw.

Sn²⁺-
Cluster
Clathrate

Zusammen-
fassung

A1: Alkali- und Erdalkali-Metalle, Seltene Erden

- elektropositiv
- sehr große Metallradien

A2: Übergangsmetalle (ohne Zn, Cd, Hg)

- sehr ähnliche Metallradien
- gleiche Elektronegativitäten
- unterschiedliche Zahl von Valenzelektronen

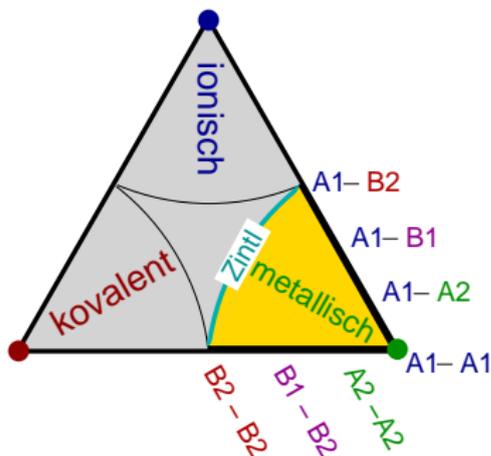
B1: Zn-Gruppe, Tiele, Sn und Pb

- 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
- bereits geringe Bandlücken

Legierungen



PSE: Auswahl Metalle

Zinn:
Metall und
Legierungen

Einleitung

Sn,
elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

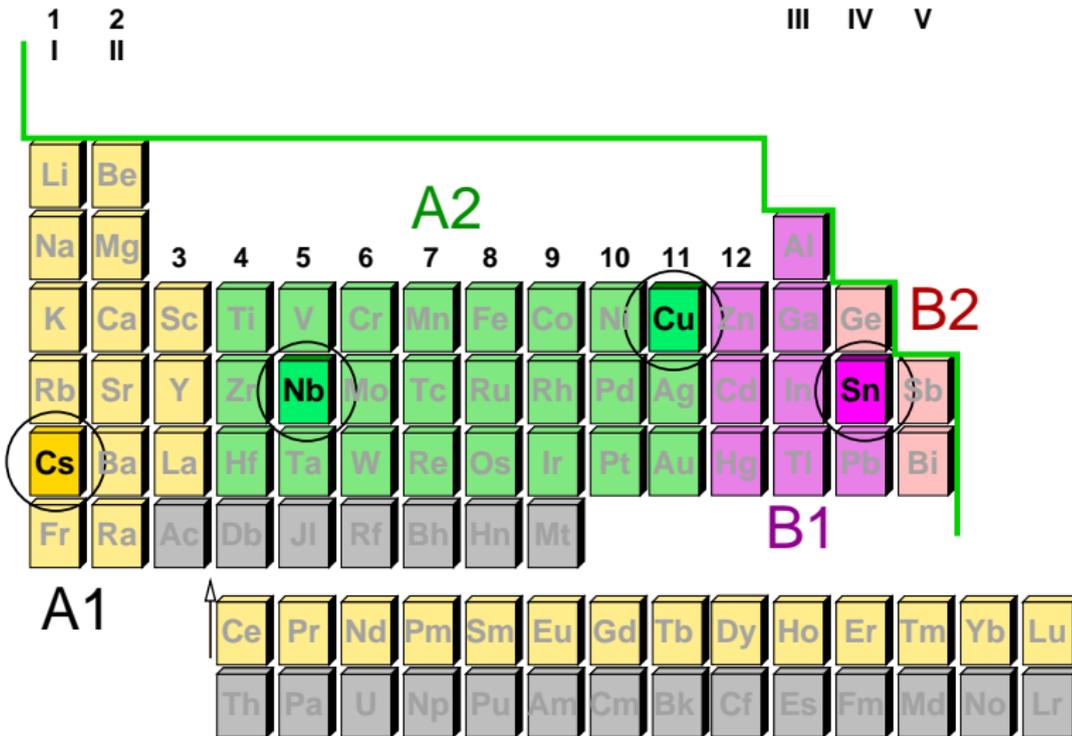
Sn + Cs

CsSn usw.

Sn²⁺-
Cluster

Cathrate

Zusammen-
fassung



Strukturbestimmende Grössen in intermetallischen Phasen

Zinn:
Metall und
Legierungen

Einleitung

Sn,
elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

CsSn usw.

Sn_g-
Cluster

Clathrate

Zusammen-
fassung

- Elektronenzahlen \mapsto v.e.c.
- Ladungsübertrag $\mapsto \Delta(\chi_A - \chi_M)$
- Radienverhältnisse

VE-Zahl	1	2	3b	5b	1b	3	4
	Na	-				Al	Si
χ^1	1.01	-				1.47	1.74
r_{Kation}^2	139	-				-	-
r_{Metall}^3	190	-				143.2	131.9
	K	Ca		V	Cu	Ga	Ge
χ	0.91	1.04			1.9	1.82	2.02
r_{Kation}	164	134			-	-	-
r_{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_{Kation}	172	144		-		-	-
r_{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_{Kation}	188	161	136			-	-
r_{Metall}	267	224	187			171.6	175.0

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

Strukturbestimmende Grössen in intermetallischen Phasen

Zinn:
Metall und
Legierungen

- Elektronenzahlen \mapsto v.e.c.
- Ladungsübertrag $\mapsto \Delta(\chi_A - \chi_M)$
- Radienverhältnisse

VE-Zahl	1	2	3b	5b	1b	3	4
	Na	-				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^{Kation}	164	134			-	-	-
r^{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^{Kation}	172	144		-		-	-
r^{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^{Kation}	188	161	136			-	-
r^{Metall}	267	224	187			171.6	175.0

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

Einleitung

Sn,
elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

CsSn usw.

Sn_g-
Cluster
Clathrate

Zusammen-
fassung

1 Einleitung: Intermetallische Phasen

2 Sn, elementar

3 Sn + Cu

4 Sn + Nb

5 Sn + Cs

- CsSn usw.
- Sn₉-Cluster
- Clathrate

6 Zusammenfassung

Atomare und physikalische Eigenschaften von Zinn

Zinn:
Metall und
Legierungen

Einleitung

Sn,
elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

CsSn usw.

Sn₉⁻
Cluster

Clathrate

Zusammen-
fassung

■ atomare Eigenschaften

- Elektronenkonfiguration: $5s^2 4d^{10} 5p^2$ (4 Valenzelektronen)
- $r_{\text{Metall}} = 162.3 \text{ pm}$
- $\chi = 1.72$
- $\Lambda = 9.09 \cdot 10^4 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

■ physikalische Eigenschaften des Elements

- $M_p = 231.91 \text{ } ^\circ\text{C}$
- dimorph: $\alpha\text{-Sn} \xrightarrow[\text{<13.2}^\circ\text{C}]{\text{>13.2}^\circ\text{C}} \beta\text{-Sn}; +2.09 \text{ kJ/mol}$



metallisches β -Zinn

α - und β -Zinn: Kristallstrukturen und Eigenschaften

Zinn:
Metall und
Legierungen

Einleitung

Sn,
elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

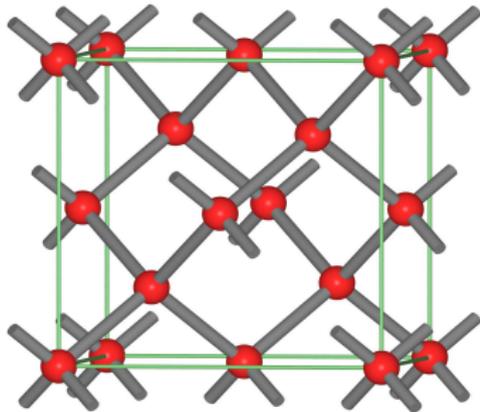
Sn + Cs

CsSn usw.

Sn₉⁻
Cluster

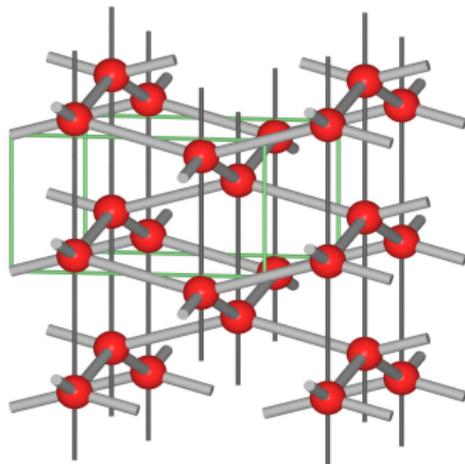
Cathrate

Zusammen-
fassung



graues Sn ($< 13.2\text{ }^{\circ}\text{C}$)

- $\rho = 5.769\text{ gcm}^{-3}$
- spröde
- Diamantstruktur (A4)
- CN = 4 ($d_{\text{Sn-Sn}} = 281\text{ pm}$)
- • (lokal, ruby)



metallisches/weißes Sn ($> 13.2\text{ }^{\circ}\text{C}$)

- $\rho = 7.285\text{ gcm}^{-3}$
- eigener Strukturtyp
- CN_{Sn} = 4 + 2
($d_{\text{Sn-Sn}} = 301.6\text{ (4}\times) + 317.5\text{ (2}\times) \text{ pm}$)
- • (lokal, ruby)

Zustandsdichten von α - und β -Zinn

Zinn:
Metall und
Legierungen

Einleitung

Sn,
elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

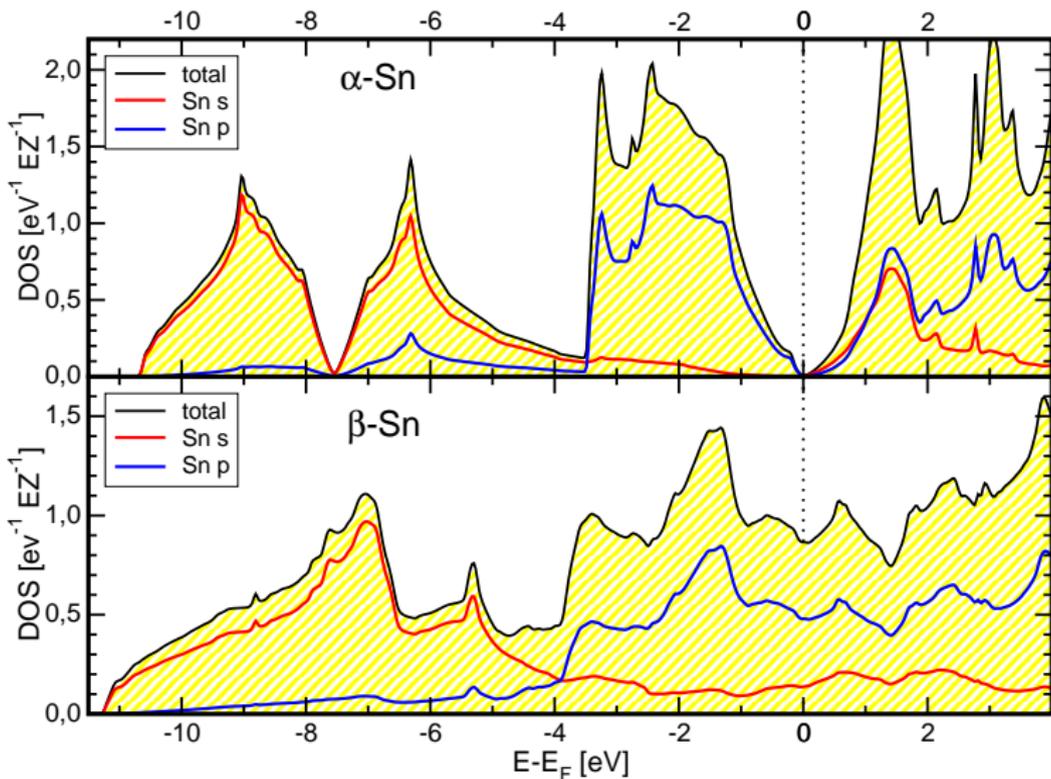
Sn + Cs

CsSn usw.

Sn₉⁻
Cluster

Clathrate

Zusammen-
fassung



α -Sn: Bandstruktur

Zinn:
Metall und
Legierungen

Einleitung

Sn,
elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

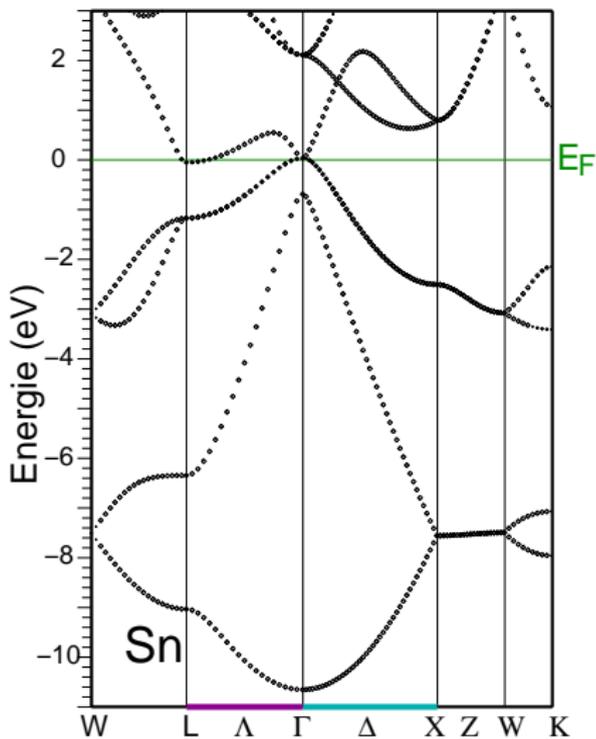
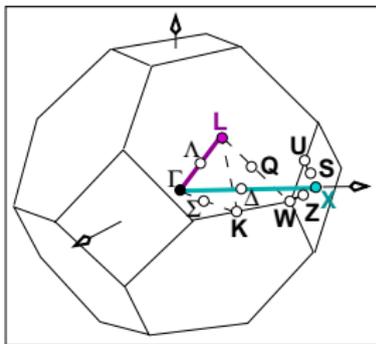
Sn + Cs

CsSn usw.

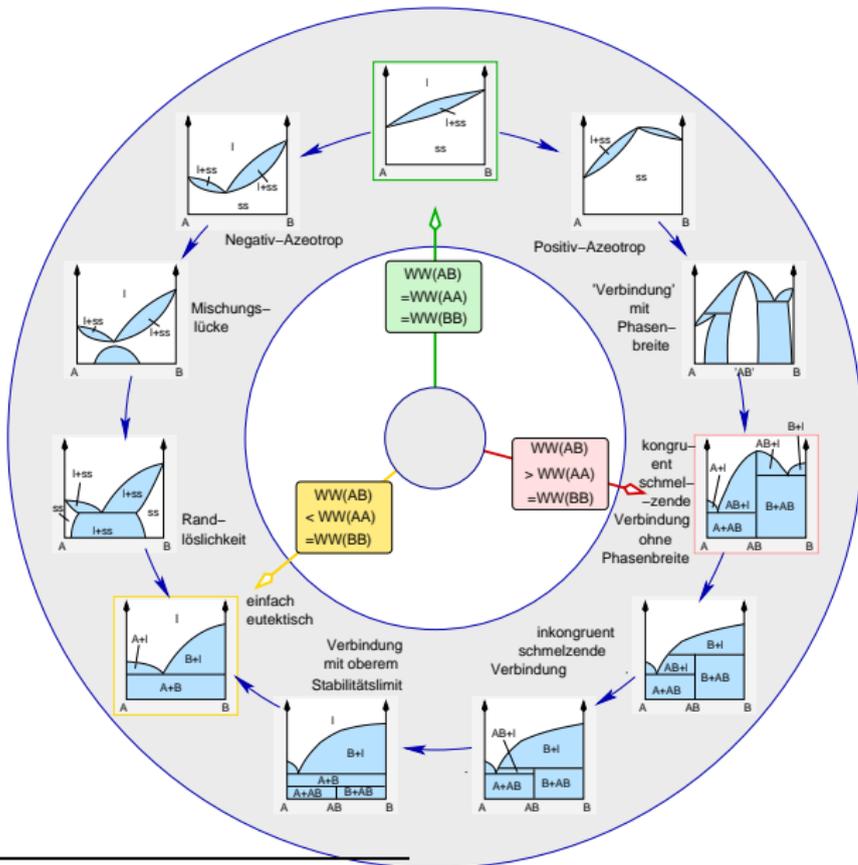
Sn₉⁻
Cluster

Clathrate

Zusammen-
fassung



Exkurs: Phasendiagramme



1 Einleitung: Intermetallische Phasen

2 Sn, elementar

3 Sn + Cu

4 Sn + Nb

5 Sn + Cs

- CsSn usw.
- Sn₉-Cluster
- Clathrate

6 Zusammenfassung

Sn + Cu

Zinn:
Metall und
Legierun-
gen

Einleitung

Sn,
elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

CsSn usw.

Sn₉⁻
Cluster

Clathrate

Zusammen-
fassung



+



Kupfer: atomare und physikalische Eigenschaften

■ atomare Eigenschaften

- Elektronenkonfiguration: $4s^1 3d^{10} 4p^0$ (1 Valenzelektron)
- $r_{\text{Metall}} = 127.8 \text{ pm}$
- $\chi = 1.75$
- $\Lambda = 5.9559 \cdot 10^5 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$

■ physikalische Eigenschaften des Elements

- $M_p = 1083.4 \text{ } ^\circ\text{C}$
- f.c.c.-Struktur

Cu + Sn (Bronze): Phasendiagramm

Zinn:
Metall und
Legierungen

Einleitung

Sn,
elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

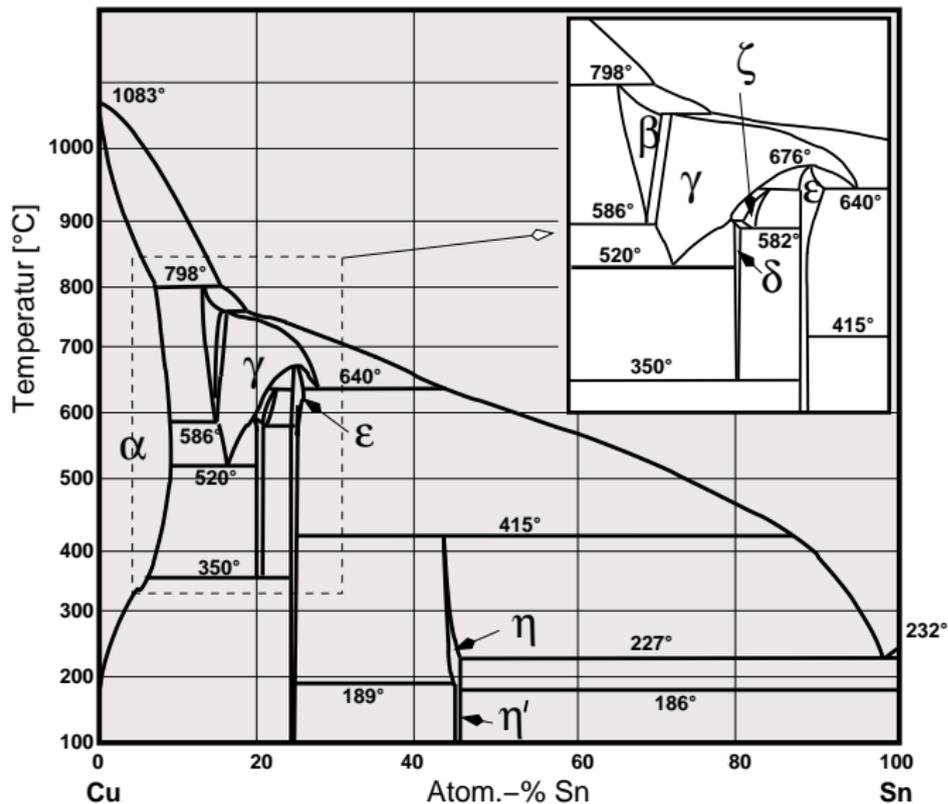
Sn + Cs

CsSn usw.

Sn₉⁻
Cluster

Clathrate

Zusammen-
fassung



Hume-Rothery-Phasen ('Elektronenverbindungen')

Zinn:
Metall und
Legierungen

Einleitung

Sn,
elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

CsSn usw.

Sn₈-
Cluster

Clathrate

Zusammen-
fassung



William Hume-Rothery

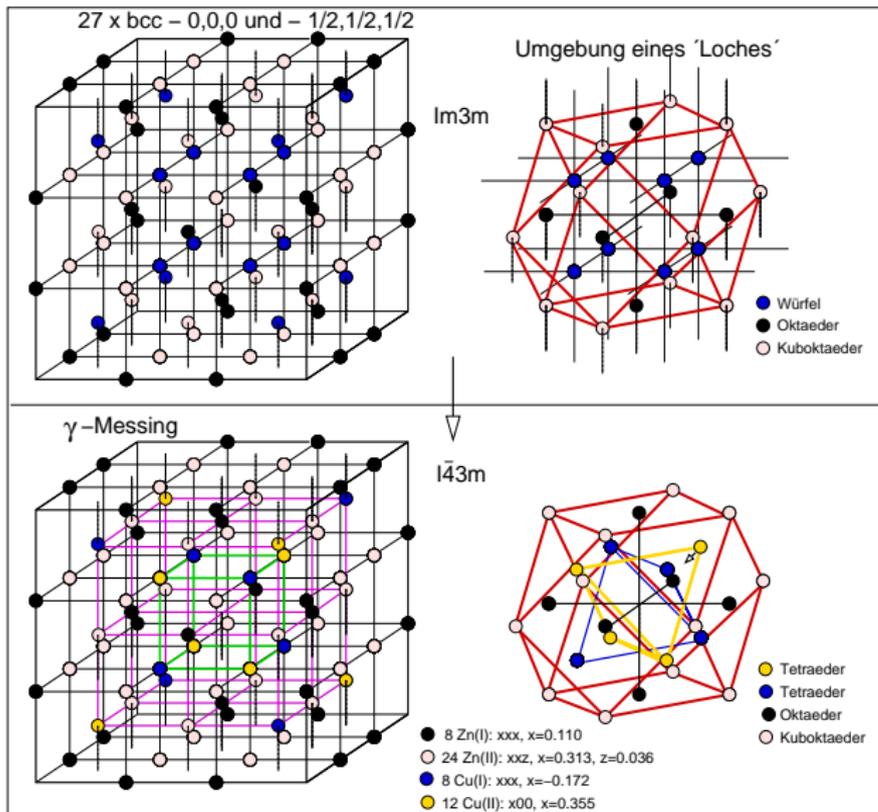
1899 – 1968

(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. = $\frac{21}{14} = 1.5$
 $\text{Cu}_5\text{Sn}: (5 \times 1 + 1 \times 4) / 6 = 9 / 6 = 1.5$
 - γ (komplexe b.c.c.-Überstruktur) für v.e.c. = $\frac{21}{13} = 1.615$
 $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8: (31 \times 1 + 8 \times 4) / 39 = 63 / 39 = 21 / 13$
 - ... δ ... ζ ...
 - ϵ (h.c.p.) für v.e.c. = $\frac{21}{12} = 1.75$
 $\text{Cu}_3\text{Sn}: (3 \times 1 + 1 \times 4) / 4 = 21 / 12$
 - η
- 1936 durch Mott und Jones mittels NFE-Ansatz (Berührung der Fermikugel mit dem BZ-Rand) 'erklärt'

Struktur von γ -Messing



Zinn:
Metall und
Legierung-
gen

Einleitung

Sn,
elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

CsSn usw.

Sn₉⁻
Cluster

Clathrate

Zusammen-
fassung

Eigenschaften und Verwendung von Bronze

Zinn:
Metall und
Legierungen

Einleitung

Sn,
elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

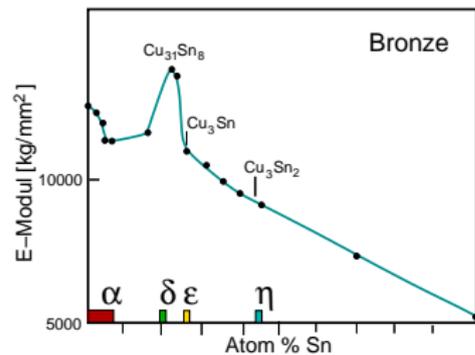
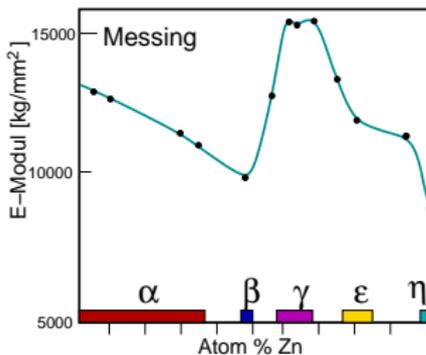
CsSn usw.

Sn₉-
Cluster
Clathrate

Zusammen-
fassung



- ca. 7 % Sn: für zähfeste Maschinenteile (s. links)
- 20-25 % Sn: Glockenbronze (für Guß geeignet)



E-Module von Messing und Bronze

1 Einleitung: Intermetallische Phasen

2 Sn, elementar

3 Sn + Cu

4 Sn + Nb

5 Sn + Cs

- CsSn usw.
- Sn₉-Cluster
- Clathrate

6 Zusammenfassung

Sn + Nb

Zinn:
Metall und
Legierun-
gen

Einleitung

Sn,
elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

CsSn usw.

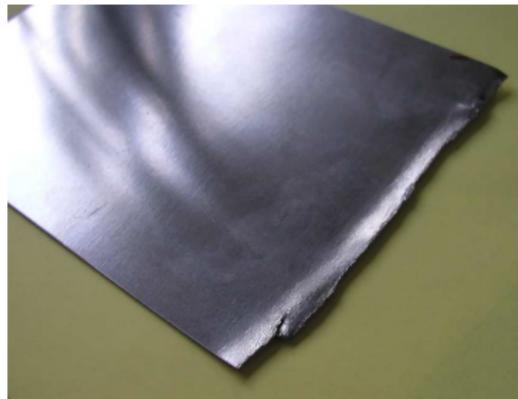
Sn₉-
Cluster

Clathrate

Zusammen-
fassung



+



- **Nb: atomare und physikalische Eigenschaften** des Elements
 - Elektronenkonfiguration: $5s^2 4d^2 5p^1$ (5 Valenzelektronen?)
 - $r_{\text{Metall}} = 147 \text{ pm}$
 - $\chi = 1.60$
 - b.c.c.-Struktur
 - $M_p = 2468 \text{ }^\circ\text{C}$
 - $\Lambda = 8.0 \cdot 10^4 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
- **Verbindungen:** nur stöchiometrische Phasen, jeweils mit eigenen Strukturtypen
 - Nb_3Sn (Cr_3Si -Typ)
 - Nb_6Sn_5 (Ti_6Sn_5)
 - NbSn_2 (Mg_2Cu -Typ)

Sn + Nb

Zinn:
Metall und
Legierungen

Einleitung

Sn,
elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

CsSn usw.

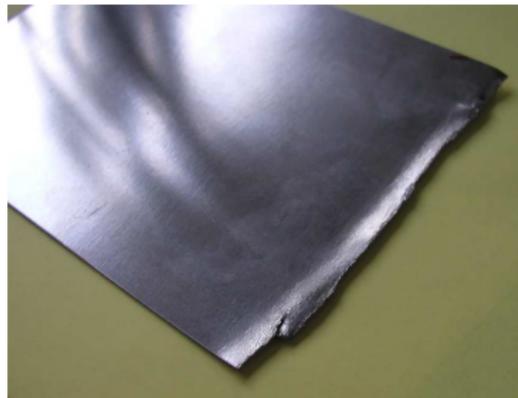
Sn²⁺-
Cluster

Clathrate

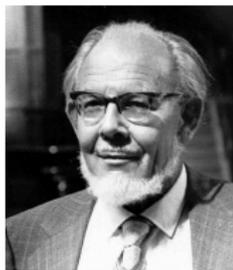
Zusammen-
fassung



+



- **Nb: atomare und physikalische Eigenschaften** des Elements
 - Elektronenkonfiguration: $5s^2 4d^2 5p^1$ (5 Valenzelektronen?)
 - $r_{\text{Metall}} = 147 \text{ pm}$
 - $\chi = 1.60$
 - b.c.c.-Struktur
 - $M_p = 2468 \text{ }^\circ\text{C}$
 - $\Lambda = 8.0 \cdot 10^4 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
- **Verbindungen:** nur stöchiometrische Phasen, jeweils mit eigenen Strukturtypen
 - Nb_3Sn (Cr_3Si -Typ)
 - Nb_6Sn_5 (Ti_6Sn_5)
 - NbSn_2 (Mg_2Cu -Typ)



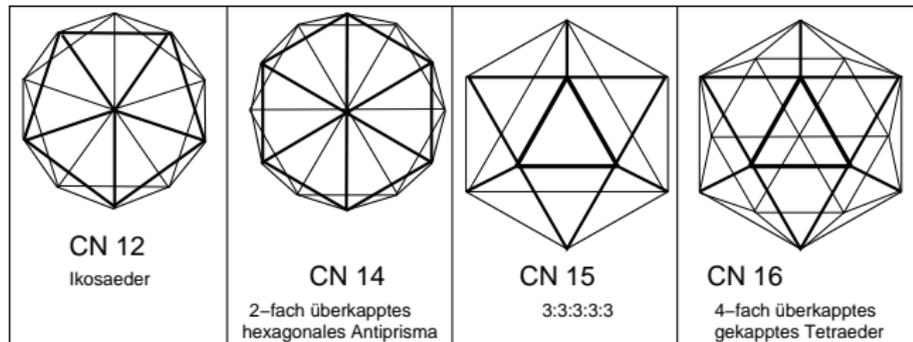
Frederick Charles Frank*

(1911 – 1998)

J. S. Kasper*

Frank-Kasper-Strukturen

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



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

Nb₃Sn: Kristallstruktur

Zinn:
Metall und
Legierungen

Einleitung

Sn,
elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

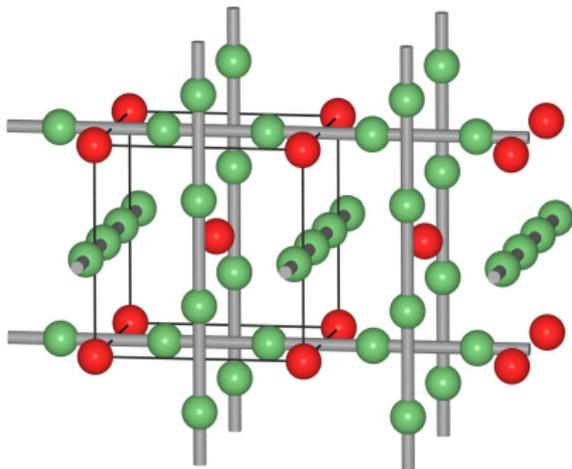
CsSn usw.

Sn²⁺-
Cluster

Clathrate

Zusammen-
fassung

- Cr₃Si-Typ, kubisch, Raumgruppe $Pm\bar{3}n$
- $d_{\text{Nb-Nb}} = 264.3 \text{ pm}$ ($2 \times$)
↳ 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)
- ● ohne Polyeder (lokal, ruby)
- ● mit Ikosaeder (lokal, ruby)
- ● beide Polyeder (lokal, ruby)



Nb₃Sn: Kristallstruktur

Zinn:
Metall und
Legierungen

Einleitung

Sn,
elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

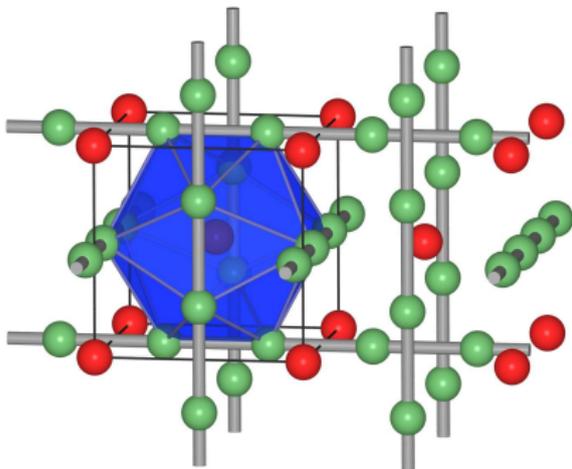
Sn + Cs

CsSn usw.

Sn²⁺-
Cluster
Clathrate

Zusammen-
fassung

- Cr₃Si-Typ, kubisch, Raumgruppe $Pm\bar{3}n$
- $d_{\text{Nb-Nb}} = 264.3 \text{ pm}$ ($2 \times$)
↳ 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)
- ● ohne Polyeder (lokal, ruby)
- ● mit Ikosaeder (lokal, ruby)
- ● beide Polyeder (lokal, ruby)



Nb₃Sn: Kristallstruktur

Zinn:
Metall und
Legierungen

Einleitung

Sn,
elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

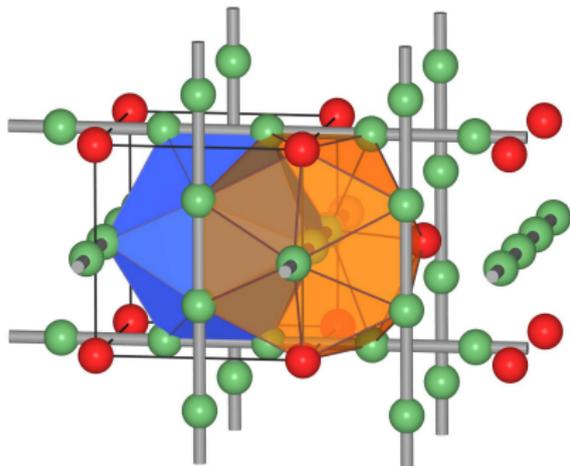
Sn + Cs

CsSn usw.

Sn²⁺-
Cluster
Clathrate

Zusammen-
fassung

- Cr₃Si-Typ, kubisch, Raumgruppe $Pm\bar{3}n$
- $d_{\text{Nb-Nb}} = 264.3 \text{ pm}$ ($2 \times$)
↳ 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)
- ● ohne Polyeder (lokal, ruby)
- ● mit Ikosaeder (lokal, ruby)
- ● beide Polyeder (lokal, ruby)



Nb₃Sn: elektronische Struktur (Zustandsdichten)

Zinn:
Metall und
Legierun-
gen

Einleitung

Sn,
elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

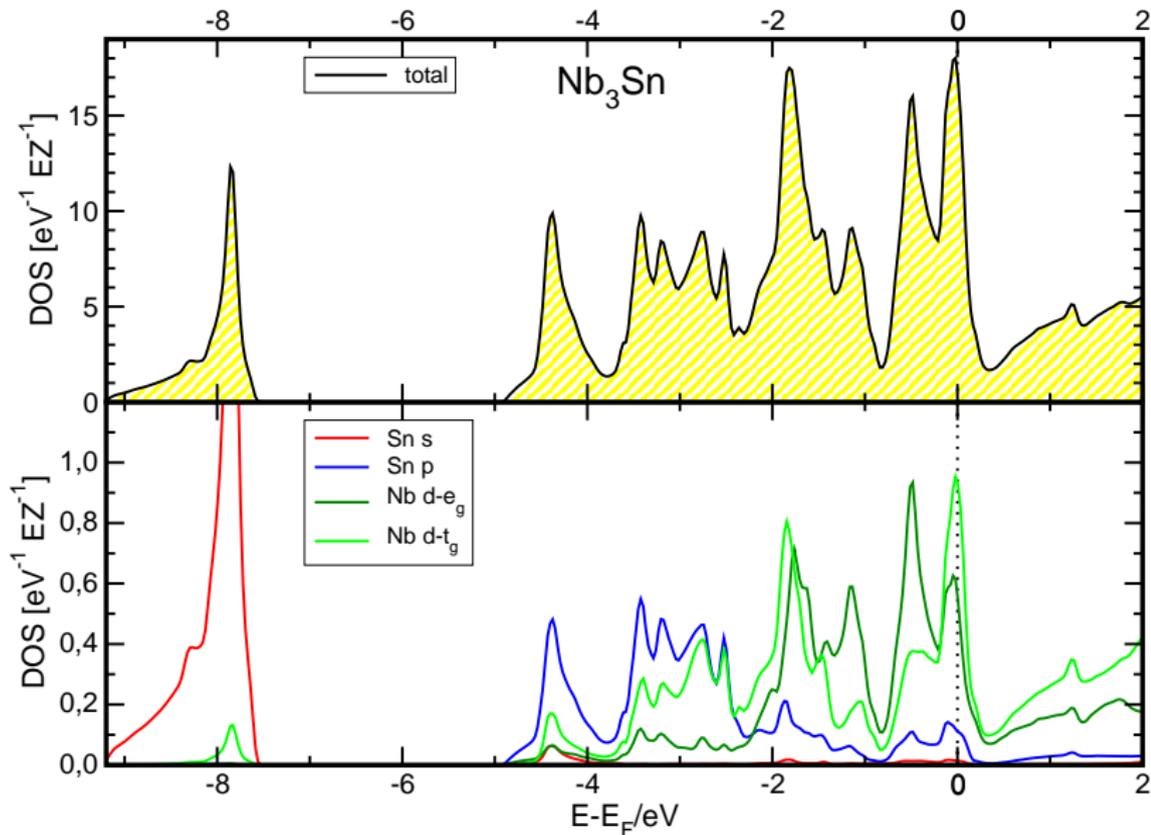
Sn + Cs

CsSn usw.

Sn₉⁻
Cluster

Clathrate

Zusammen-
fassung



Nb₃Sn: Supraleitende Eigenschaften und Bandstruktur

Zinn:
Metall und
Legierungen

Einleitung

Sn,
elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

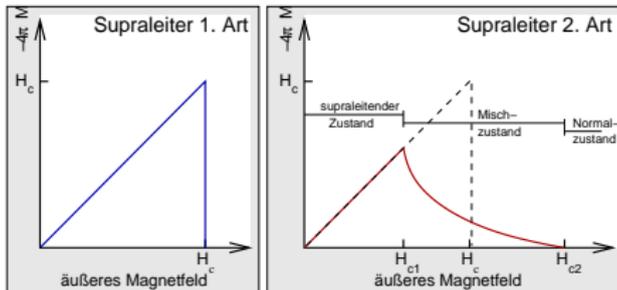
CsSn usw.

Sn₉-
Cluster

Clathrate

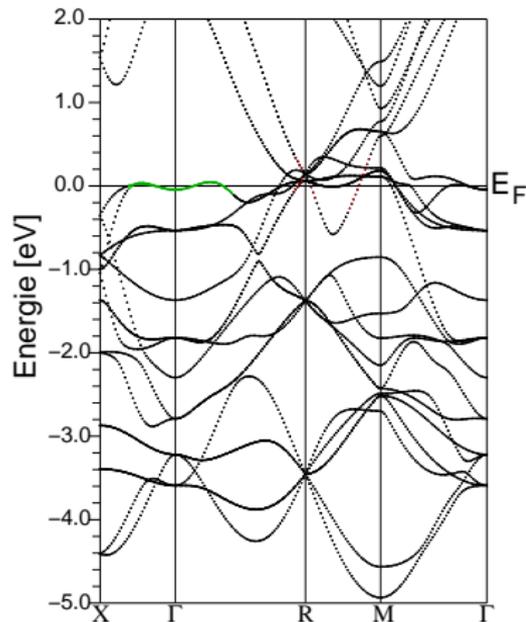
Zusammen-
fassung

- Sprungtemperatur: $T_c = 18.3 \text{ K}$
- Supraleiter 2. Art



- kritische Magnetfeldstärke: $H_c = 30 \text{ T}$
- '2-Band-Modell'
↳ direkt bei E_F :

- steile (metallisch) und
- flache (kovalent) Bänder

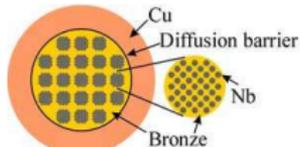


Bandstruktur von Nb₃Sn

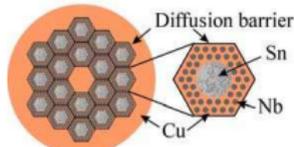
FP-LAPW-Rechnung, 1000 k-Punkte, PBE-GGA

Nb₃Sn: Herstellung und Verwendung

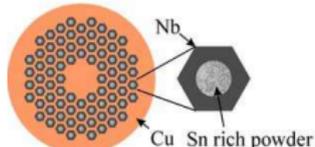
- Problem: sehr spröde
- Fertigung von Spulen (z.B. für NMR-Magnete)
 - 'bronze process' (Nb-Drähte in Bronze)
 - 'internal tin' Prozess (Cu mit Nb aussen, Sn innen)
 - 'powder-in-tube' (PIT) Prozeß (Nb-Rohre, mit Sn gefüllt)
 - Reaktion zu Nb₃Sn erst nach Formgebung (Diffusion bei ca. 700 °C)
- fs.magnet.fsu.edu (ASC,Image Gallery) ↓



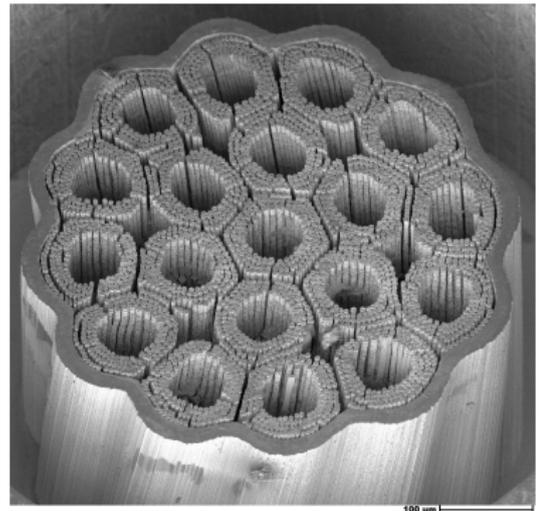
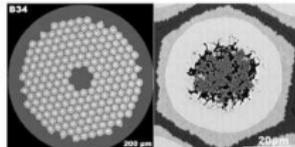
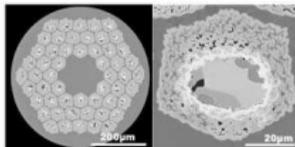
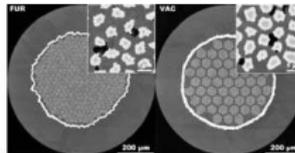
Bronze process



Internal Sn process



PIT process



SEM-Bild der Nb₃Sn-'Drähte' nach Wegätzen des Kupfers

1 Einleitung: Intermetallische Phasen

2 Sn, elementar

3 Sn + Cu

4 Sn + Nb

5 Sn + Cs

- CsSn usw.
- Sn₉-Cluster
- Clathrate

6 Zusammenfassung

Sn + Cs

Zinn:
Metall und
Legierungen



+



Caesium: atomare und physikalische Eigenschaften des Elements

■ atomare Eigenschaften

- Elektronenkonfiguration: $6s^1$ (1 Valenzelektron)
- $r_{\text{Metall}} = 267 \text{ pm}$
- $r_{\text{Cs}^+} = 188 \text{ pm}$
- $\chi = 0.86$
- $\Lambda = 5.0 \cdot 10^4 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$

■ physikalische Eigenschaften des Elements

- $M_p = 28 \text{ }^\circ\text{C}$
- b.c.c.-Struktur
- extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich

Einleitung

Sn,
elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

CsSn usw.

Sn₉⁻
Cluster

Clathrate

Zusammen-
fassung



Eduard Zintl

1898 – 1941

(FR: 1928 – 1933)

- 'ionische' Zerlegung in A-Kationen (A1) und M-(Poly)-Anionen (B1/B2)
- kovalente Bindung im M-(Poly)-Anion
 - isostrukturell zu isoelektronischen Elementen (Zintl)
 - Bindigkeit folgt der 8-N-Regel (Zintl-Klemm-Busmann)
 - Wade-Regeln für elektronenarme Anionen



Eduard Zintl

1898 – 1941

(FR: 1928 – 1933)

- 'ionische' Zerlegung in A-Kationen (A1) und M-(Poly)-Anionen (B1/B2)
- kovalente Bindung im M-(Poly)-Anion
 - 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)



Eduard Zintl

1898 – 1941

(FR: 1928 – 1933)

- 'ionische' Zerlegung in A-Kationen (A1) und M-(Poly)-Anionen (B1/B2)
- kovalente Bindung im M-(Poly)-Anion
 - 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-p- 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



Eduard Zintl

1898 – 1941

(FR: 1928 – 1933)

- 'ionische' Zerlegung in A-Kationen (A1) und M-(Poly)-Anionen (B1/B2)
- kovalente Bindung im M-(Poly)-Anion
 - 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-p- 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

Zinn:
Metall und
Legierungen

Einleitung

Sn,
elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

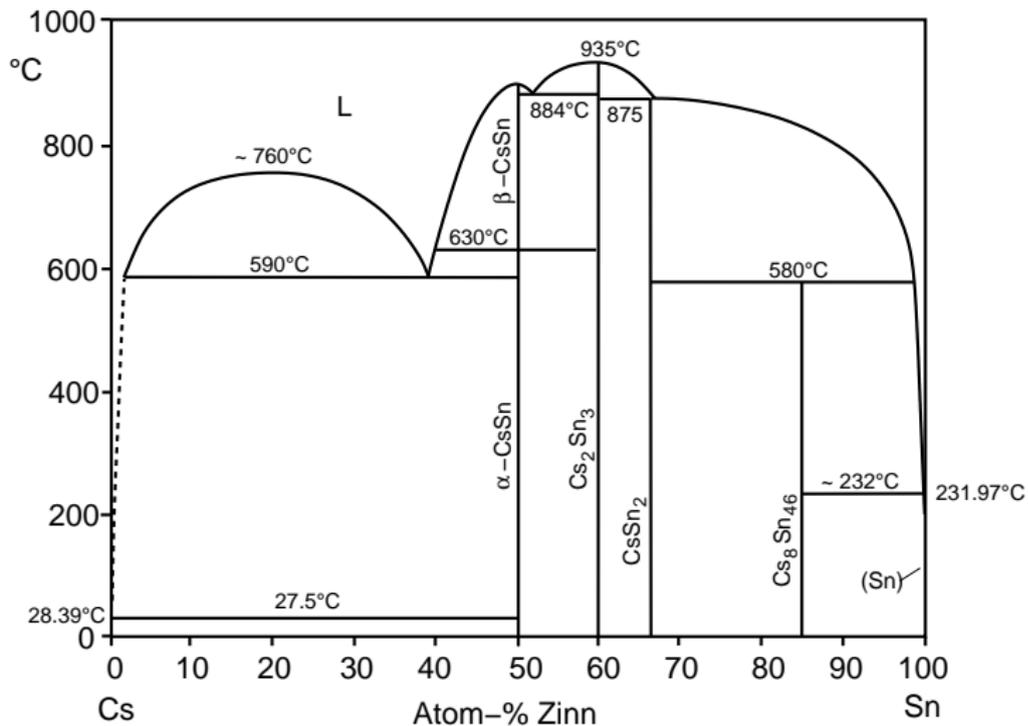
Sn + Cs

CsSn usw.

Sn₉⁻
Cluster

Clathrate

Zusammen-
fassung



β -CsSn (VE/M=5)

Zinn:
Metall und
Legierungen

Einleitung

Sn,
elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

CsSn usw.

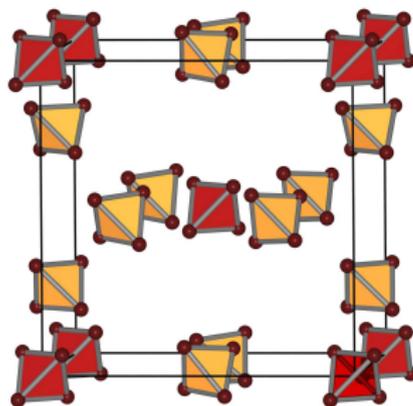
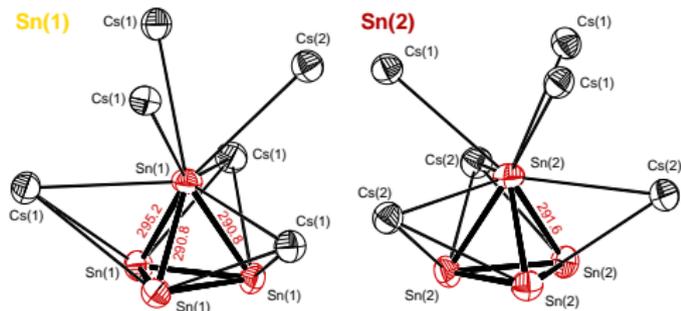
Sn₆⁻
Cluster

Clathrate

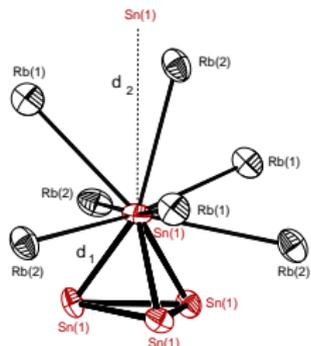
Zusammen-
fassung



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
$d_{\text{Sn}-\text{Sn}}$ [pm]		291 - 295



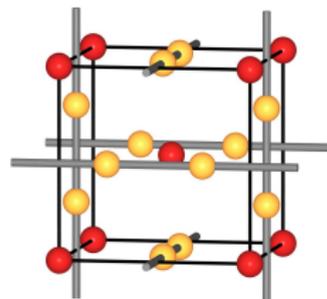
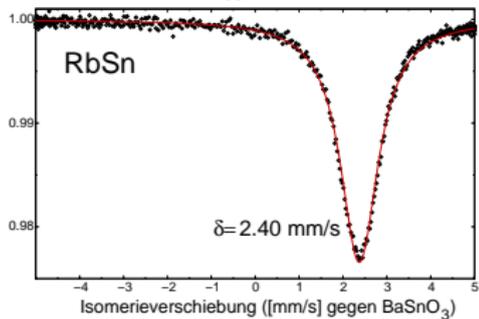
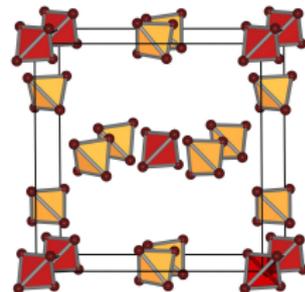
Tetrelide $A^I M^{IV}$ (VE/M=5)



	Si	Ge	Sn	Pb
Na				
K				
Rb				
Cs				

Anionen-
packung

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



Anionen-Packung im KGe-Typ

K₄Sn₉ (VE/M=4.44)

Zinn:
Metall und
Legierungen

Einleitung

Sn,
elementar

Sn + Cu

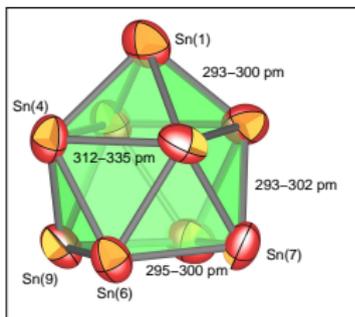
Sn + Nb

Sn + Cs

CsSn usw.

Sn₉-
Cluster
Clathrate

Zusammen-
fassung

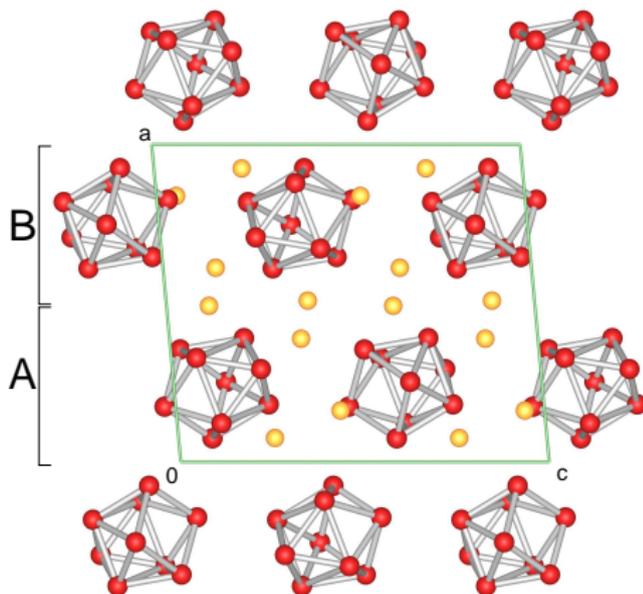


e⁻-Bilanz für den Cluster:

$$\underbrace{9 \times 4}_{\text{Sn}} + \underbrace{4}_{\text{Ldg.}} - \underbrace{18}_{\text{s/l.p.}} = 22$$

$$11 \text{ e}^- \text{-Paare} = N + 2 \text{ (nido)}$$

Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c, Nr. 14	
Gitterkonstanten	a	1423.8(2)
[pm, °]	b	835.5(1)
	c	1648.7(3)
	β	95.261(3)
Z	4	
R-Wert	R1	0.027



K_4Sn_9 : Totale und partielle Sn Zustandsdichte

Zinn:
Metall und
Legierungen

Einleitung

Sn,
elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

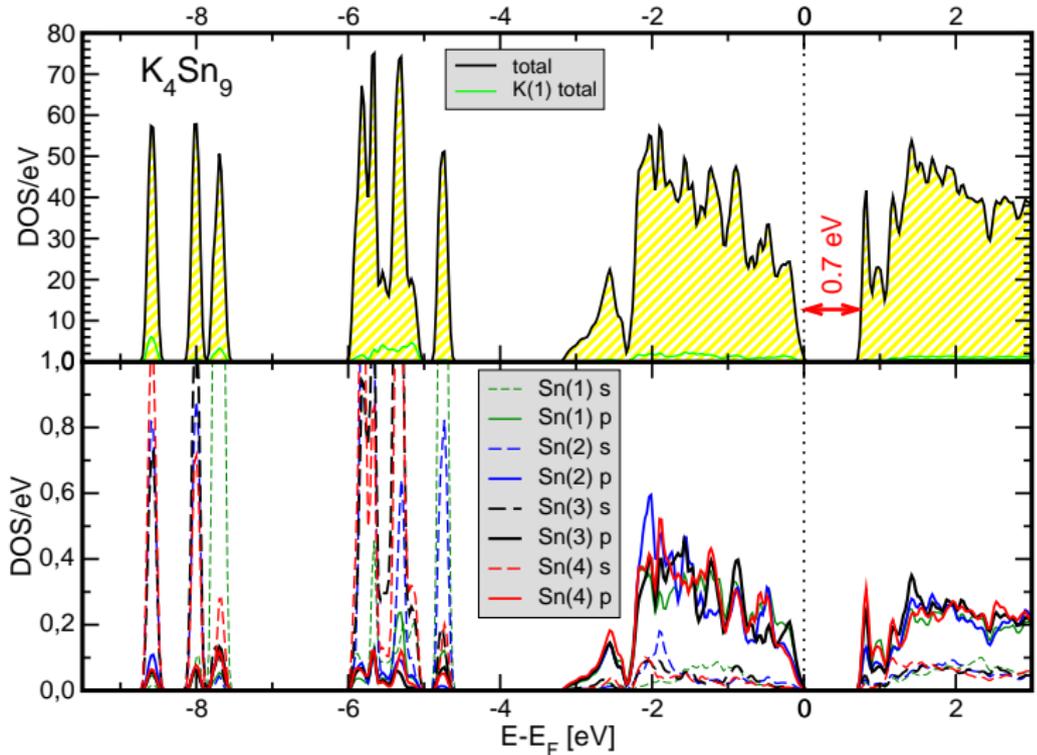
Sn + Cs

CsSn usw.

Sn_9^-
Cluster

Cathrate

Zusammen-
fassung



Wade-Cluster M_9

Zinn:
Metall und
Legierungen

Einleitung

Sn,
elementar

Sn + Cu

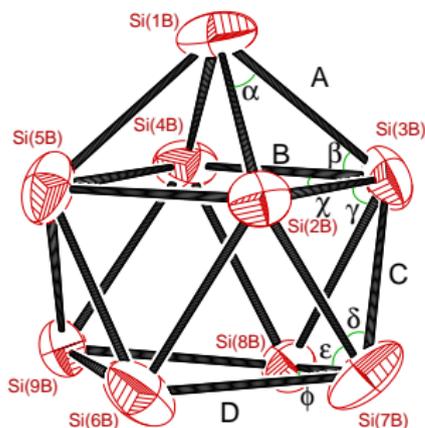
Sn + Nb

Sn + Cs

CsSn usw.

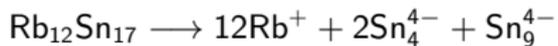
Sn_9 -
Cluster
Clathrate

Zusammen-
fassung

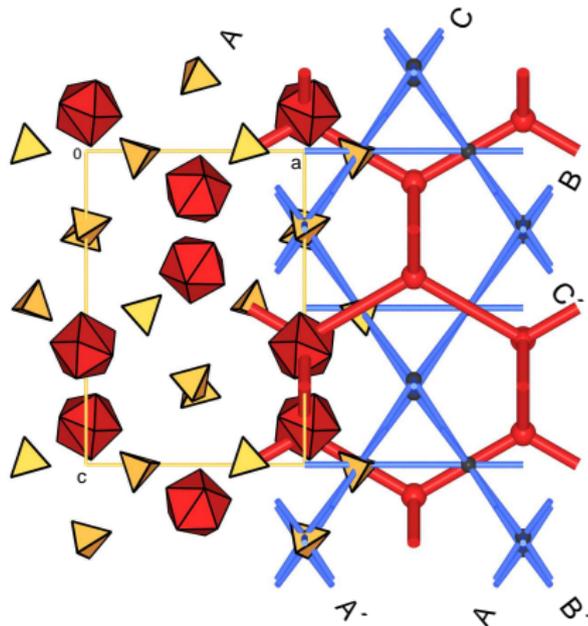


N Cluster	Gesamtzahl an		Exo- e^- - Paare	Gerüst- e^- -Paare	Wade- Cluster
	Elektronen	e^- -Paaren			
9 $[Sn_9]^{4-}$	$(4 \times 9) + 4 = 40$	20	9	$11 = N + 2$	nido
9 $[Bi_9]^{5+}$	$(5 \times 9) - 5 = 40$	20	9	$11 = N + 2$	nido
9 $[Sn_9]^{2-}$	$(4 \times 9) + 2 = 38$	19	9	$10 = N + 1$	closo
8 $[Bi_8]^{2+}$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

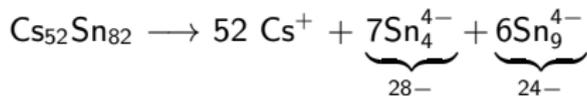
Rb₁₂Sn₁₇ (VE/M=4.71)



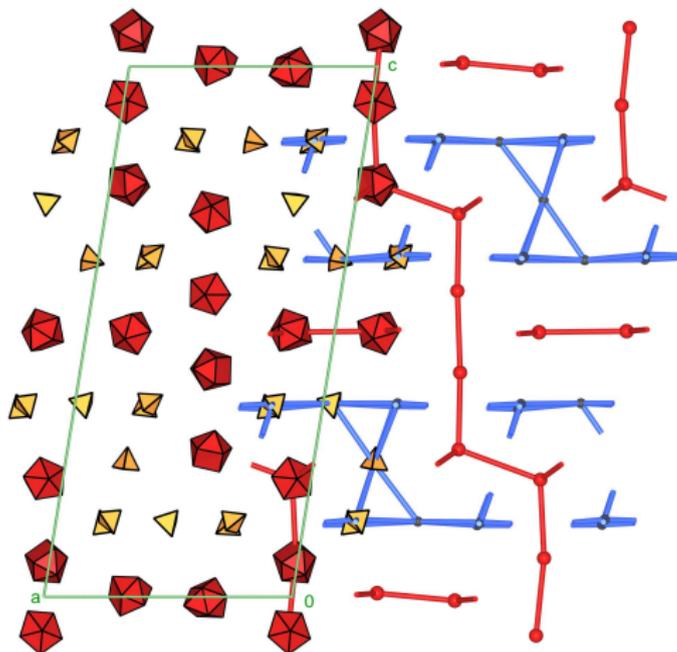
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	$P2_12_12_1$, Nr. 19	
Z	4	
Gitterkonstanten	<i>a</i>	1504.1
	<i>b</i>	1539.3
[pm]	<i>c</i>	2147.8
R-Wert	R1	0.0813



Cs₅₂Sn₈₂ (VE/M=4.63)



Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> , Nr. 14	
Gitterkonstanten [pm, °]	<i>a</i>	2730.4
	<i>b</i>	1556.5
	<i>c</i>	5905.0
	β	99.193
Z	4	
R-Wert	R1	0.138



$A_8\text{Sn}_{44}\square_2$ (A=Rb, Cs) (VE/M=4.18)

Zinn:
Metall und
Legierungen

Einleitung

Sn,
elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

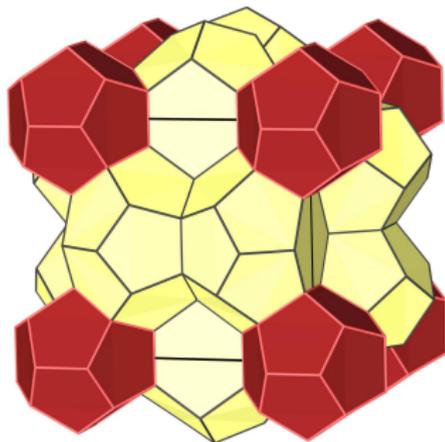
Sn + Cs

CsSn usw.

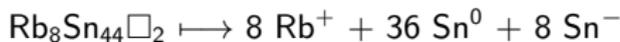
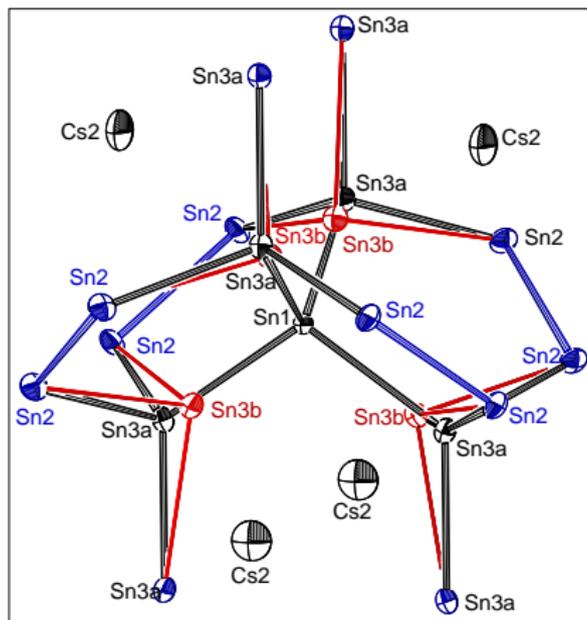
Sn_9^-
Cluster

Clathrat

Zusammen-
fassung



Clathrat-I-Struktur



Rb₈Sn₄₄: ¹¹⁹Sn-Mößbauer-Spektrum

Zinn:
Metall und
Legierungen

Einleitung

Sn,
elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

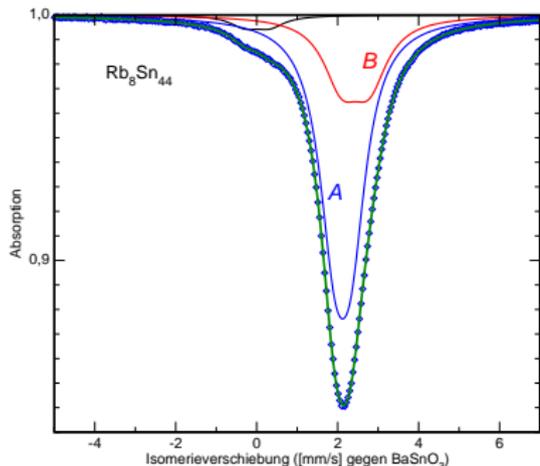
Sn + Cs

CsSn usw.

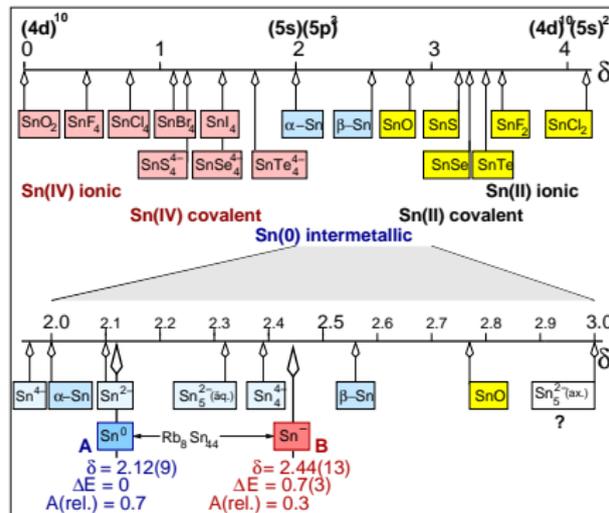
Sn₉⁻
Cluster

Cathrate

Zusammen-
fassung



Spektrum von Rb₈Sn₄₄



Skala der ^{119m}Sn-Isomerieverschiebungen

■ Allgemeines zu Metallen/Legierungen

- praktisch und technisch wichtige Verbindungsklasse
- mit/ohne Phasenbreiten (Verbindungen?, Phasen?)
- keine einfachen Konzepte zur Erklärung von ...
- Klassifizierung der Metalle (A1, A2, B1, B2)
- erlaubt auch grobe Gruppierung der Legierungen
- Verständnis der chemischen Bindung nur in wenigen Fällen einfach möglich
- geometrische ↔ elektronische Struktur ↔ Eigenschaft
↳ mit aktueller FK-Theorie möglich

■ Beispiel: Zinn und seine Legierungen

- mit anderen B1- und B2-Elementen häufig keine Verbindungsbildung
- A2(Cu) + Sn: Hume-Rothery-Phasen/Elektronenverbindungen (Bronze)
- A2(Nb) + Sn: Frank-Kasper-Phasen, praktisch wichtig: Nb₃Sn (Cr₃Si-Typ) als Supraleiter
- A1(Cs) + Sn: Zintl-Phasen: meist sehr einfache Erklärung von Zusammensetzung und Struktur, Halbleiter
- Erdalkali- und besonders Lanthanoid-Stannide: häufig nicht mehr elektronenpräzise

■ Allgemeines zu Metallen/Legierungen

- praktisch und technisch wichtige Verbindungsklasse
- mit/ohne Phasenbreiten (Verbindungen?, Phasen?)
- keine einfachen Konzepte zur Erklärung von ...
- Klassifizierung der Metalle (A1, A2, B1, B2)
- erlaubt auch grobe Gruppierung der Legierungen
- Verständnis der chemischen Bindung nur in wenigen Fällen einfach möglich
- geometrische ↔ elektronische Struktur ↔ Eigenschaft
↳ mit aktueller FK-Theorie möglich

■ Beispiel: Zinn und seine Legierungen

- mit anderen B1- und B2-Elementen häufig keine Verbindungsbildung
- A2(Cu) + Sn: Hume-Rothery-Phasen/Elektronenverbindungen (Bronze)
- A2(Nb) + Sn: Frank-Kasper-Phasen, praktisch wichtig: Nb₃Sn (Cr₃Si-Typ) als Supraleiter
- A1(Cs) + Sn: Zintl-Phasen: meist sehr einfache Erklärung von Zusammensetzung und Struktur, Halbleiter
- Erdalkali- und besonders Lanthanoid-Stannide: häufig nicht mehr elektronenpräzise

■ Literatur

- http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/intermetallische_0.html
- Lehrbücher Strukturchemie (z.B. Müller)

■ Allgemeines zu Metallen/Legierungen

- praktisch und technisch wichtige Verbindungsklasse
- mit/ohne Phasenbreiten (Verbindungen?, Phasen?)
- keine einfachen Konzepte zur Erklärung von ...
- Klassifizierung der Metalle (A1, A2, B1, B2)
- erlaubt auch grobe Gruppierung der Legierungen
- Verständnis der chemischen Bindung nur in wenigen Fällen einfach möglich
- geometrische ↔ elektronische Struktur ↔ Eigenschaft
↳ mit aktueller FK-Theorie möglich

■ Beispiel: Zinn und seine Legierungen

- mit anderen B1- und B2-Elementen häufig keine Verbindungsbildung
- A2(Cu) + Sn: Hume-Rothery-Phasen/Elektronenverbindungen (Bronze)
- A2(Nb) + Sn: Frank-Kasper-Phasen, praktisch wichtig: Nb₃Sn (Cr₃Si-Typ) als Supraleiter
- A1(Cs) + Sn: Zintl-Phasen: meist sehr einfache Erklärung von Zusammensetzung und Struktur, Halbleiter
- Erdalkali- und besonders Lanthanoid-Stannide: häufig nicht mehr elektronenpräzise

■ Literatur

- http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/intermetallische_0.html
- Lehrbücher Strukturchemie (z.B. Müller)