Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

CsSn usw.

Sn_9-Cluster

Clathrate

Zusammen-fassung

Legierungen: Beispiel Zinn

Chemische Bindung – Strukturen – Eigenschaften – Anwendung

Elemente – Moleküle – technische Produkte

AGP-'Vorlesung', 10.2015, C. Röhr

Einleitung
Sn, elementar
Sn + Cu
Sn + Nb
Sn + Cs
CsSn usw.
Sn_9-Cluster
Clathrate
Zusammenfassung

1 Einleitung: Intermetallische Phasen

2 Sn, elementar

3 Sn + Cu

4 Sn + Nb

5 Sn + Cs
- CsSn usw.
- Sn_9-Cluster
- Clathrate

6 Zusammenfassung

1 Einleitung: Intermetallische Phasen

2 Sn, elementar

3 Sn + Cu

4 Sn + Nb

5 Sn + Cs
- CsSn usw.
- Sn_9-Cluster
- Clathrate

6 Zusammenfassung

Metalle und Legierungen

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

CsSn usw.

Sn_9-Cluster

Clathrate

Zusammen-fassung

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
- Thermoelektrika
- Elektrodenmaterialien ...

Metalle und Legierungen

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

CsSn usw.

Sn_9-Cluster

Clathrate

Zusammen-fassung

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
- Thermoelektrika
- Elektrodenmaterialien ...

Metalle und Legierungen

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

CsSn usw.

Sn_9-Cluster

Clathrate

Zusammen-fassung

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
- Thermoelektrika
- Elektrodenmaterialien ...

?? Struktur – Eigenschaft ??

?? Elemente/Elementverhältnisse – Struktur ??

Metalle und Legierungen

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

CsSn usw.

Sn_9-Cluster

Clathrate

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
- Thermoelektrika
- Elektrodenmaterialien ...

?? Struktur – Eigenschaft ??

?? Elemente/Elementverhältnisse – Struktur ??

?? Elemente – Elementverhältnisse/chemische Zusammensetzung ??

Metalle und Legierungen

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

CsSn usw.

Sn_9-Cluster

Clathrate

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
- Thermoelektrika
- Elektrodenmaterialien ...

?? Struktur – Eigenschaft ??

?? Elemente/Elementverhältnisse – Struktur ??

?? Elemente – Elementverhältnisse/chemische Zusammensetzung ??

?? Stabilität ?? chemische Bindung ??

Metalle und Legierungen

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

CsSn usw.

Sn_9-Cluster

Clathrate

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
- Thermoelektrika
- Elektrodenmaterialien ...

?? Struktur – Eigenschaft ??

?? Elemente/Elementverhältnisse – Struktur ??

?? Elemente – Elementverhältnisse/chemische Zusammensetzung ??

?? Stabilität ?? chemische Bindung ??

Ketelaar-Dreieck der Bindungstypen

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

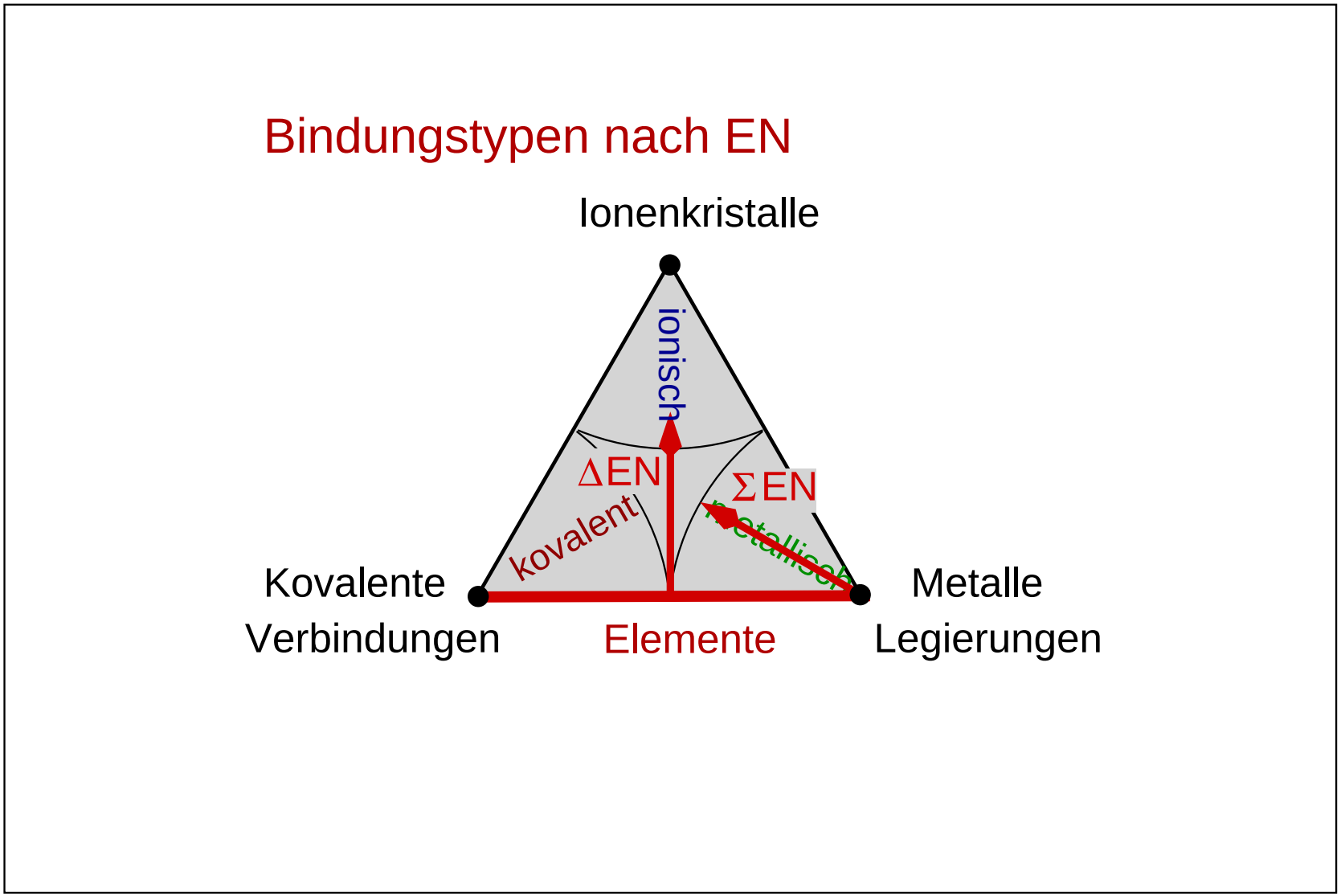
Sn + Cs

CsSn usw.

Sn_9-Cluster

Clathrate

Zusammenfassung



Ketelaar-Dreieck der Bindungstypen

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

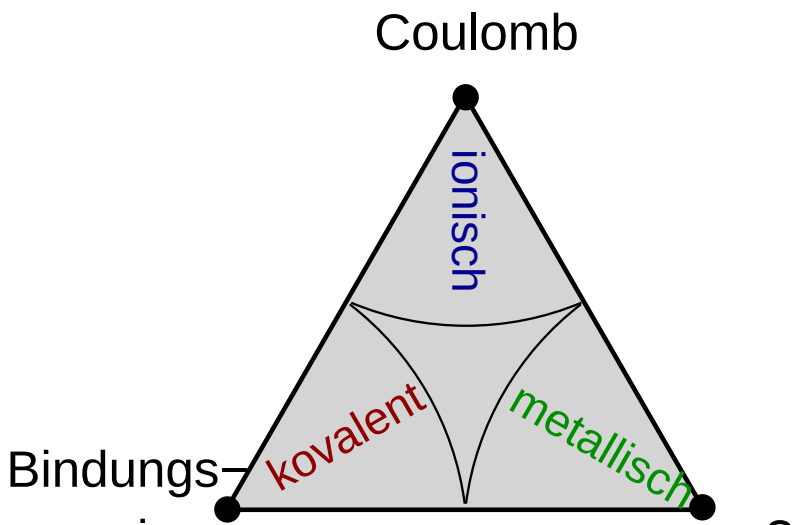
CsSn usw.

Sn_9-Cluster

Clathrate

Zusammen-fassung

Stabilität?



Ketelaar-Dreieck der Bindungstypen

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

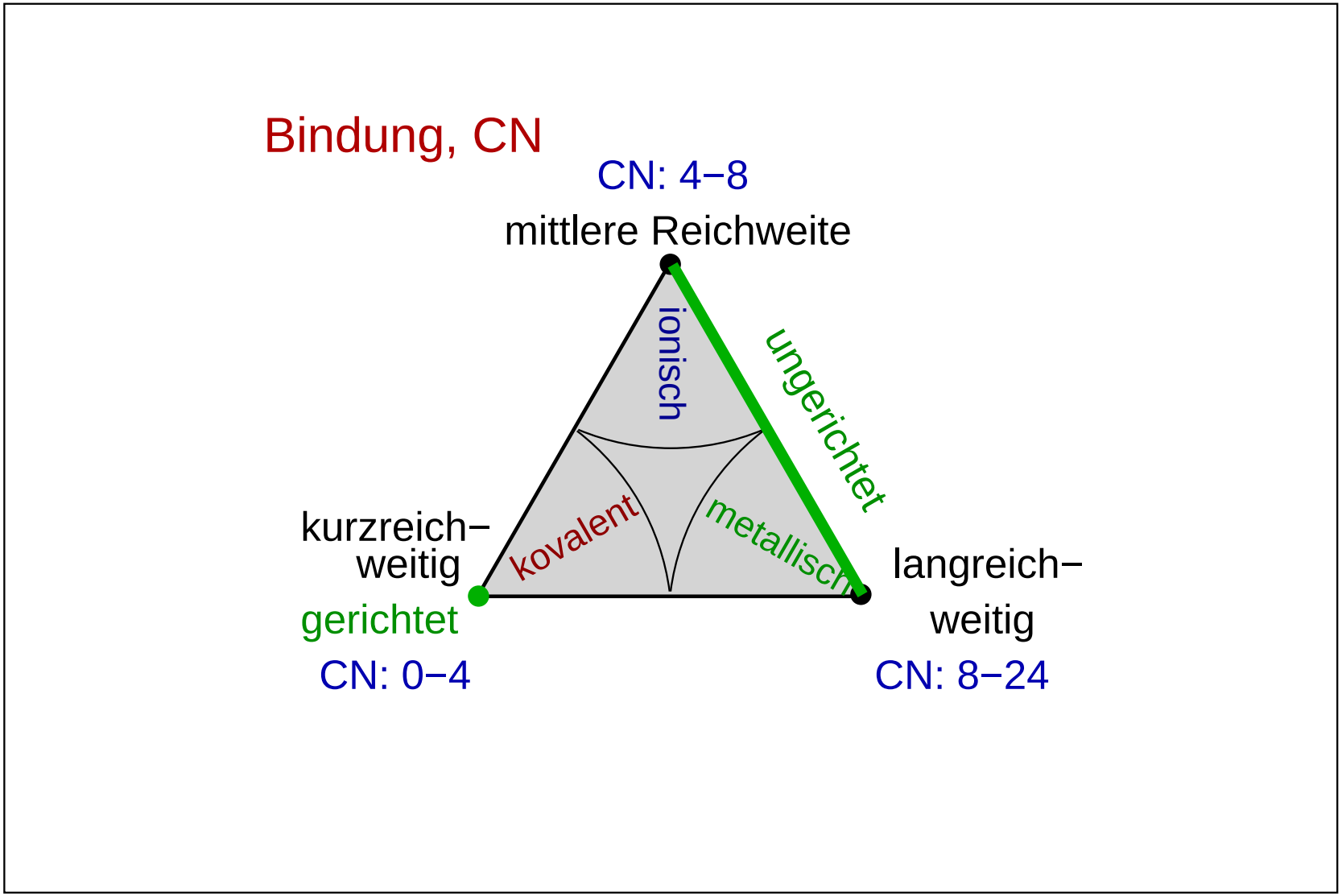
Sn + Cs

CsSn usw.

Sn_9-Cluster

Clathrate

Zusammen-fassung



Ketelaar-Dreieck der Bindungstypen

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

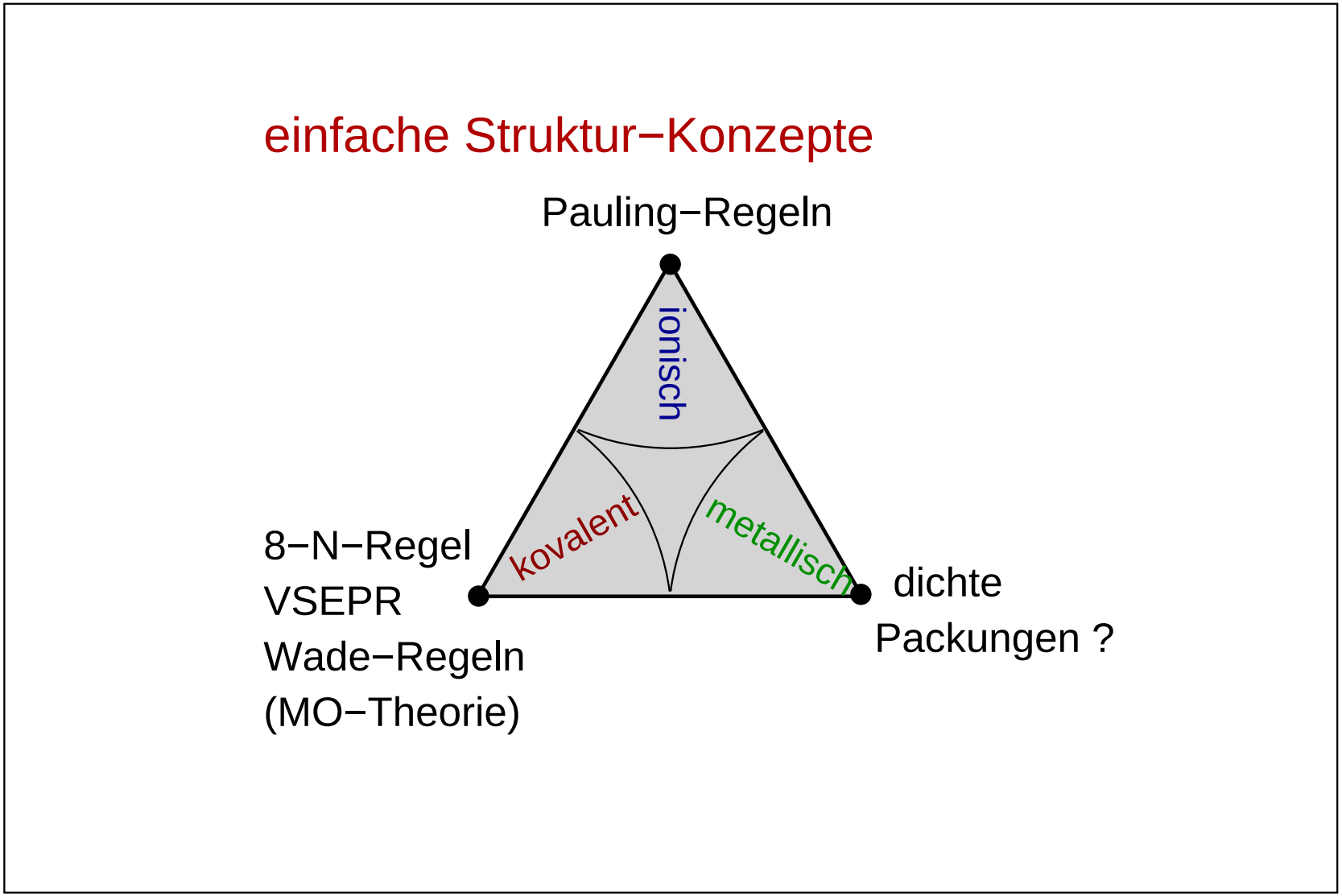
Sn + Cs

CsSn usw.

Sn_9-Cluster

Clathrate

Zusammen-fassung



Ketelaar-Dreieck der Bindungstypen

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

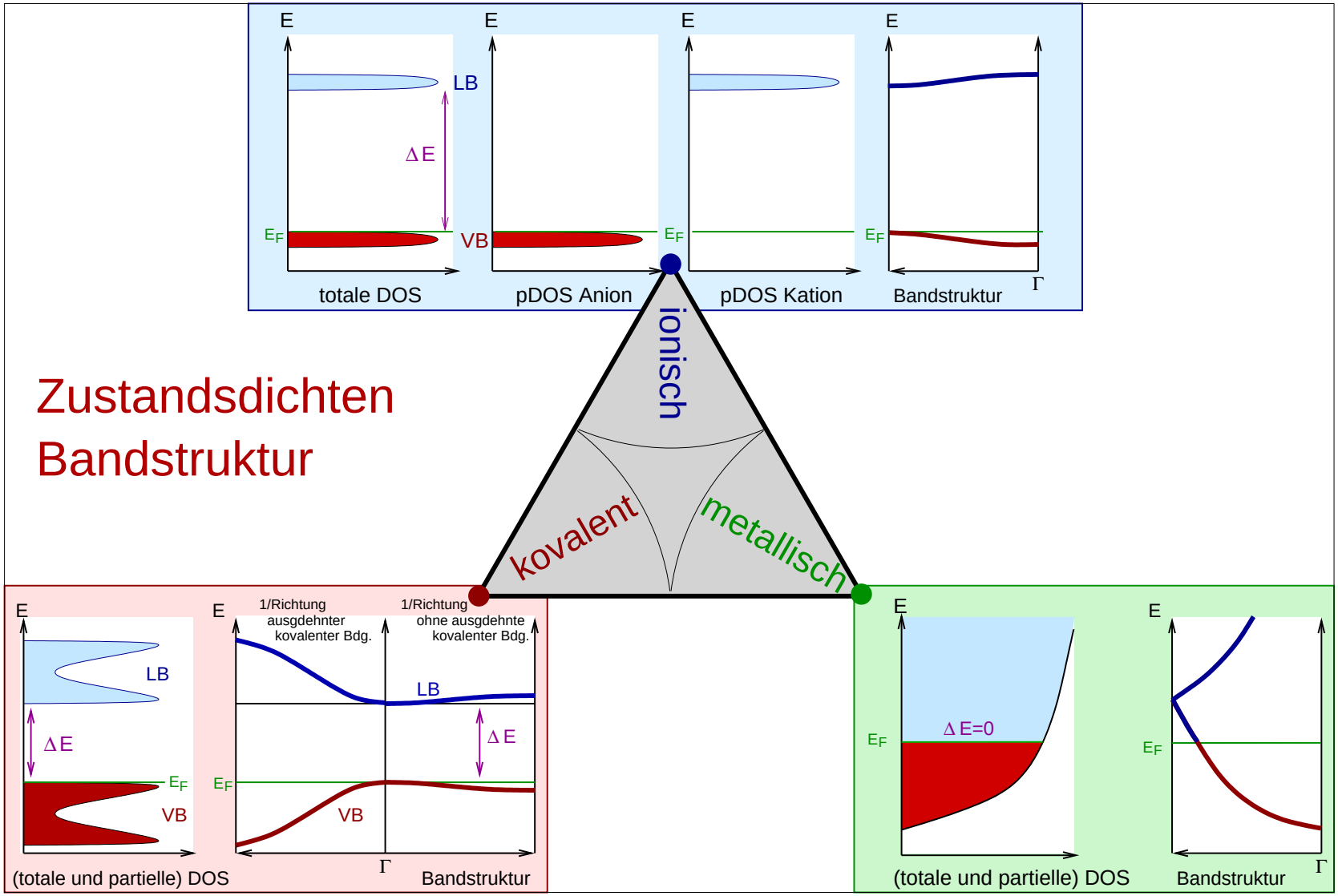
Sn + Cs

CsSn usw.

Sn_9-Cluster

Clathrate

Zusammenfassung



PSE

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

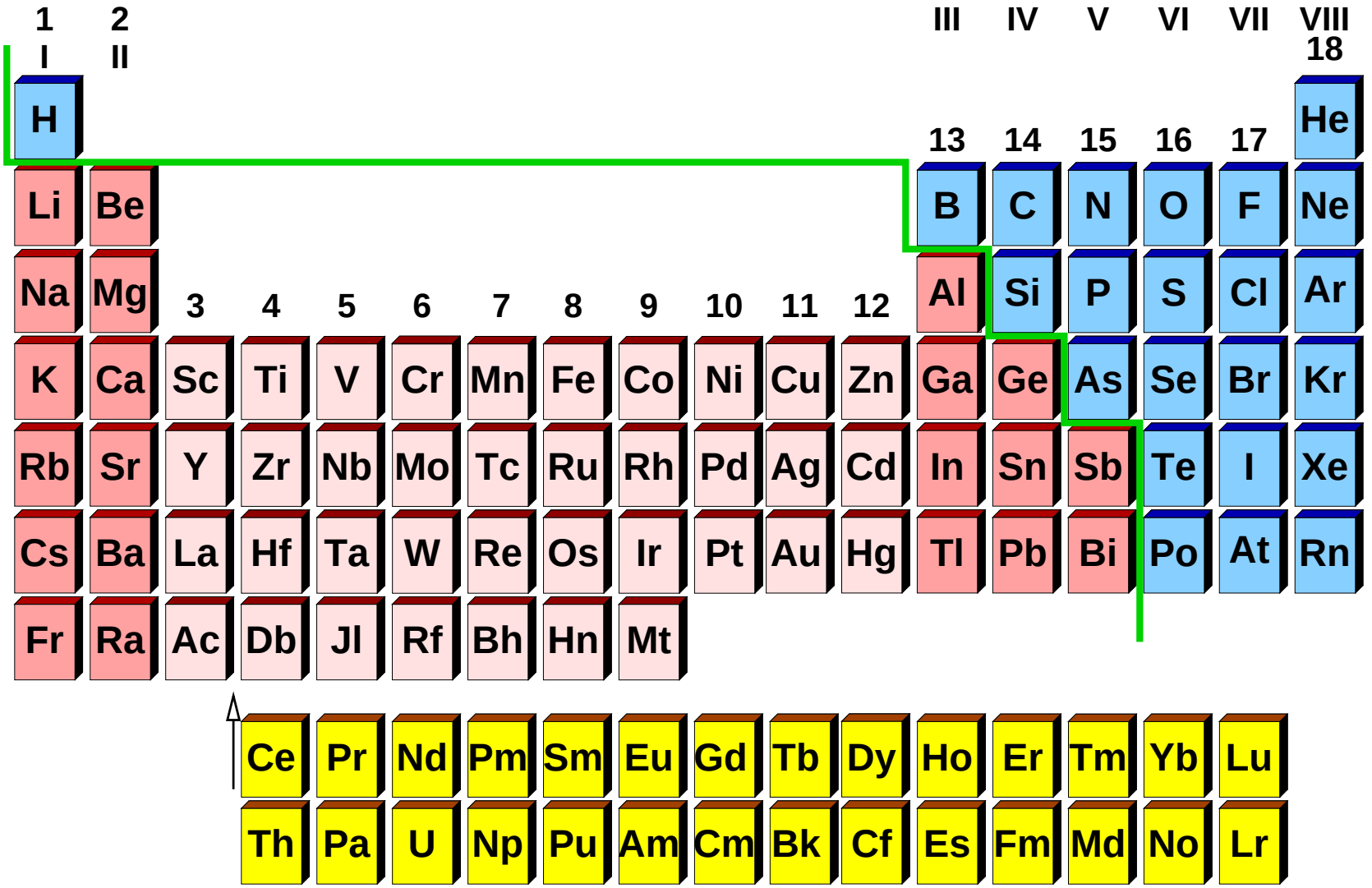
Sn + Cs

CsSn usw.

Sn_9-Cluster

Clathrate

Zusammenfassung



PSE

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

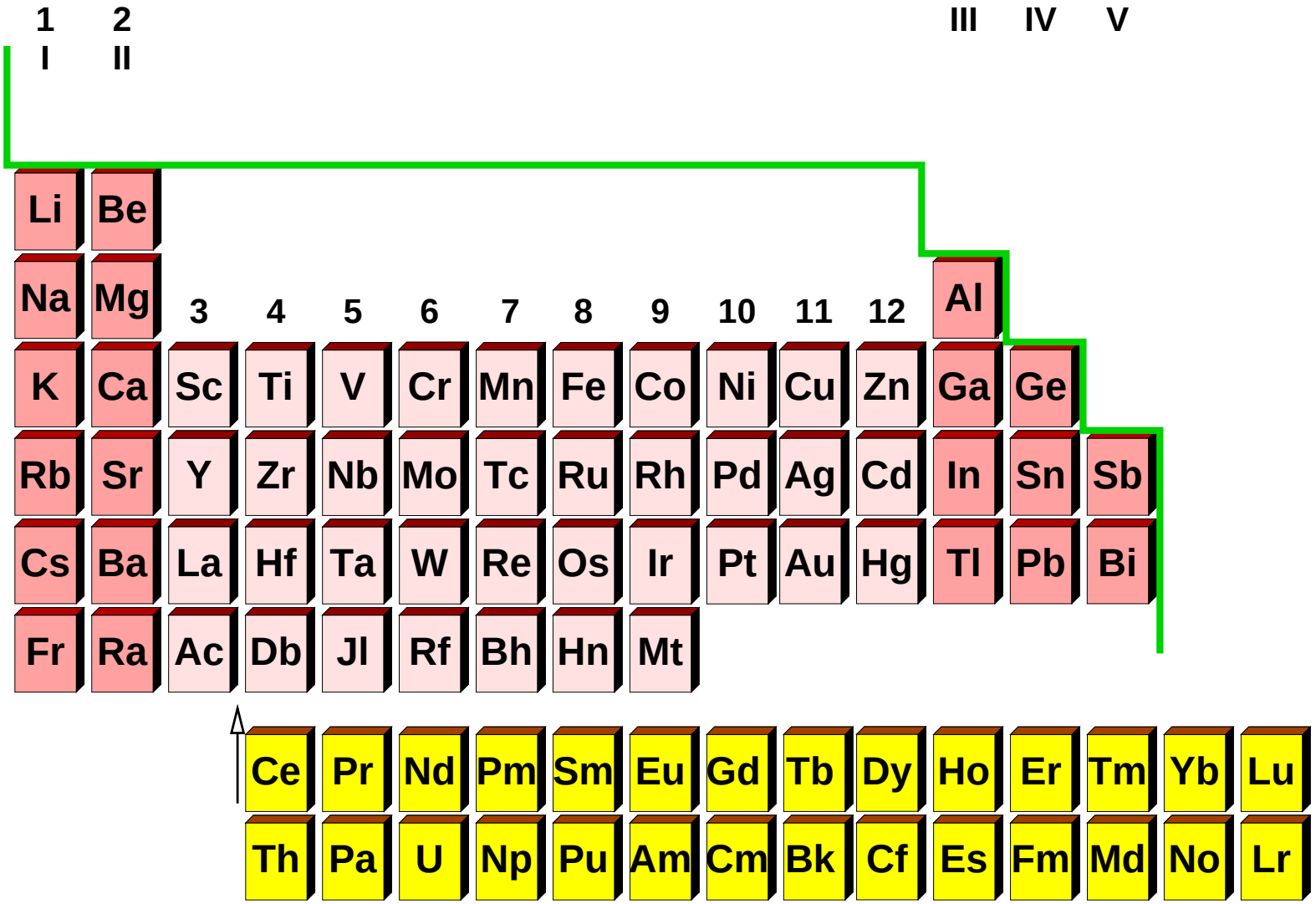
Sn + Cs

CsSn usw.

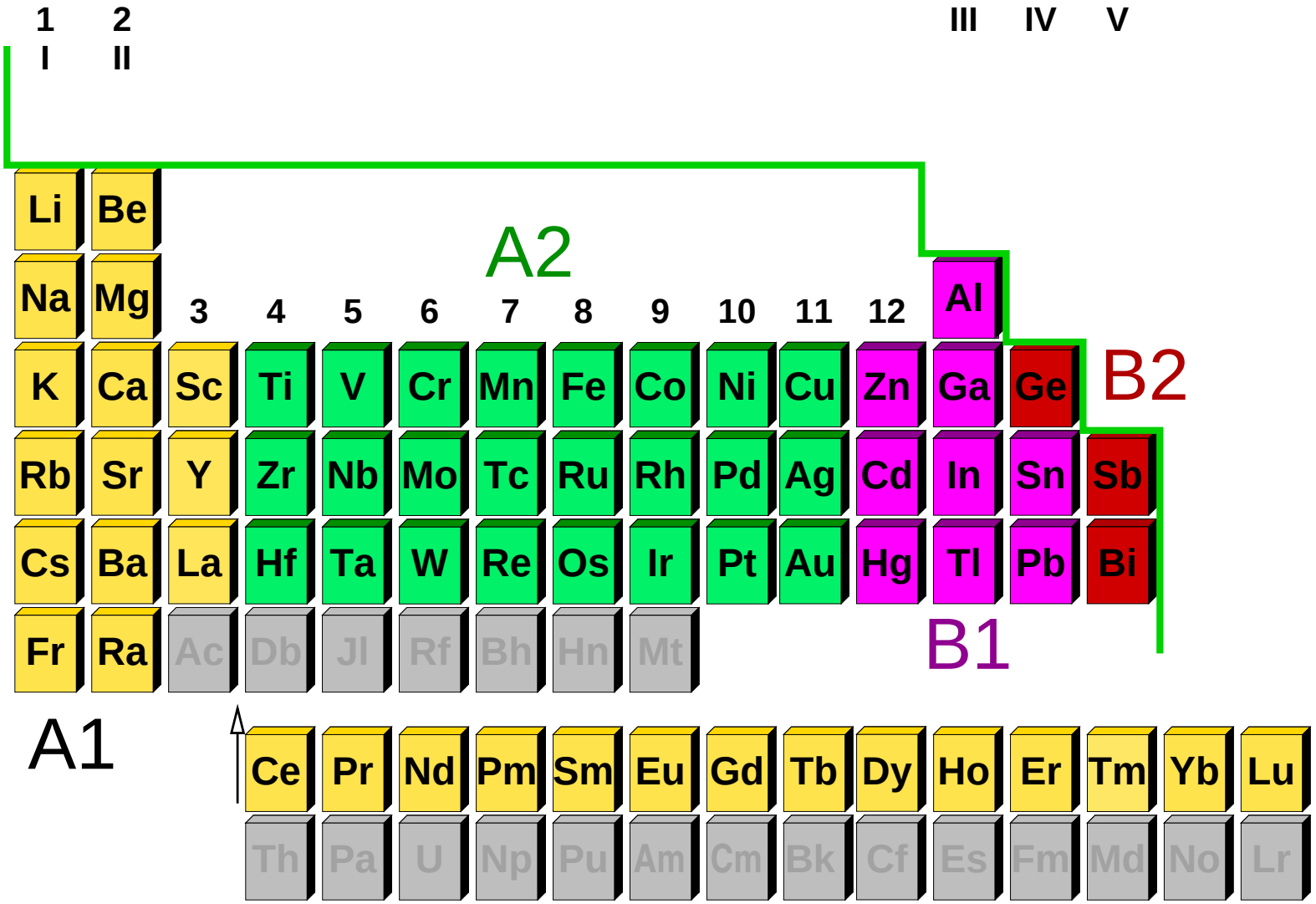
Sn_9-Cluster

Clathrate

Zusammenfassung



PSE


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

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

CsSn usw.

Sn_9-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, 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
- bereits geringe Bandlücken

Ketelaar-Dreieck mit Legierungen

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

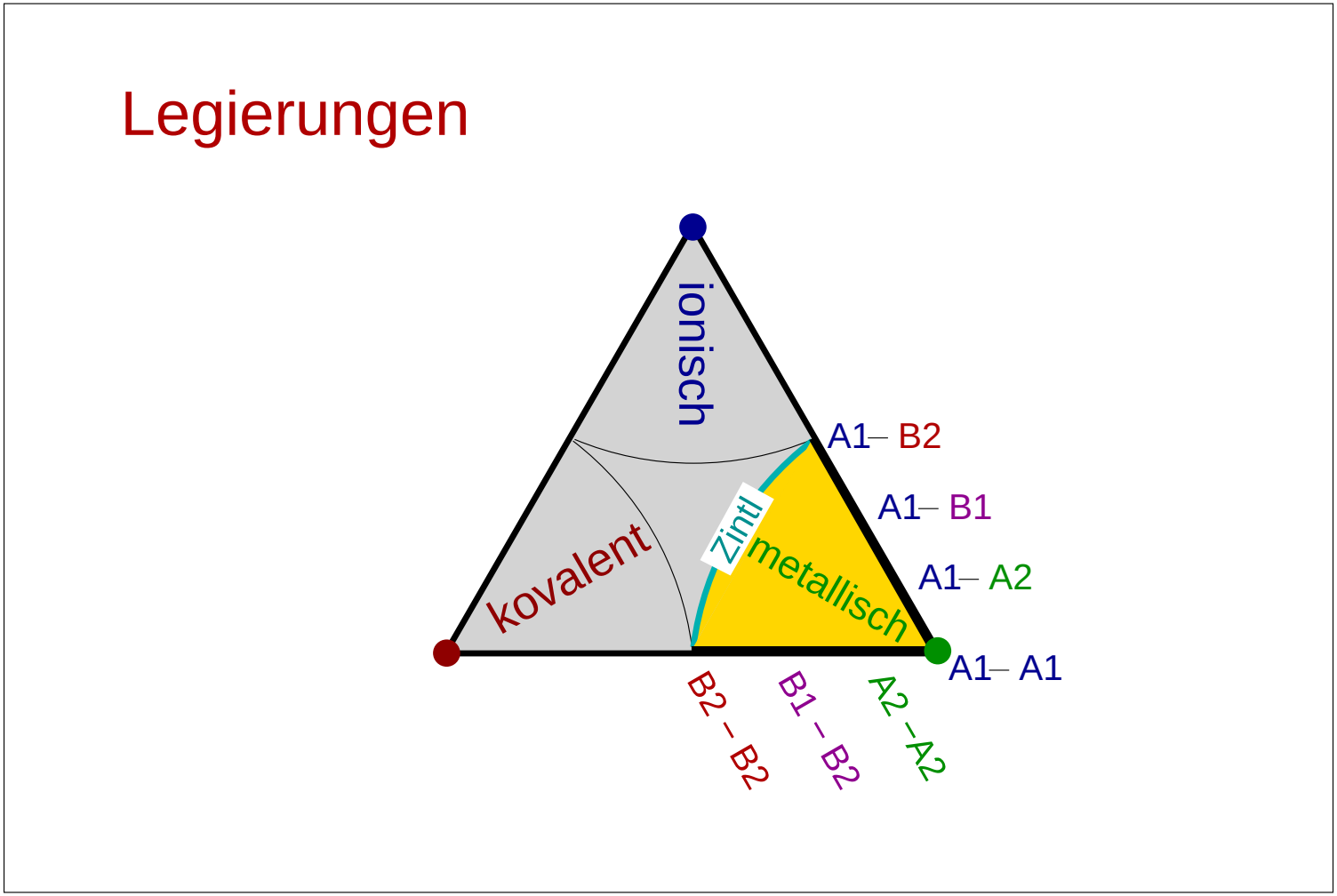
Sn + Cs

CsSn usw.

Sn_9-Cluster

Clathrate

Zusammen-fassung



PSE: Auswahl Metalle

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

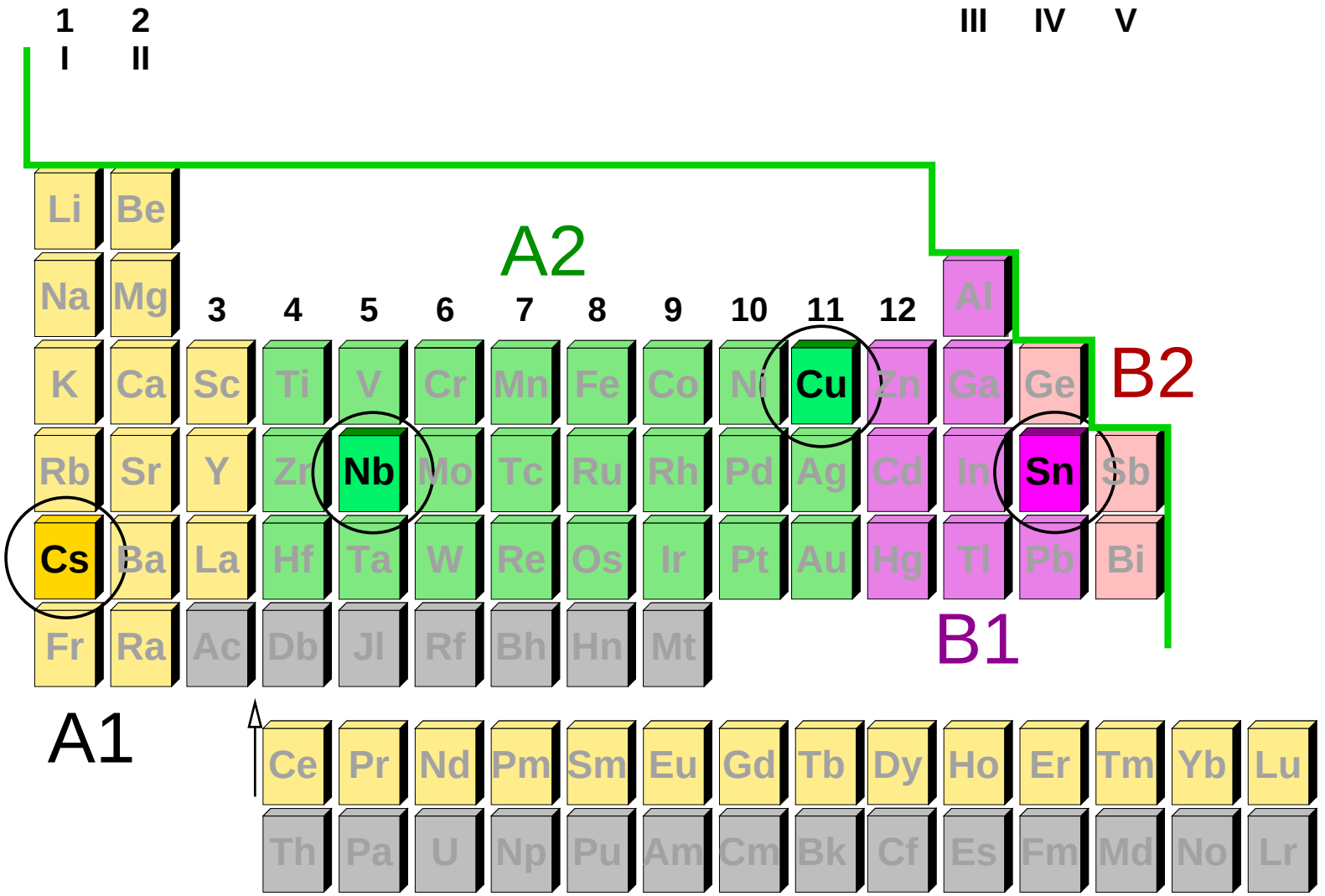
Sn + Cs

CsSn usw.

Sn_9-Cluster

Clathrate

Zusammenfassung



Strukturbestimmende Grössen in intermetallischen Phasen

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

CsSn usw.

Sn_9-Cluster

Clathrate

Zusammen-fassung

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

Strukturbestimmende Grössen in intermetallischen Phasen

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

CsSn usw.

Sn_9-Cluster

Clathrate

Zusammenfassung

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

1 Einleitung: Intermetallische Phasen

2 Sn, elementar

3 Sn + Cu

4 Sn + Nb

5 Sn + Cs
- CsSn usw.
- Sn_9-Cluster
- Clathrate

6 Zusammenfassung

Atomare und physikalische Eigenschaften von Zinn

Legierungen: Beispiel Zinn
Einleitung
Sn, elementar
Sn + Cu
Sn + Nb
Sn + Cs
CsSn usw.
Sn_9-Cluster
Clathrate
Zusammenfassung

- 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
  - $M_p = 231.91$ °C
  - dimorph: α-Sn $\underset{<13.2^{\circ}\text{C}}{\overset{>13.2^{\circ}\text{C}}{\rightleftarrows}}$ β-Sn; $+2.09$ kJ/mol

metallisches β-Zinn

α- und β-Zinn: Kristallstrukturen und Eigenschaften

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

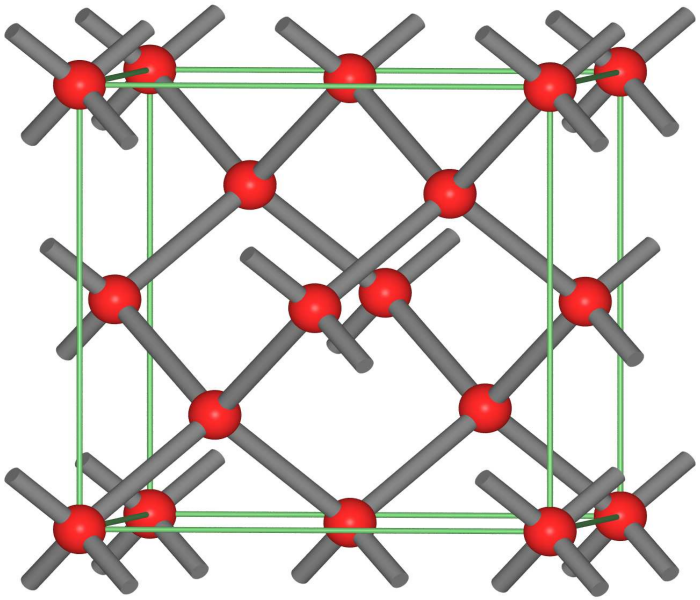
Sn + Cs

CsSn usw.

Sn_9-Cluster

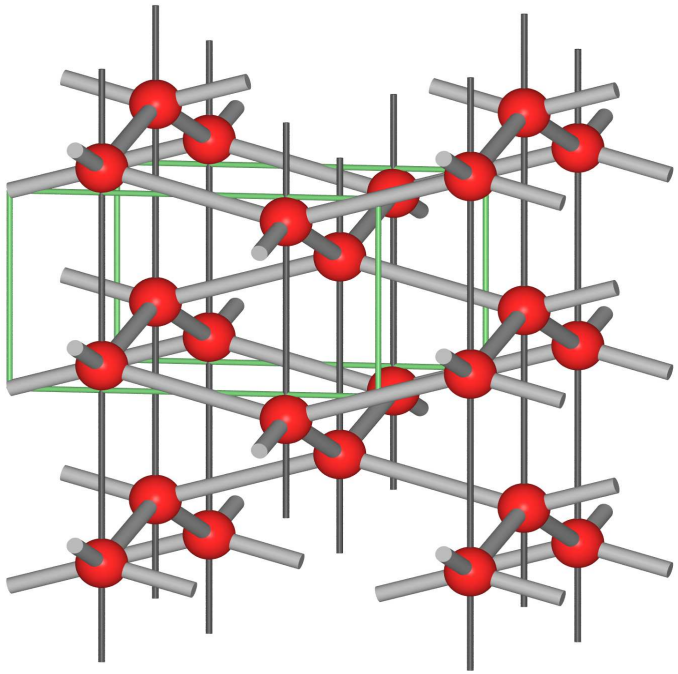
Clathrate

Zusammenfassung



graues Sn (< 13.2 °C)

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



metallisches/weißes Sn (> 13.2 °C)

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

Zustandsdichten von α- und β-Zinn

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

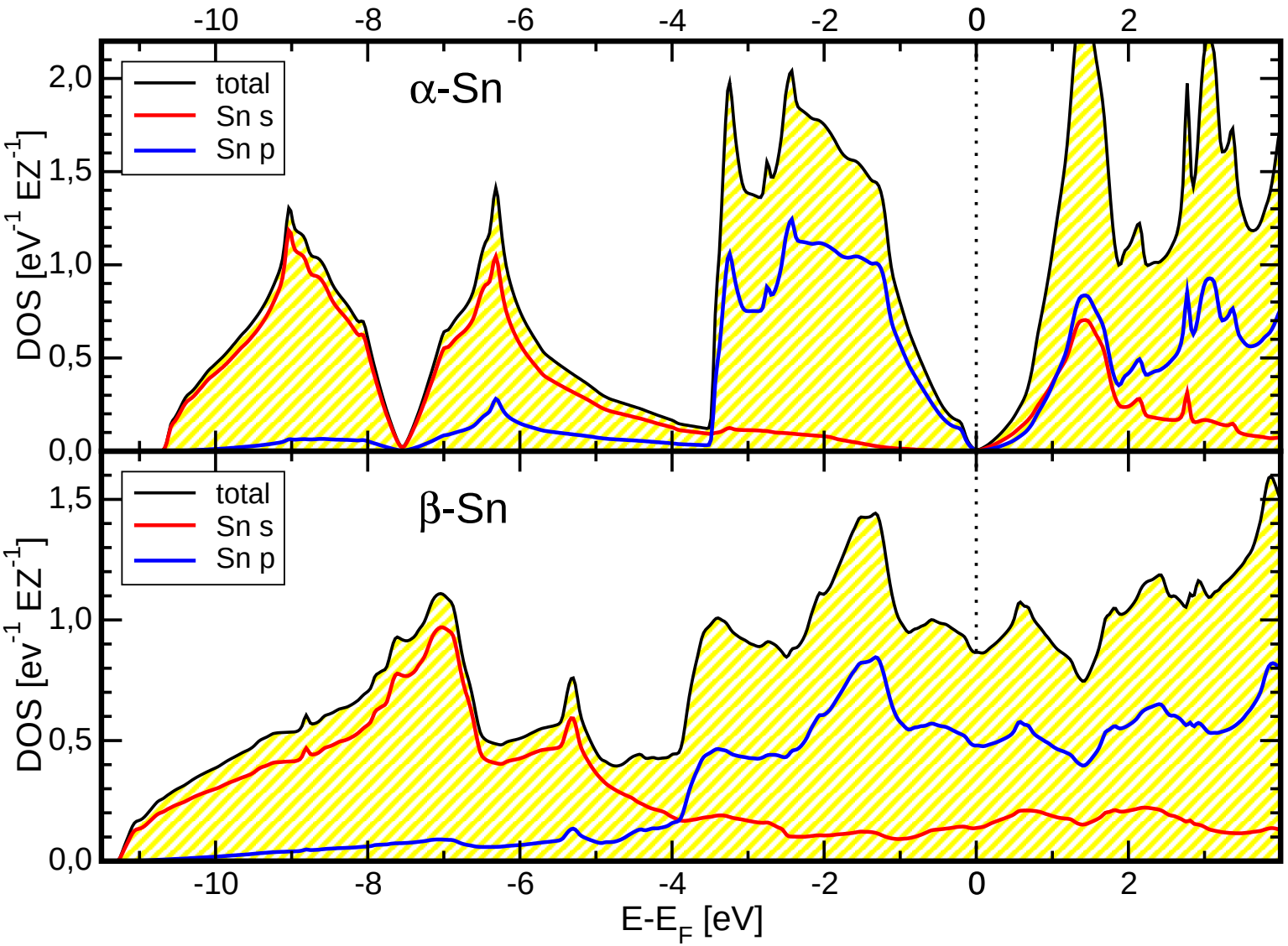
Sn + Cs

CsSn usw.

Sn_9-Cluster

Clathrate

Zusammen-fassung



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

α-Sn: Bandstruktur

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

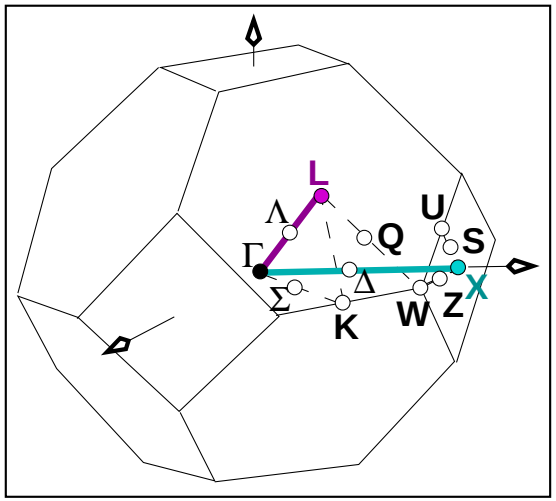
Sn + Cs

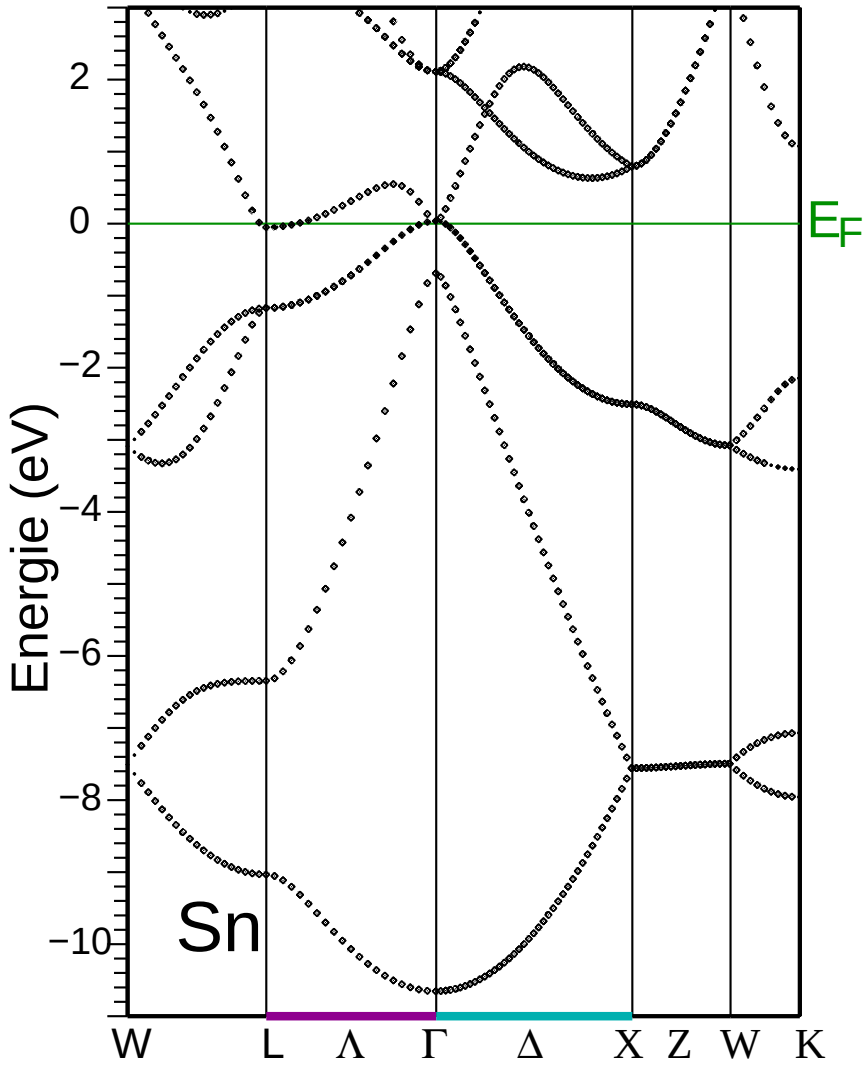
CsSn usw.

Sn_9-Cluster

Clathrate

Zusammen-fassung





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

1 Einleitung: Intermetallische Phasen

2 Sn, elementar

3 Sn + Cu

4 Sn + Nb

5 Sn + Cs
- CsSn usw.
- Sn_9-Cluster
- Clathrate

6 Zusammenfassung

Sn + Cu

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

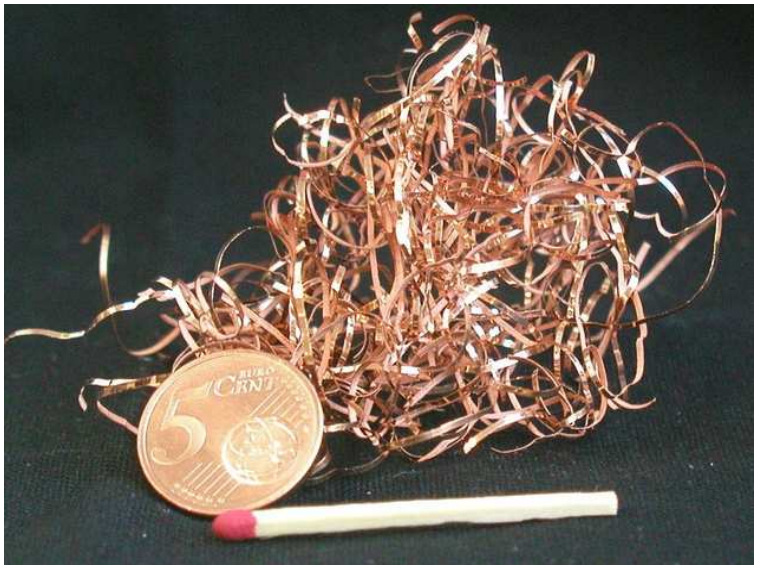
CsSn usw.

Sn_9-Cluster

Clathrate

Zusammenfassung

+



Kupfer: atomare und physikalische Eigenschaften

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

Cu + Sn (Bronze): Phasendiagramm

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

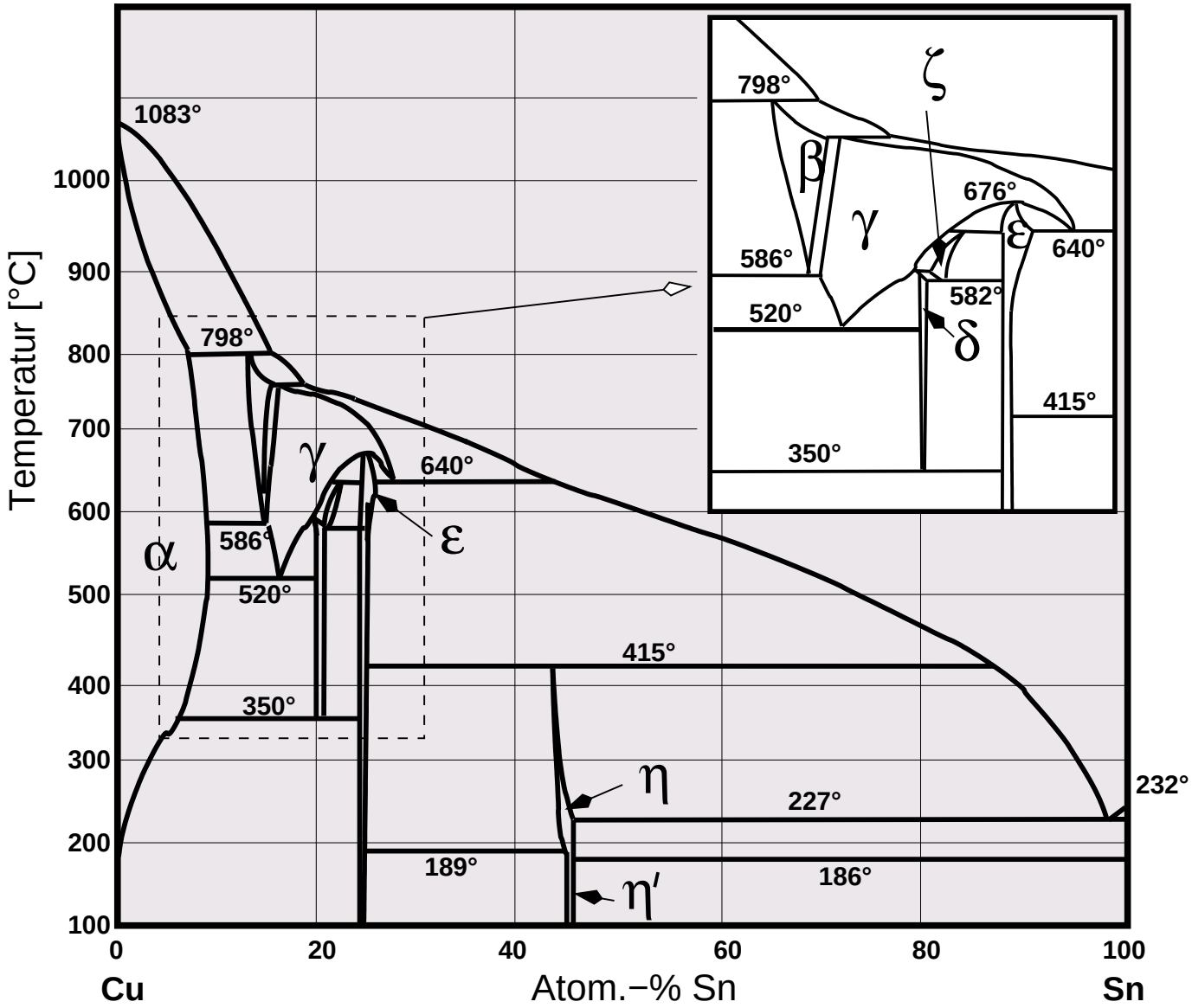
Sn + Cs

CsSn usw.

Sn_9-Cluster

Clathrate

Zusammen-fassung



Hume-Rothery-Phasen ('Elektronenverbindungen')

Legierungen: Beispiel Zinn
Einleitung
Sn, elementar
Sn + Cu
Sn + Nb
Sn + Cs
CsSn usw.
Sn_9-Cluster
Clathrate
Zusammenfassung

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: $(5\times1 + 1\times4)/6 = 9/6 = 1.5$
  - γ (komplexe b.c.c.-Überstruktur) für v.e.c. $= \frac{21}{13} = 1.615$
    $Cu_{31}Sn_8$: $(31\times1 + 8\times4)/39 = 63/39 = 21/13$
  - ... δ ... ζ ...
  - ϵ (h.c.p.) für v.e.c. $= \frac{21}{12} = 1.75$
    Cu_3Sn: $(3\times1 + 1\times4)/4 = 21/12$
  - η
- 1936 durch Mott und Jones mittels NFE-Ansatz (Berührung der Fermikugel mit dem BZ-Rand) 'erklärt'

Struktur von γ-Messing

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

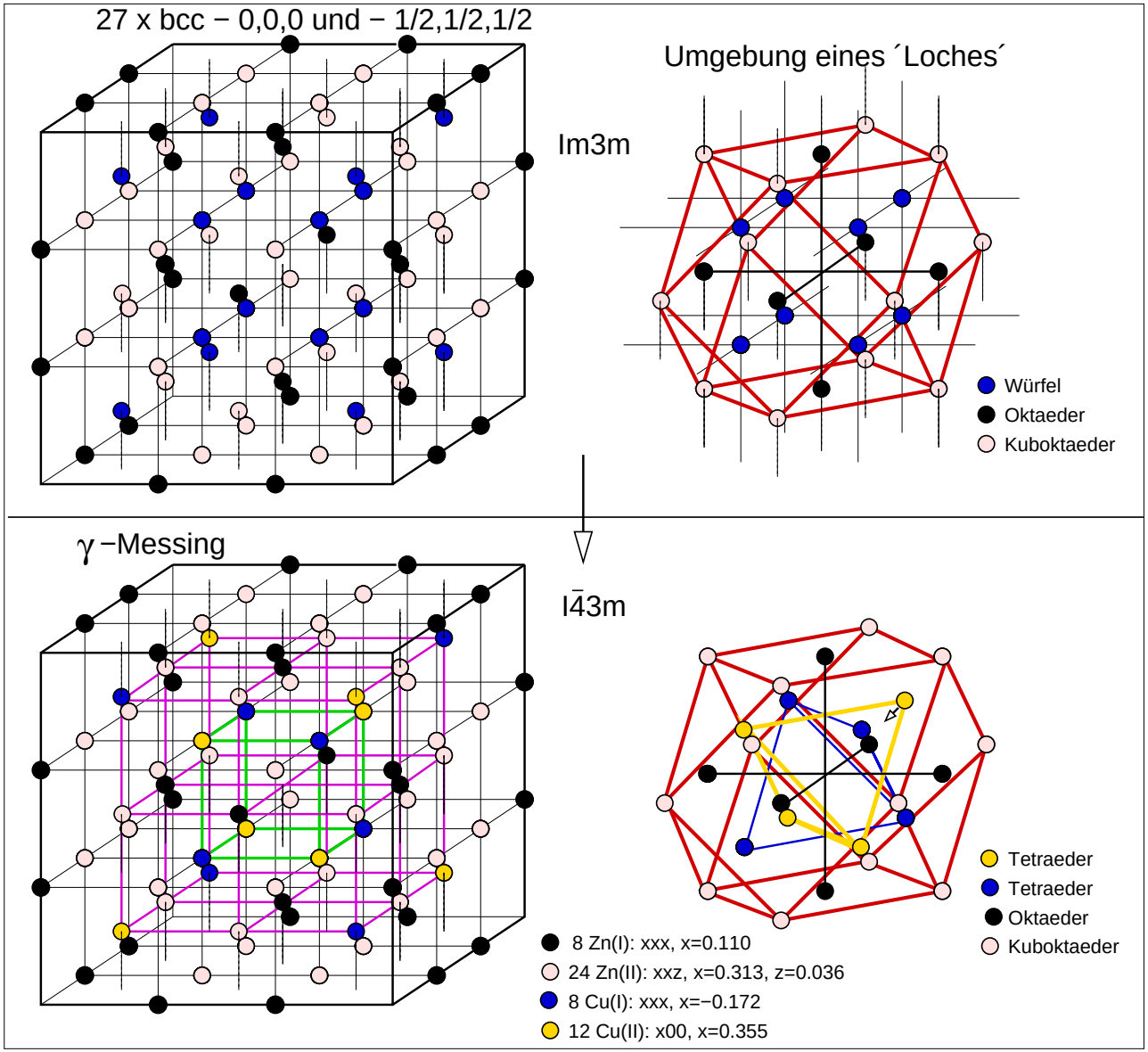
Sn + Cs

CsSn usw.

Sn_9-Cluster

Clathrate

Zusammenfassung



Eigenschaften und Verwendung von Bronze

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

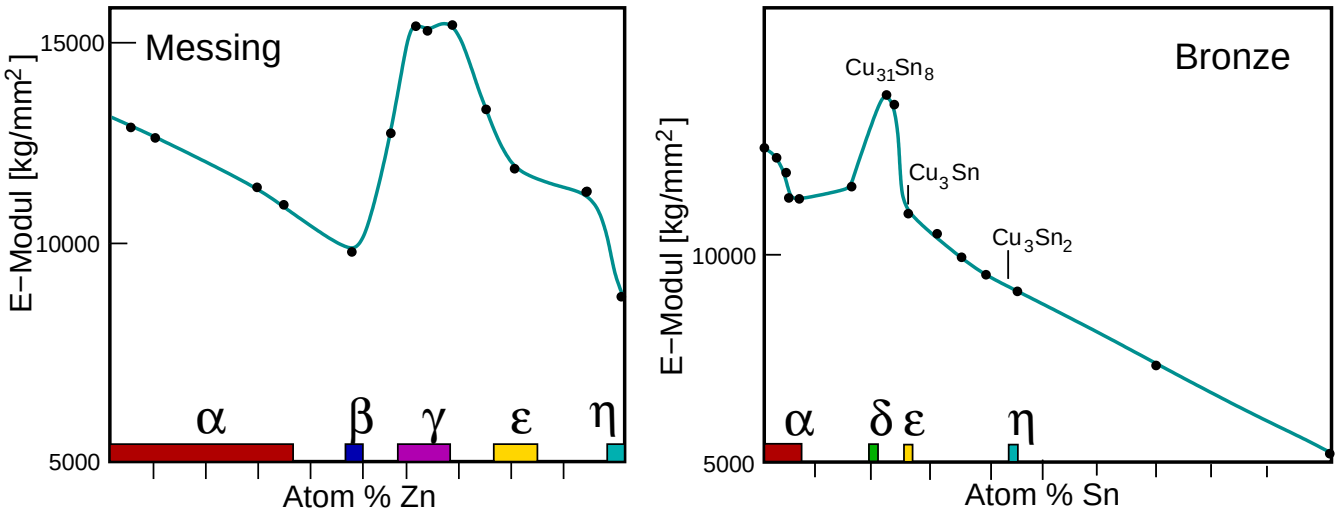
CsSn usw.

Sn_9-Cluster

Clathrate

Zusammenfassung

- 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.
- Sn_9-Cluster
- Clathrate

6 Zusammenfassung

Sn + Nb

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

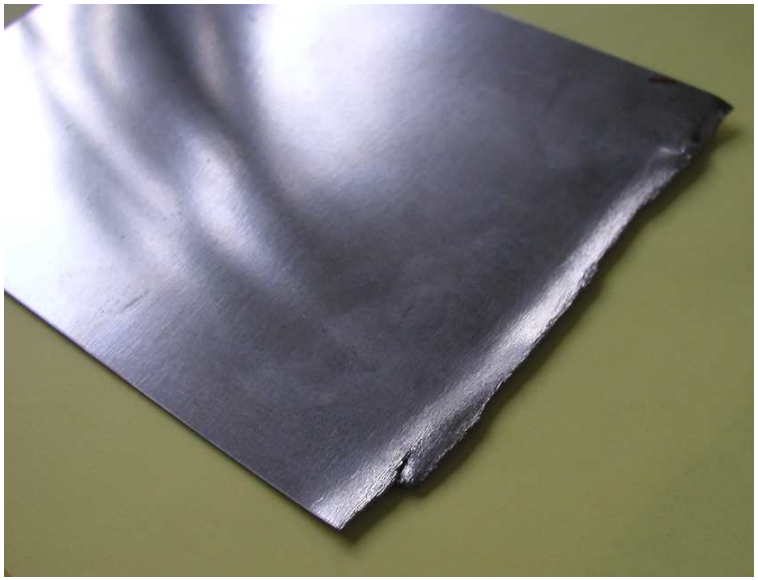
CsSn usw.

Sn_9-Cluster

Clathrate

Zusammenfassung

+



- 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
  - $M_p = 2468$ °C
  - $\Lambda = 8.0 \cdot 10^4\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
- Verbindungen: nur stöchiometrische Phasen, jeweils mit eigenen Strukturtypen
  - Nb_3Sn (Cr_3Si-Typ)
  - Nb_6Sn_5 (Tl_6Sn_5)
  - $NbSn_2$ (Mg_2Cu-Typ)

Sn + Nb

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

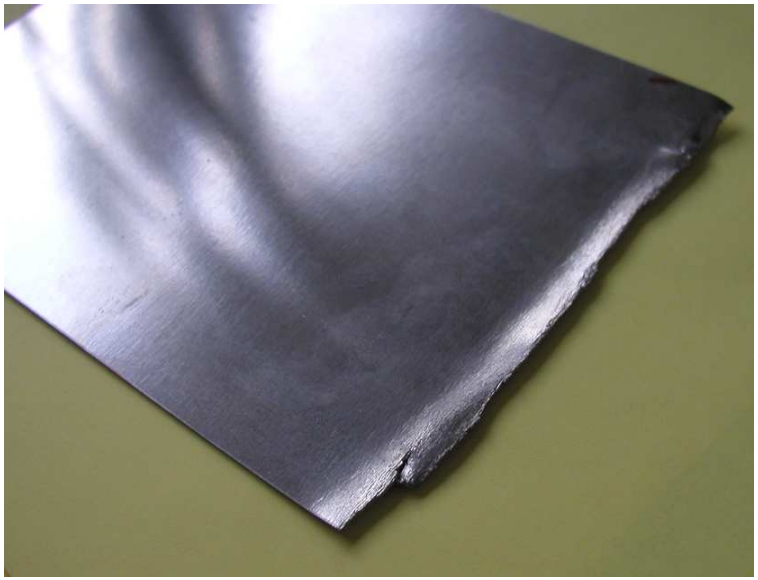
CsSn usw.

Sn_9-Cluster

Clathrate

Zusammenfassung

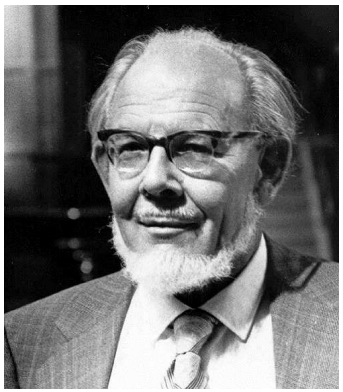
+



- 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
  - $M_p = 2468$ °C
  - $\Lambda = 8.0 \cdot 10^4\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
- Verbindungen: nur stöchiometrische Phasen, jeweils mit eigenen Strukturtypen
  - Nb_3Sn (Cr_3Si-Typ)
  - Nb_6Sn_5 (Tl_6Sn_5)
  - $NbSn_2$ (Mg_2Cu-Typ)

Frank-Kasper-Phasen

Legierungen: Beispiel Zinn
Einleitung
Sn, elementar
Sn + Cu
Sn + Nb
Sn + Cs
CsSn usw.
Sn_9-Cluster
Clathrate
Zusammen-fassung



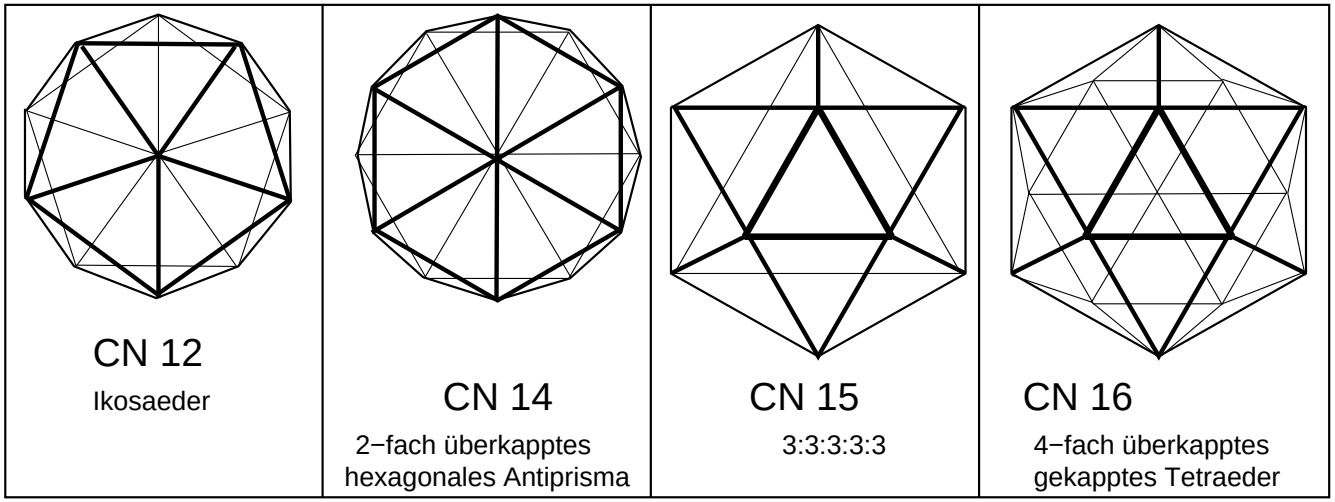
Frederick Charles Frank*

(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. Kapser, Acta Crystallogr. **11**, 184 (1958). ibid. **12**, 483 (1959).

Nb_3Sn: Kristallstruktur

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

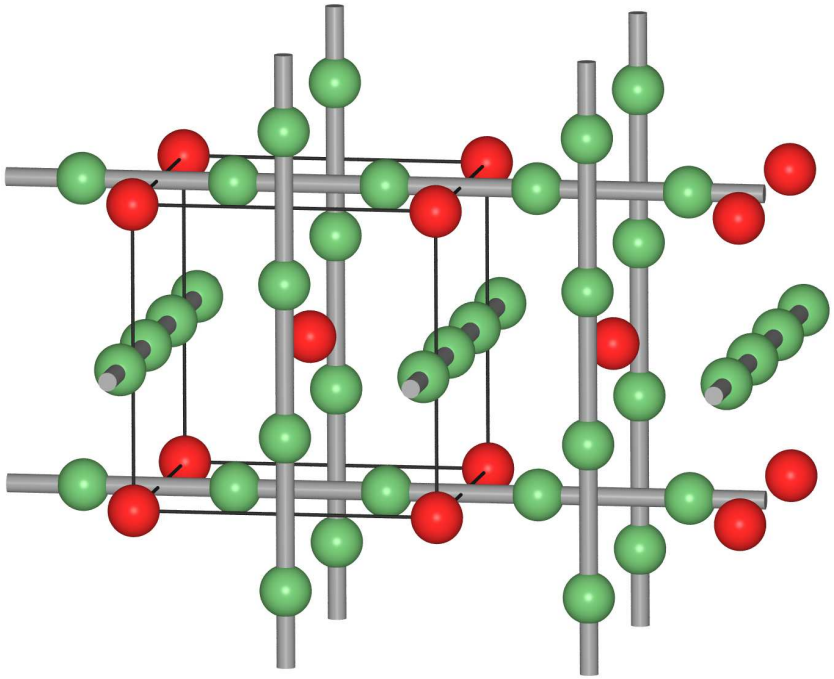
CsSn usw.

Sn_9-Cluster

Clathrate

Zusammen-fassung

- Cr_3Si-Typ, kubisch, Raumgruppe $Pm\bar{3}n$
- $d_{Nb-Nb} = 264.3$ 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)
- • ohne Polyeder (lokal, ruby)
- • mit Ikosaeder (lokal, ruby)
- • beide Polyeder (lokal, ruby)



Nb_3Sn: Kristallstruktur

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

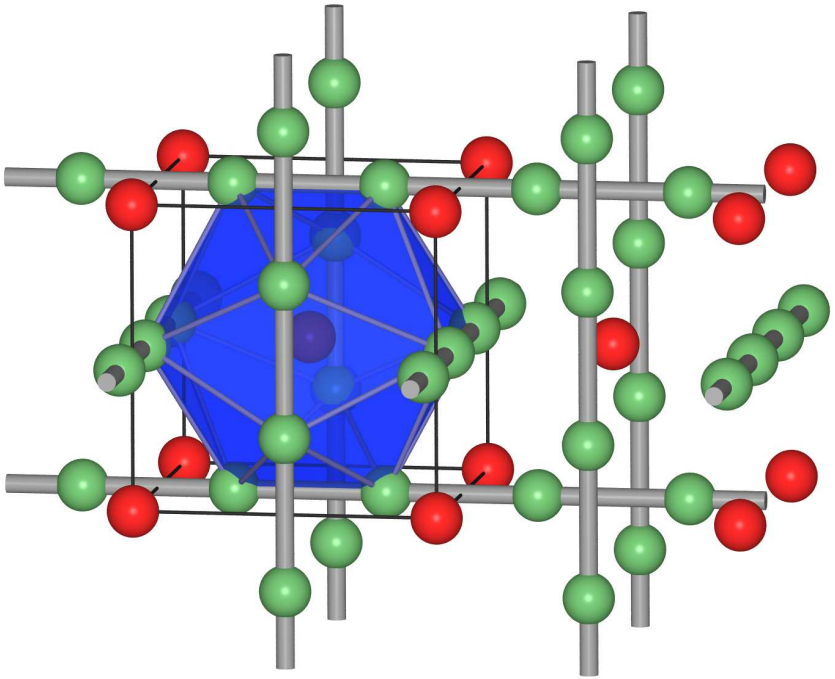
CsSn usw.

Sn_9-Cluster

Clathrate

Zusammen-fassung

- Cr_3Si-Typ, kubisch, Raumgruppe $Pm\bar{3}n$
- $d_{Nb-Nb} = 264.3$ 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)
- • ohne Polyeder (lokal, ruby)
- • mit Ikosaeder (lokal, ruby)
- • beide Polyeder (lokal, ruby)



Nb_3Sn: Kristallstruktur

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

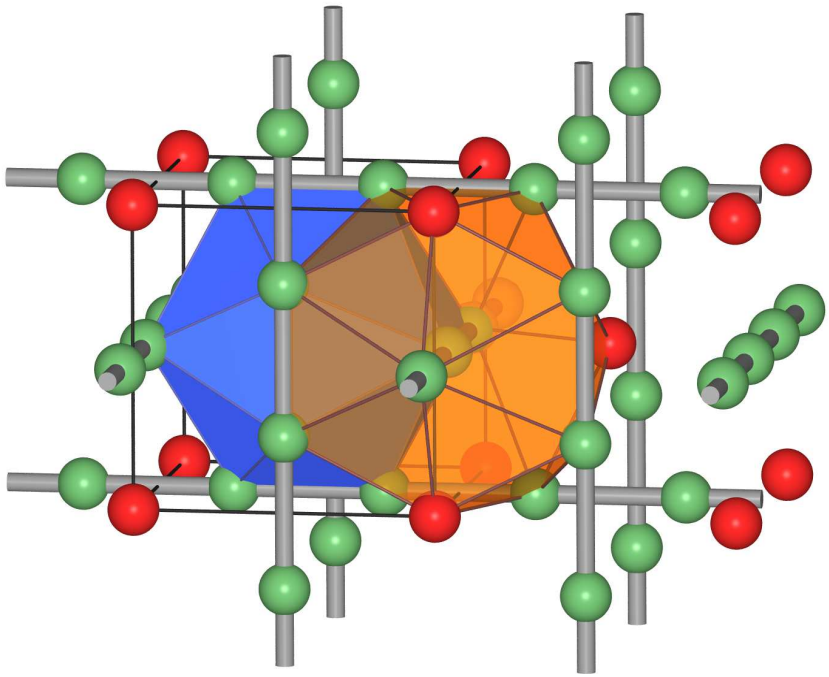
CsSn usw.

Sn_9-Cluster

Clathrate

Zusammen-fassung

- Cr_3Si-Typ, kubisch, Raumgruppe $Pm\bar{3}n$
- $d_{Nb-Nb} = 264.3$ 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)
- • ohne Polyeder (lokal, ruby)
- • mit Ikosaeder (lokal, ruby)
- • beide Polyeder (lokal, ruby)



Nb_3Sn: elektronische Struktur (Zustandsdichten)

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

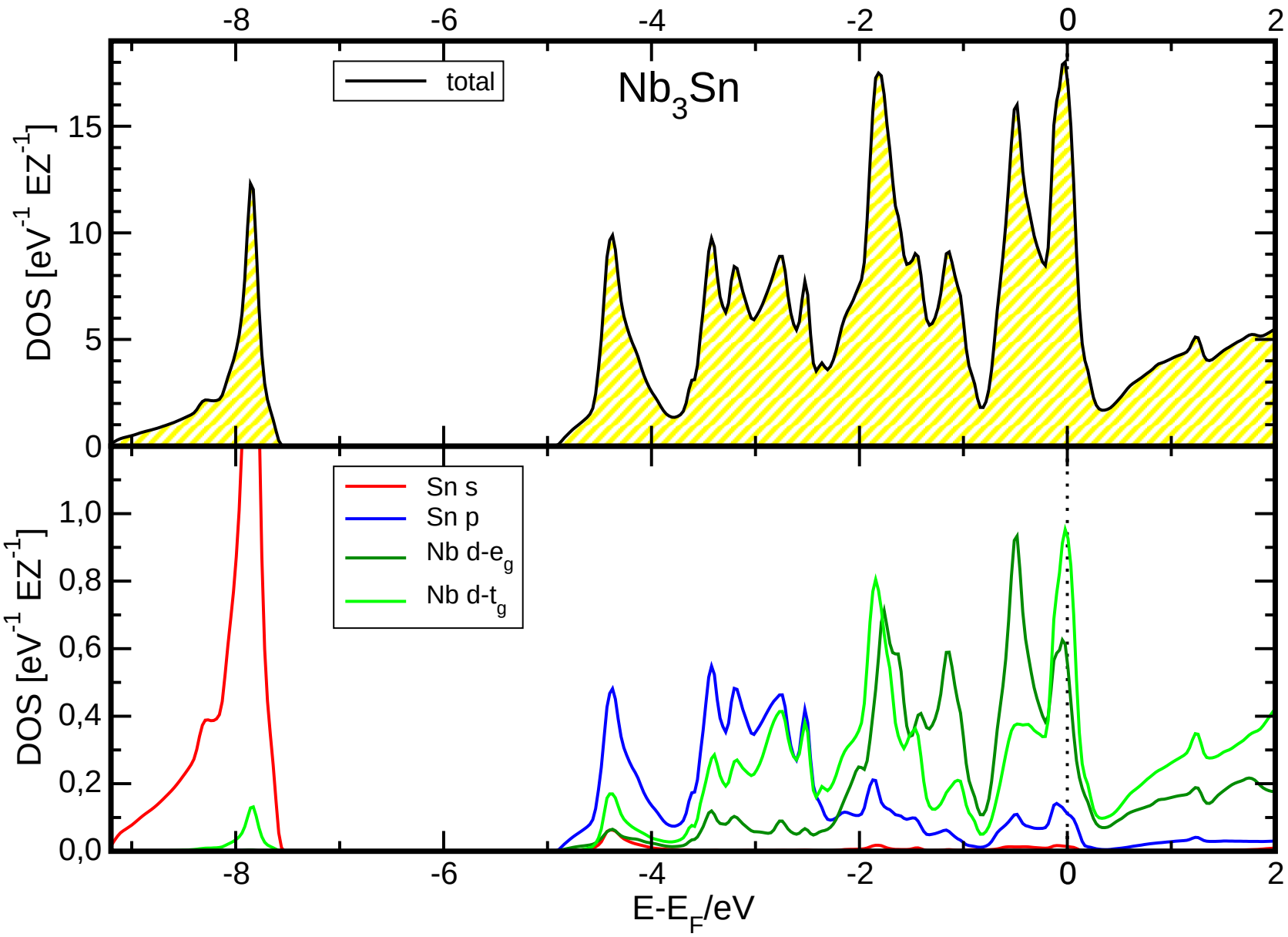
Sn + Cs

CsSn usw.

Sn_9-Cluster

Clathrate

Zusammen-fassung



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

Nb_3Sn: Supraleitende Eigenschaften und Bandstruktur

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

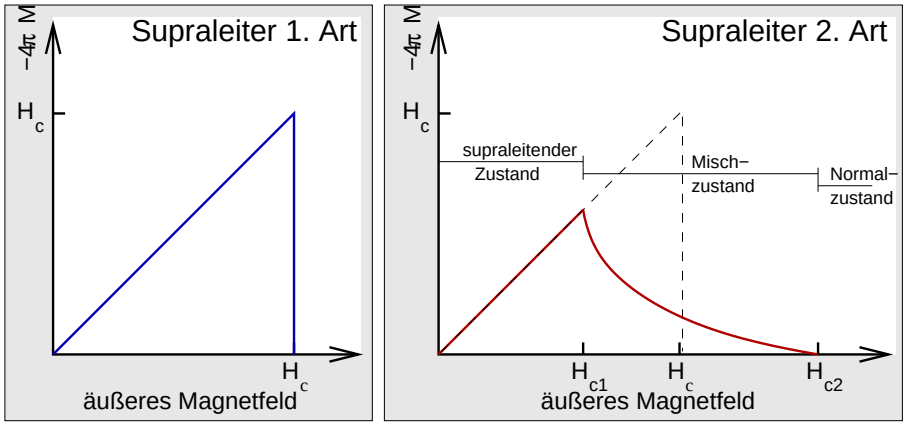
CsSn usw.

Sn_9-Cluster

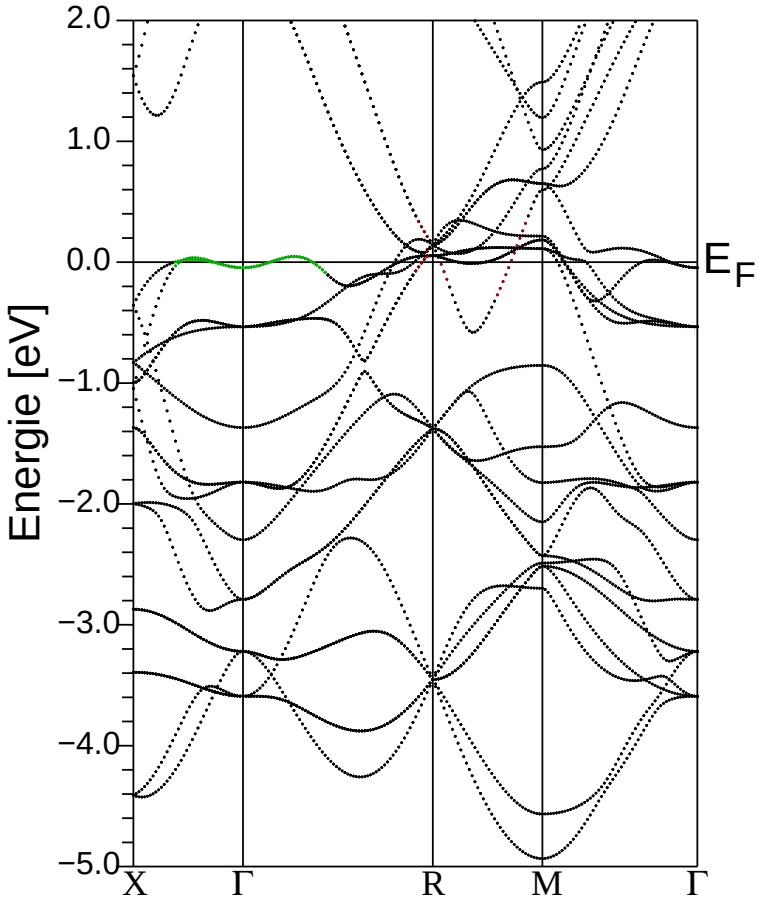
Clathrate

Zusammen-fassung

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



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



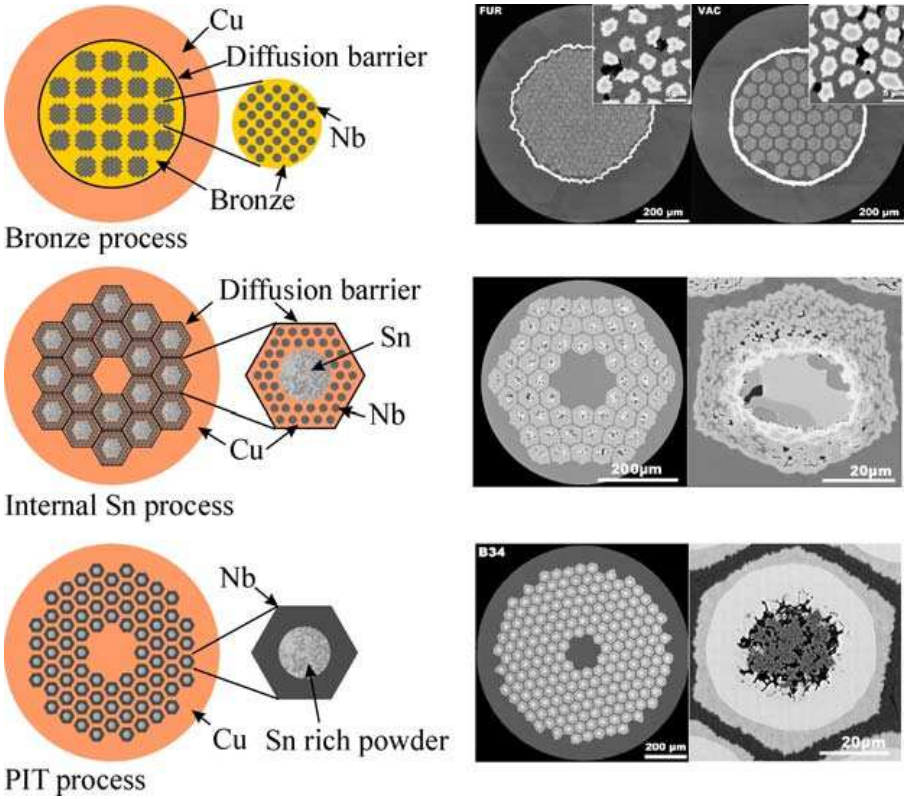
Bandstruktur von Nb_3Sn

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

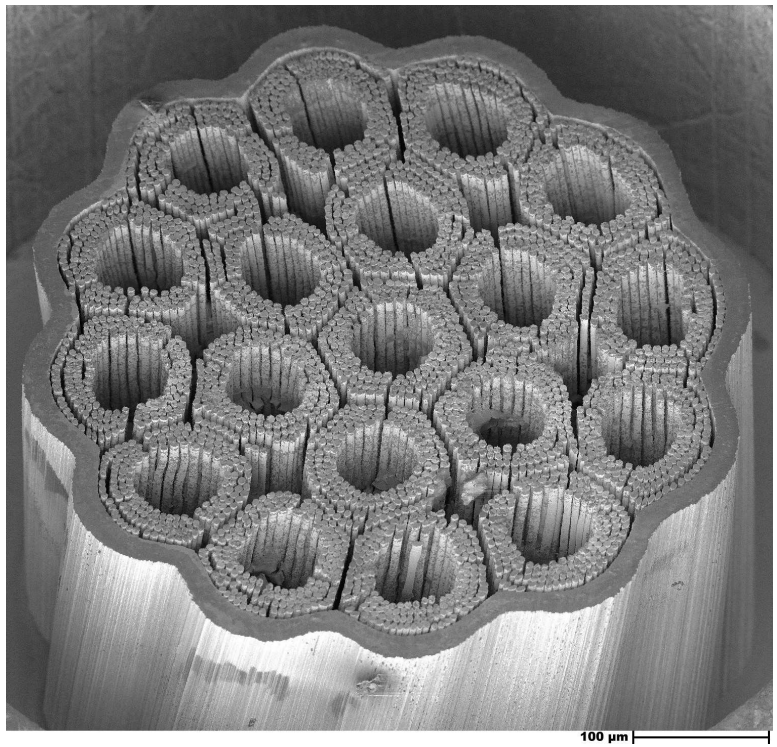
Nb_3Sn: Herstellung und Verwendung

Legierungen: Beispiel Zinn
Einleitung
Sn, elementar
Sn + Cu
Sn + Nb
Sn + Cs
CsSn usw.
Sn_9-Cluster
Clathrate
Zusammen-fassung

- 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 Sn + Cu

4 Sn + Nb

5 Sn + Cs
- CsSn usw.
- Sn_9-Cluster
- Clathrate

6 Zusammenfassung

Sn + Cs

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

CsSn usw.

Sn_9-Cluster

Clathrate

Zusammenfassung

+

Caesium: atomare und physikalische Eigenschaften des Elements

- atomare Eigenschaften
  - Elektronenkonfiguration: $6s^1$ (1 Valenzelektron)
  - $r_{\text{Metall}} = 267$ pm
  - $r_{Cs^+} = 188$ 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

Phasendiagramm des Systems Cs – Sn

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

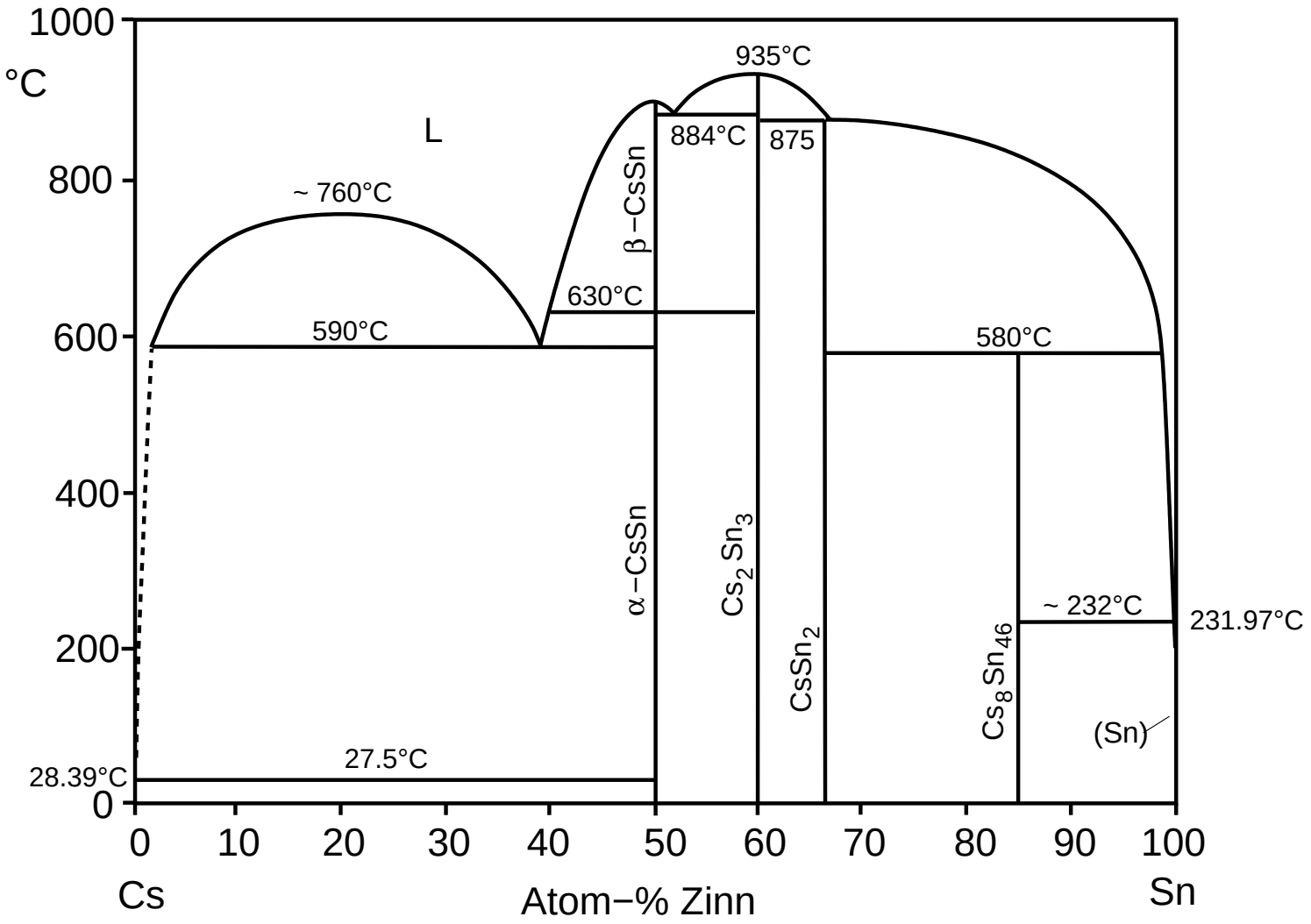
Sn + Cs

CsSn usw.

Sn_9-Cluster

Clathrate

Zusammen-fassung



nach *Massalski*

Zintl-Konzept

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

CsSn usw.

Sn_9-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

Zintl-Konzept

Legierungen: Beispiel Zinn
Einleitung
Sn, elementar
Sn + Cu
Sn + Nb
Sn + Cs
CsSn usw.
Sn_9-Cluster
Clathrate
Zusammenfassung

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)

Zintl-Konzept

Legierungen: Beispiel Zinn
Einleitung
Sn, elementar
Sn + Cu
Sn + Nb
Sn + Cs
CsSn usw.
Sn_9-Cluster
Clathrate
Zusammenfassung

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

Zintl-Konzept

Legierungen: Beispiel Zinn
Einleitung
Sn, elementar
Sn + Cu
Sn + Nb
Sn + Cs
CsSn usw.
Sn_9-Cluster
Clathrate
Zusammenfassung

Eduard Zintl

1898 – 1941

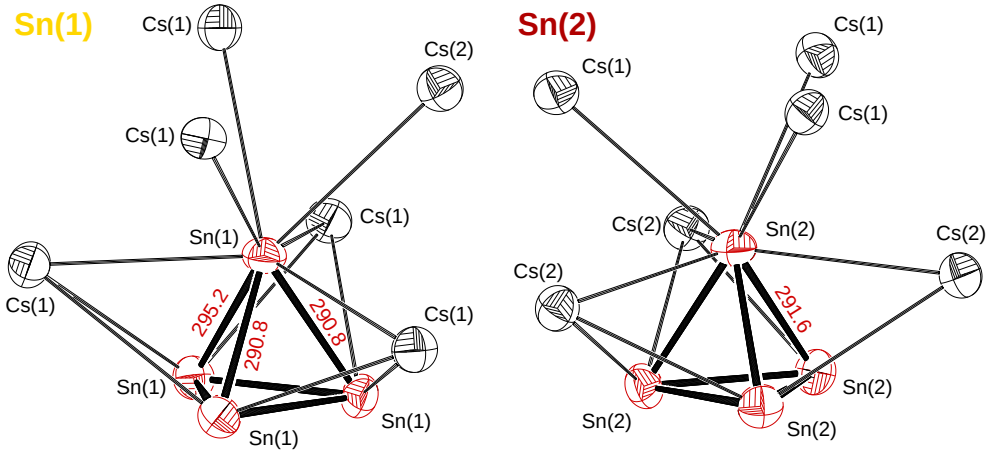
(FR: 1928 – 1933)

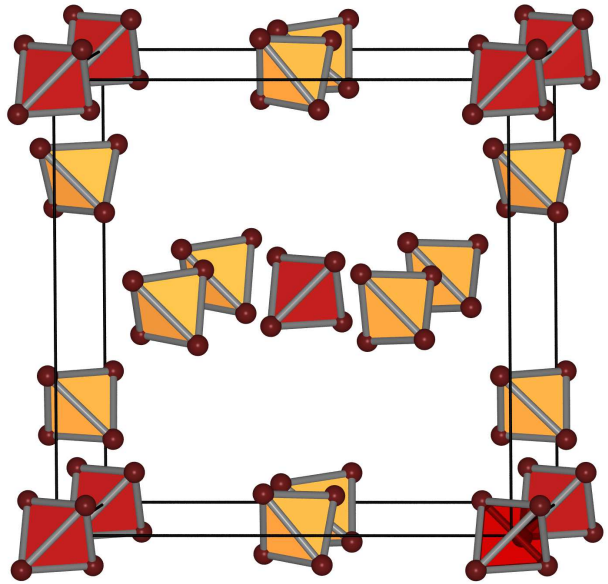
- 'ionische' Zerlegung in *A*-Kationen (A1) und *M*-(Poly)-Anionen (B1/B2)
- kovalente Bindung im *M*-(Poly)-Anion
  - isostrukturell zu isoelektronischen Elementen (Zintl)
  - Bindigkeit folgt der 8-N-Regel (Zintl-Klemm-Busmann)
  - Wade-Regeln für elektronenarme Anionen
- physikalische Eigenschaften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

β-CsSn (VE/M=5)

$$4CsSn \longrightarrow 4Cs^{+} + Sn_4^{4-}$$

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_{Sn-Sn} [pm]		291 - 295





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

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

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

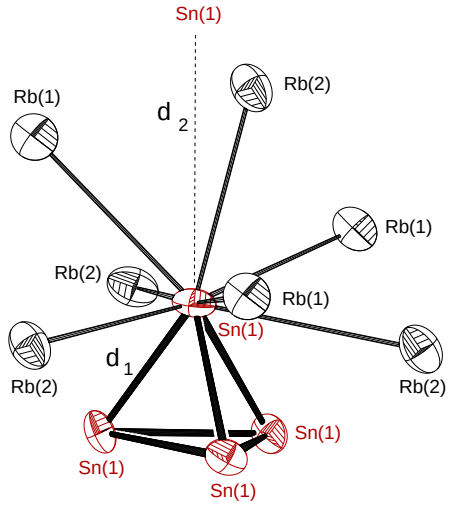
CsSn usw.

Sn_9-Cluster

Clathrate

Zusammen-fassung

$$4\ AM \rightarrow 4\ A^{+} + [M_4]^{4-}$$



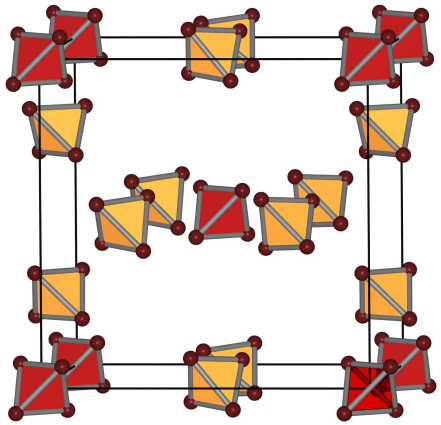
	Si	Ge	Sn	Pb
Na				
K				
Rb				
Cs				

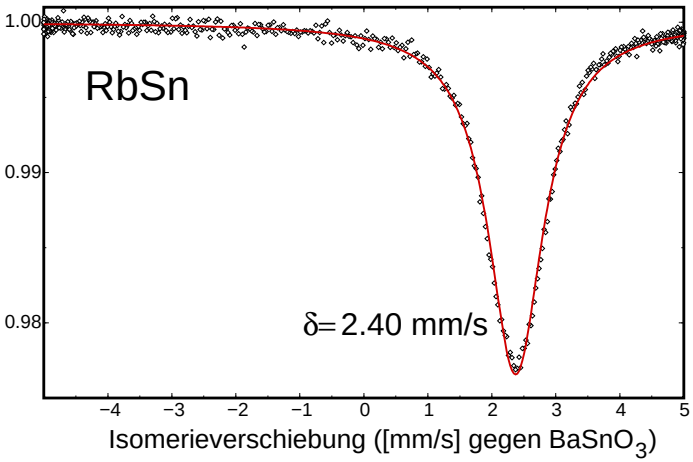
Anionen-packung

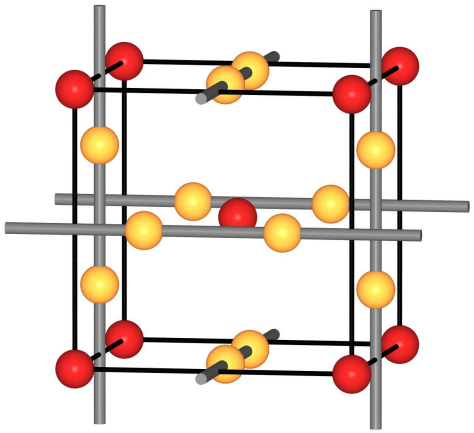
NaSi-Typ f.c.c.

KGe-Typ Cr_3Si

NaPb-Typ b.c.c.



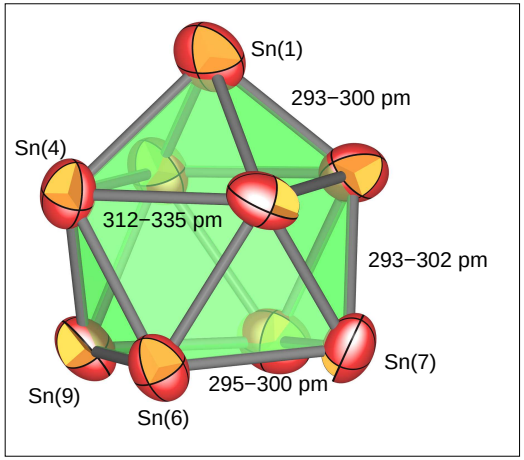




Anionen-Packung im KGe-Typ

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)



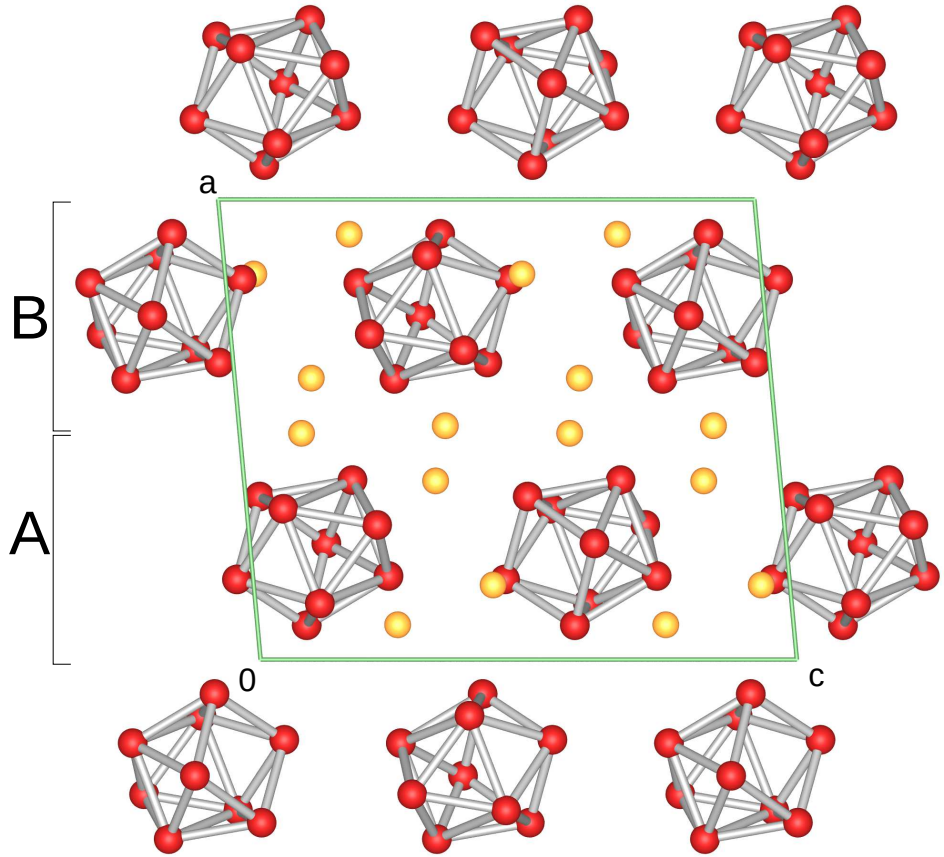
e^--Bilanz für den Cluster:

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

11 e^--Paare = N + 2 (nido)

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

$$K_4Sn_9 \longrightarrow 4K^+ + Sn_9^{4-}$$



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

K_4Sn_9 : Totale und partielle Sn Zustandsdichte

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

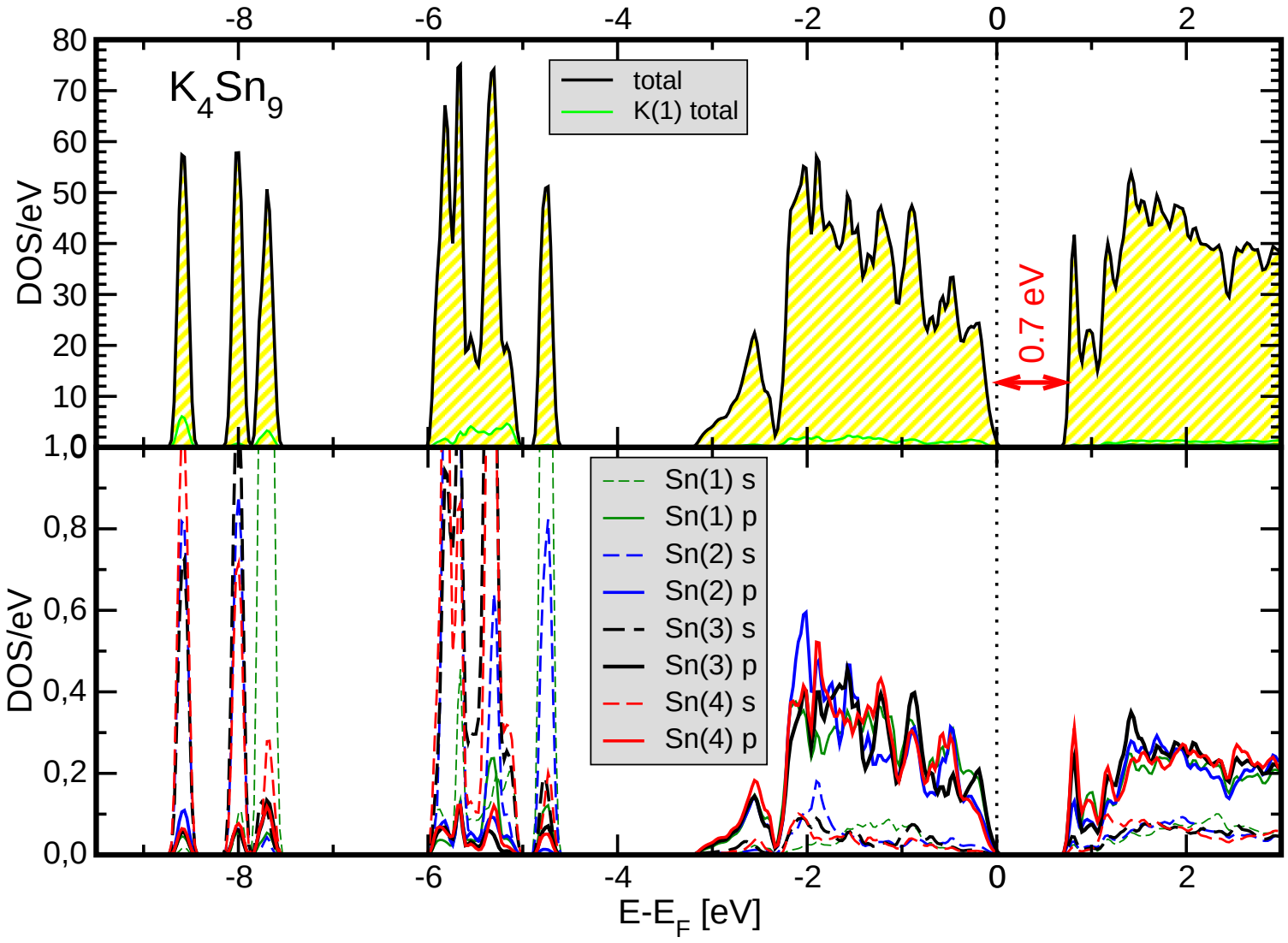
Sn + Cs

CsSn usw.

Sn_9-Cluster

Clathrate

Zusammen-fassung



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

Wade-Cluster M_9

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

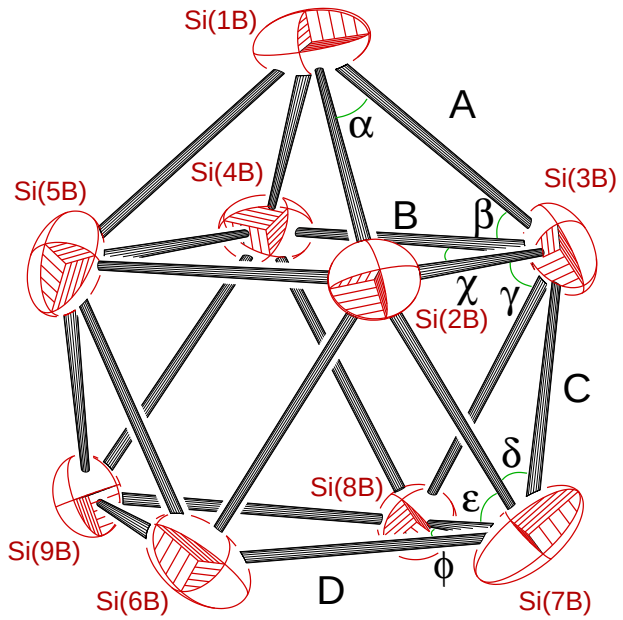
Sn + Cs

CsSn usw.

Sn_9-Cluster

Clathrate

Zusammenfassung



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

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

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

CsSn usw.

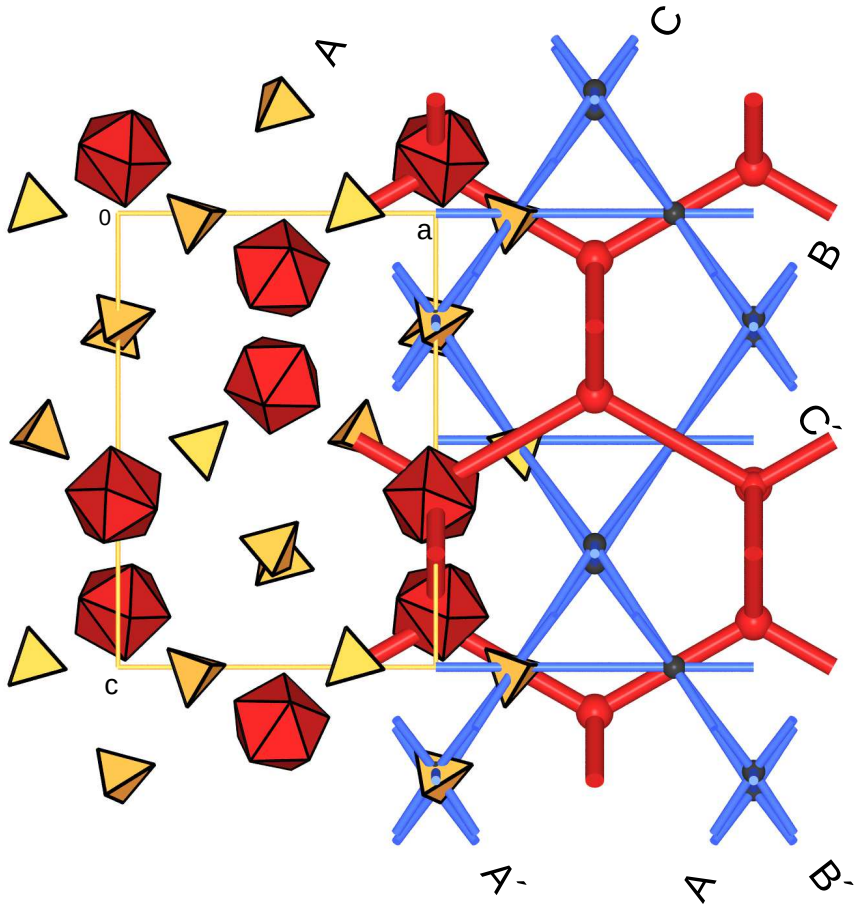
Sn_9-Cluster

Clathrate

Zusammenfassung

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

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

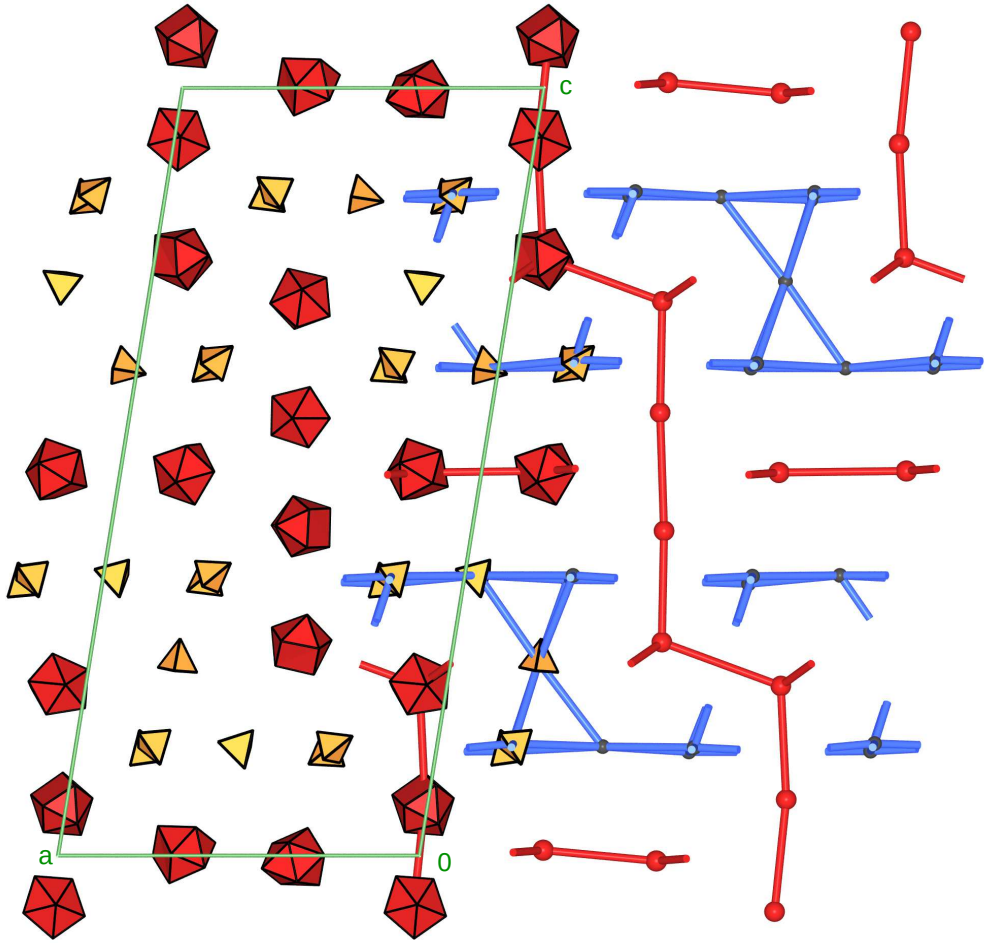


C. Hoch, M. Wendorff, C.R. *J. Alloys Comp.* **361** 206 (2003).

$Cs_{52}Sn_{82}$ (VE/M=4.63)

$$Cs_{52}Sn_{82} \longrightarrow 52\ Cs^+ + \underbrace{7Sn_4^{4-}}_{28-} + \underbrace{6Sn_9^{4-}}_{24-}$$

Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/c$, Nr. 14
Gitter-	a	2730.4
konstanten	b	1556.5
[pm, ^{o}]	c	5905.0
	β	99.193
Z		4
R-Wert	R1	0.138



C. Hoch, M. Wendorff, C.R., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **629**, 206-221 (2003).

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

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

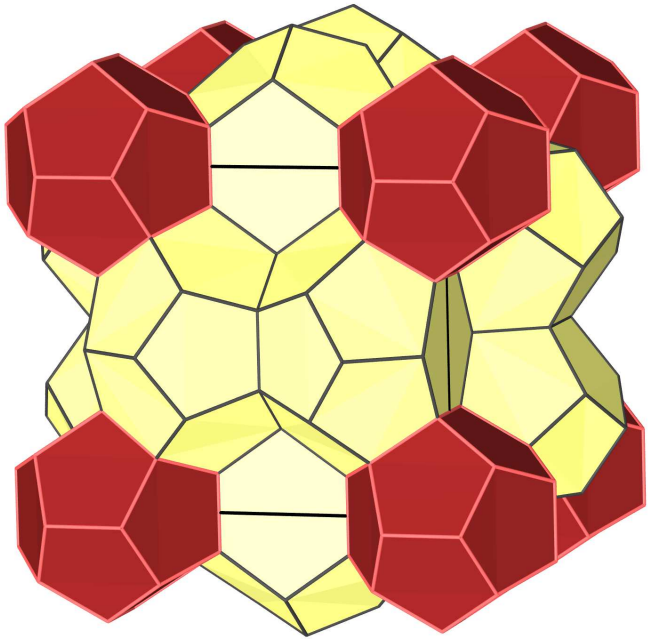
Sn + Cs

CsSn usw.

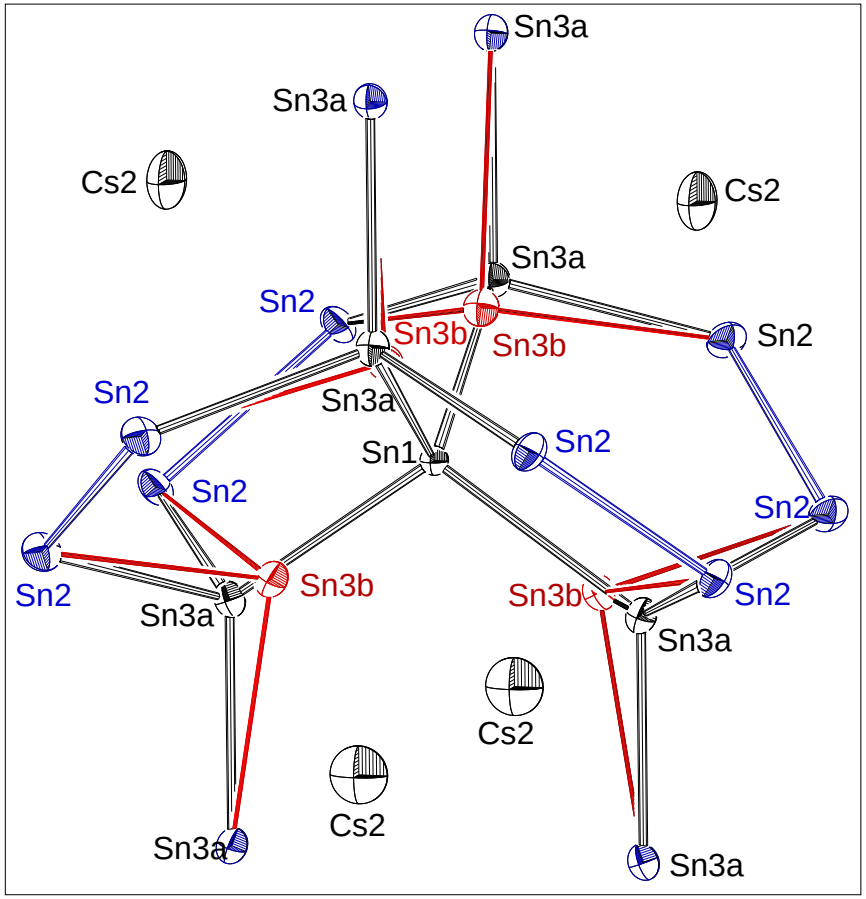
Sn_9-Cluster

Clathrate

Zusammen-fassung



Clathrat-I-Struktur



$$Rb_8Sn_{44}\square_2 \longmapsto 8\ Rb^+ + 36\ Sn^0 + 8\ Sn^-$$

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

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

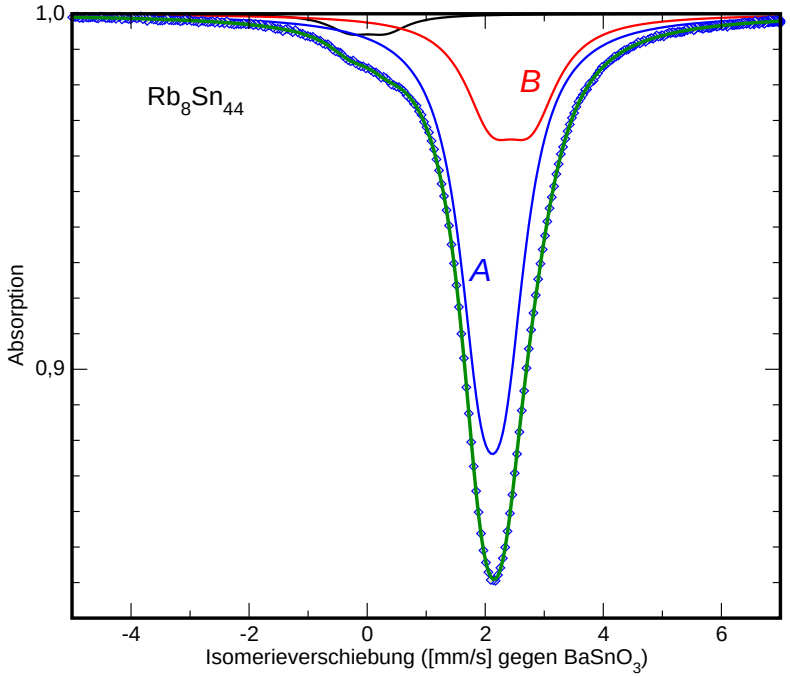
Sn + Cs

CsSn usw.

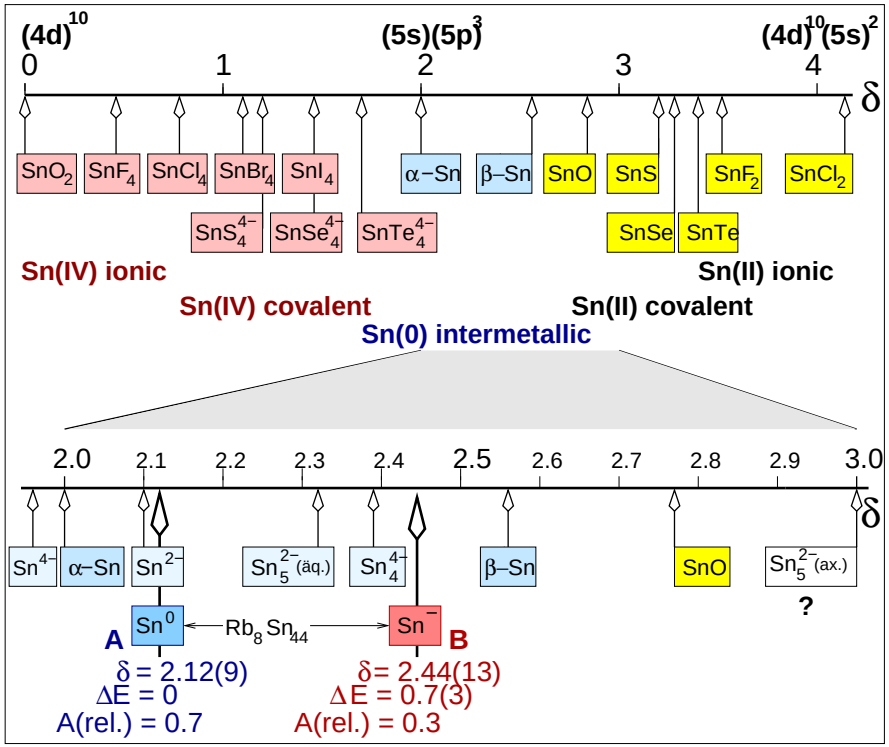
Sn_9-Cluster

Clathrate

Zusammenfassung



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).

Zusammenfassung

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

CsSn usw.

Sn_9-Cluster

Clathrate

Zusammen-fassung

- 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 $\leftrightarrow$ elektronische Struktur $\leftrightarrow$ Eigenschaft
    $\mapsto$ 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: Nb_3Sn (Cr_3Si-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

Zusammenfassung

- 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 $\leftrightarrow$ elektronische Struktur $\leftrightarrow$ Eigenschaft
    $\mapsto$ 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: Nb_3Sn (Cr_3Si-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)

Zusammenfassung

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

CsSn usw.

Sn_9-Cluster

Clathrate

Zusammenfassung

- 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 $\leftrightarrow$ elektronische Struktur $\leftrightarrow$ Eigenschaft
    $\mapsto$ 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: Nb_3Sn (Cr_3Si-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)

Legierungen: Beispiel Zinn

Einleitung

Sn, elementar

Sn + Cu

Sn + Nb

Sn + Cs

CsSn usw.

Sn_9-Cluster

Clathrate

Zusammen-fassung