

# 1. Reine Metalle I

Einteilung, strukturbestimmende Größen, Strukturchemie



Vorlesung INTERMETALLISCHE PHASEN, Sommersemester 2024  
Stefanie Gärtner (UR), Constantin Hoch (LMU), Caroline Röhr (ALU)

Einleitung

Struktur-Beschreibung u.  
-Darstellung

Die drei Basis-  
Strukturtypen

Varianten der  
Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere  
Strukturen

Elemente mit  
kovalenter  
Bindung (B2)

Hoch- $p$ / $T$ -  
Formen

Zusammen-  
fassung

Pingo-Link

- 1 Einleitung
- 2 Strukturbeschreibung und -darstellung
- 3 Die drei Basis-Strukturtypen
- 4 Varianten der Basis-Strukturtypen
  - Stapel-Varianten
  - Verzerrungs-Varianten
- 5 Besondere Strukturen
- 6 Elemente mit kovalenter Bindung (B2)
- 7 Hochdruck- und -temperatur-Formen
- 8 Zusammenfassung

Einleitung

Struktur-Beschreibung u.  
-Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere  
Strukturen

Elemente mit  
kovalenter  
Bindung (B2)

Hoch- $p$ / $T$ -  
Formen

Zusammen-  
fassung

Pingo-Link

1 Einleitung

2 Strukturbeschreibung und -darstellung

3 Die drei Basis-Strukturtypen

4 Varianten der Basis-Strukturtypen

Stapel-Varianten

Verzerrungs-Varianten

5 Besondere Strukturen

6 Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

7 Hochdruck- und -temperatur-Formen

8 Zusammenfassung

Einleitung

Struktur-Beschreibung u.  
-Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

Hoch- $p$ / $T$ -Formen

Zusammenfassung

Pingo-Link

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		

Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

Hoch-*p*/*T*-Formen

Zusammenfassung

Pingo-Link

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

- ▶ geringe Elektronegativitäten  $\mapsto \Sigma EN$  klein,  $\Delta EN$  klein
- ▶ kleine Valenzelektronenzahlen

Einleitung

Struktur-Beschreibung u.  
-Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

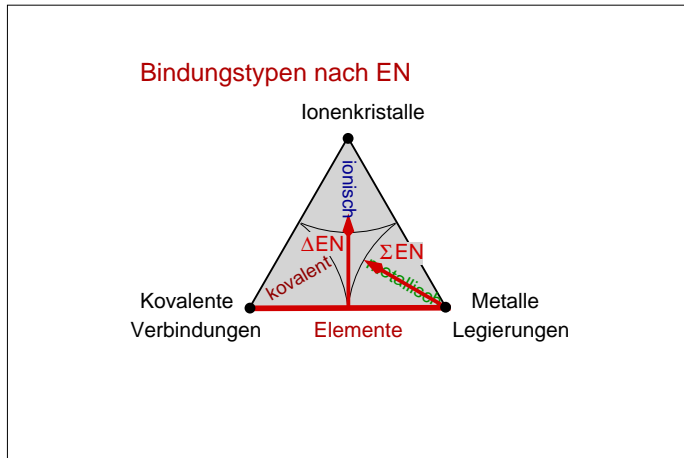
Besondere Strukturen

Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

Hoch- $p/T$ -Formen

Zusammenfassung

Pingo-Link



Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basistypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

Hoch- $p/T$ -Formen

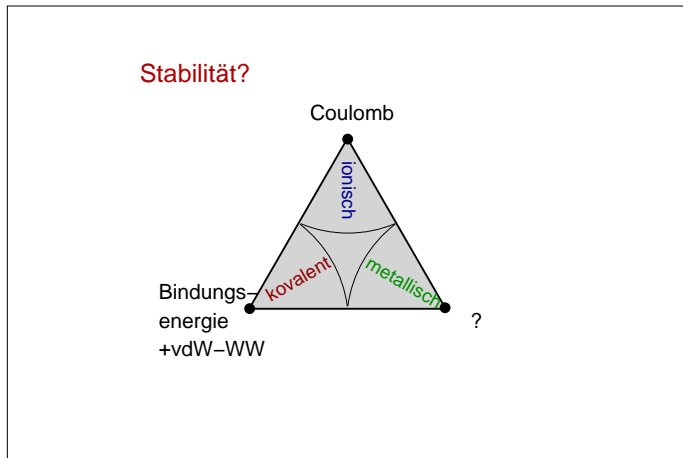
Zusammenfassung

Pingo-Link

<sup>1</sup>: ANTON EDUARD VAN ARKEL (1893-1976); <sup>2</sup>: JAN ARNOLD ALBERT KETELAAR (1908-2001)

# VAN ARKEL<sup>1</sup>-KETELAAR<sup>2</sup>-Dreieck der Bindungstypen

1. Reine  
Metalle I



Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

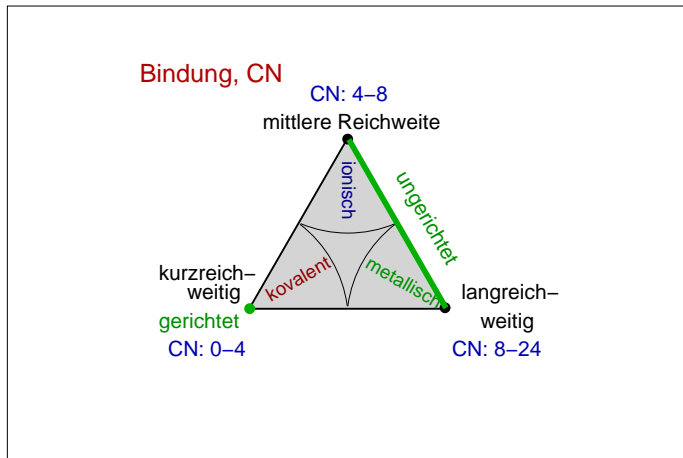
Hoch- $p/T$ -Formen

Zusammenfassung

Pingo-Link

<sup>1</sup>: ANTON EDUARD VAN ARKEL (1893-1976); <sup>2</sup>: JAN ARNOLD ALBERT KETELAAR (1908-2001)

# VAN ARKEL<sup>1</sup>-KETELAAR<sup>2</sup>-Dreieck der Bindungstypen



Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

Hoch-*p*/*T*-Formen

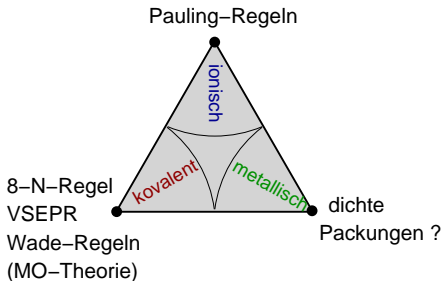
Zusammenfassung

Pingo-Link

<sup>1</sup>: ANTON EDUARD VAN ARKEL (1893-1976); <sup>2</sup>: JAN ARNOLD ALBERT KETELAAR (1908-2001)



## einfache Struktur-Konzepte



Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

Hoch-*p*/*T*-Formen

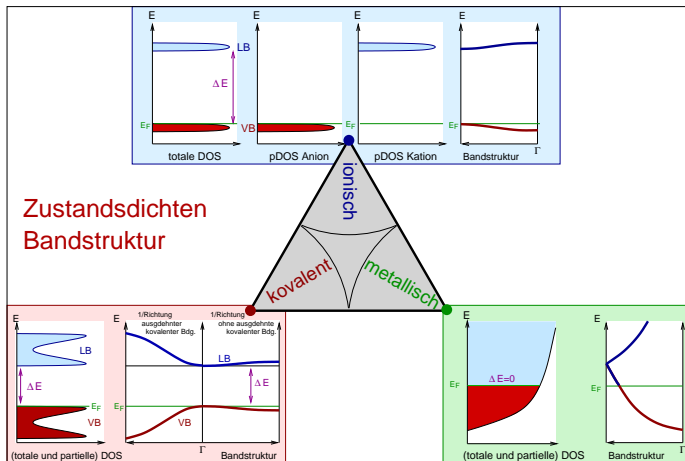
Zusammenfassung

Pingo-Link

<sup>1</sup>: ANTON EDUARD VAN ARKEL (1893-1976); <sup>2</sup>: JAN ARNOLD ALBERT KETELAAR (1908-2001)

# VAN ARKEL<sup>1</sup>-KETELAAR<sup>2</sup>-Dreieck der Bindungstypen

1. Reine  
Metalle I



Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

Hoch- $p$ / $T$ -Formen

Zusammenfassung

Pingo-Link

<sup>1</sup>: ANTON EDUARD VAN ARKEL (1893-1976); <sup>2</sup>: JAN ARNOLD ALBERT KETELAAR (1908-2001)

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

Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

Hoch-*p*/*T*-Formen

Zusammenfassung

Pingo-Link

# PSE

1	2											III	IV	V	
I	II														
Li	Be														
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	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

1. Reine  
Metalle I

Einleitung

Struktur-Beschreibung u.  
-Darstellung

Die drei Basis-  
Strukturtypen

Varianten der  
Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere  
Strukturen

Elemente mit  
kovalenter  
Bindung (B2)

Hoch-*p*/*T*-  
Formen

Zusammen-  
fassung

Pingo-Link

## A1: Alkali- und Erdalkali-Metalle, Lanthanoide

- ▶ elektropositiv ( $\chi \leq 1.5$ )
- ▶ sehr große Metallradien ( $r_{\text{Metall}}$ )

## A2: Übergangsmetalle (ohne Zn, Cd, Hg)

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

## B1: Zn-Gruppe, schwere Triele, Sn und Pb

- ▶ kristallisieren in 'besonderen' Metall-Strukturen, die (noch) nicht mit kovalenten Konzepten erklärt werden können

## B2: Si, Ge, (Sn), schwere Elemente der V. und VI. Hauptgruppe

- ▶ grössere Elektronegativitäten
- ▶ v.e.c.  $\geq 4$
- ▶ Kristallchemie mit der 8 - N-Regel erklärbar (GRIMM-SOMMERFELD-Verbindungen)
- ▶ Übergang zu den Nichtmetallen
- ▶ geringe Bandlücken oder zumindestens  $\text{DOS}_{E_F} = 0$  (Sn, As, Sb, Bi)

Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basistypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

Hoch- $p/T$ -Formen

Zusammenfassung

Pingo-Link

# Strukturbestimmende Grössen

- ▶ Elektronenzahlen  $\mapsto$  v.e.c. (Valenzelektronenkonzentration)
- ▶ Elektronegativitäten  $\mapsto$  Ladungsübertrag =  $f[\Delta(\chi_{M'} - \chi_{M''})]$ <sup>1</sup>
- ▶ Radienverhältnisse<sup>2</sup> (!!  $f$ [Ladungsübertrag])

	A1		A2										B1/B2					
$\chi$	Li	Be																
	1.0	1.5																
	$r_{\text{Metall}}$	156	113															
Valenz	1	2																
	Na	Mg											Al	Si				
	0.9	1.2											1.5	1.8				
$\chi$	0.9	1.2											1.5	1.8				
	$r_{\text{Metall}}$	191	160											143	132			
	Valenz	1	2											3	4			
$\chi$	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se		
	0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.8	1.8	1.9	1.6	1.6	1.8	2.0	2.4		
	$r_{\text{Metall}}$	238	197	164	146	135	128	126	127	125	128	139	141	137	139	140		
Valenz	1	2	3	4	5	6	6	6	6	6	1	2	3	4	5	6		
	EN	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	
	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1		
$r_{\text{Metall}}$	255	215	180	160	147	140	136	134	135	138	145	157	166	155	159	160		
	Valenz	1	2	3	4	5	6	6	6	6	1	2	3	4	5	6		
	$\chi$	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	
$r_{\text{Metall}}$	0.7	0.9	1.1	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9	1.8	1.8	1.9	2.0		
	273	224	188	158	147	141	138	135	136	139	144	157	172	175	170	176		
	Valenz	1	2	3	4	5	6	6	6	6	1	2	3	4	5	6		

Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

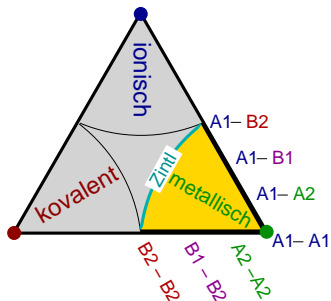
Hoch- $p/T$ -Formen

Zusammenfassung

Pingo-Link

<sup>1</sup>: PAULING; <sup>2</sup>: GSCHEIDNER/WABER für CN = 12

## Legierungen



Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

Hoch- $p/T$ -Formen

Zusammenfassung

Pingo-Link

- 1 Einleitung
- 2 Strukturbeschreibung und -darstellung
- 3 Die drei Basis-Strukturtypen
- 4 Varianten der Basis-Strukturtypen
  - Stapel-Varianten
  - Verzerrungs-Varianten
- 5 Besondere Strukturen
- 6 Elemente mit kovalenter Bindung (B2)
- 7 Hochdruck- und -temperatur-Formen
- 8 Zusammenfassung

Einleitung

Struktur-Beschreibung u.  
-Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

Hoch- $p$ / $T$ -Formen

Zusammenfassung

Pingo-Link



bekannt bei ...

## ▶ kovalenter Bindung

- ▶ bindungskritische Punkte (BCP) der  $e^-$ -Dichte  $\rho$
- ▶ Beschreibung der kovalenten Verbände (z.B. 'Stick-and-Ball'-Darstellung)
- ▶ Bindigkeit ( $CN \leq 4$ , maximal 6) überschaubar
- ▶ Elemente: B2: Si, Ge,  $\alpha$ -Sn, Sb, Bi, Se, Te etc.
- ▶ 'Intermetallisches': ZINTL-Phasen, B2-B2-Phasen, die der 8-N-Regel folgen
- ▶ ggf. erweitert um Cluster-Ansätze, z.B. polare intermetallische Phasen (BaAl<sub>4</sub>, etc.)

## ▶ ionischer Bindung (Salze, nur Verbindungen)

- ① dichteste Packung der Anionen (größere Ionenradien), Kationen in Lücken
- ② Kondensation von Kationenkoordinationspolyedern (KKPs,  $CN=4...8$ ), PAULING-Regeln

## ▶ metallischer Bindung ↓↓

- ▶ keine kovalente/gerichtete Bindung
- ▶ kein (wesentlicher) Ladungsübertrag, vergleichbare Atomgrößen
- ▶ grosse Koordinationszahlen ( $CN = 8 \dots 12 \dots 24$ )

Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basistypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

Hoch- $p/T$ -Formen

Zusammenfassung

Pingo-Link

# Strukturbeschreibung und -darstellung: Metalle und intermetallische Phasen

## ① Stapelung ebener Netze

- ▶ Beispiele: die drei Basisstrukturen der Metalle  $\Rightarrow$
- ▶ SCHLÄFLI-Nomenklatur
- ▶ JAGODZINSKI-Symbolik der Stapelfolgen
- ▶ bei Elementen:
  - dichteste Kugelpackungen ( $3^6$ -Netze)
  - $\alpha$ -U,  $\gamma$ -Pu (s.u.)
- ▶ bei Legierungen:
  - klassische  $AB_2$ -LAVES-Phasen (3.6.3.6.-Netze)
  - $\sigma$ -Phasen, etc.

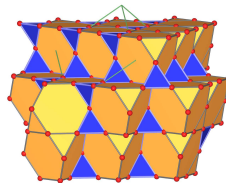
## ② Durchdringung (Interpenetration) von Koordinationspolyedern

- ▶ beste Beschreibung der lokalen Atomumgebung
- ▶ immer möglich, aber besonders bei gleicher Atomsorte unübersichtlich
- ▶ dichteste Packungen: Kuboktaeder, Antikuboktaeder  $\Rightarrow$
- ▶ FK-Phasen: jedes Atom = Zentrum eines FK-Polyeders  
z.B. Durchdringung der Ikosaeder als 'kleinste' Koordinationspolyeder

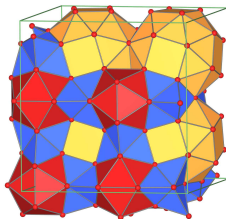
## ③ 'Tiling'-Ansatz

# Strukturbeschreibung und -darstellung: Metalle und intermetallische Phasen (Forts.)

- 1 Stapelung ebener Netze
- 2 Durchdringung von Koordinationspolyedern
- 3 'Tiling'-Ansatz
  - ▶ vollständige Raumparkettierung, Füllung ('Dekoration') der entsprechenden Polyeder
  - ▶ keine gute Beschreibung lokaler Koordinationen/Nachbarschaften
  - ▶ bekannt z.B. von:
    - CsCl: Packung von  $[\text{CsCl}_8]$ -Würfeln (C)
    - Salze: dichteste Anionen-Packungen +  $2N$  T(L) und  $N$  O(L) (mit Kationen füllbar)
    - Perowskit-Struktur:  $[\text{CaO}_{12}]$ -Kuboktaeder (CO) +  $[\text{TiO}_6]$ -Oktaeder (O)
    - Ultramarin- und Zeolith-Strukturen
  - ▶ Beispiele für Legierungen  $\Rightarrow$ 
    - LAVES-Phasen: Tetraeder (T,  $[\text{Cu}_4]$ ) + gekappte Tetraeder (TT,  $[\text{Mg}@\text{Cu}_{12}]$ )
    - $\text{NaZn}_{13}$ : 'Snub-Cube' ( $[\text{NaZn}_{24}]$ ) + Ikosaeder (I,  $[\text{Zn}@\text{Zn}_{12}]$ ) + Tetraederstern (TS,  $[\text{Zn}_4@\text{Zn}_4]$ )
  - ▶ für viele kubische Strukturen  $\mapsto$  TO-'Tiling'  $\Downarrow$ 
    - gekappte Oktaeder =  $\beta$ -Käfig (von Ultramarin) als Raumteiler
    - f.c.c.; b.c.c.;  $\alpha$ -Mn (s.u.);  $\gamma$ -Messing  $\Rightarrow$



Raumteilung in  $\text{MgCu}_2$



Raumteilung im  $\text{NaZn}_{13}$ -Typ

Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

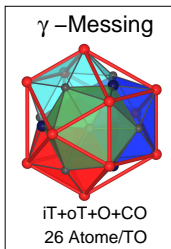
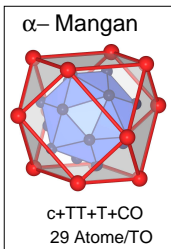
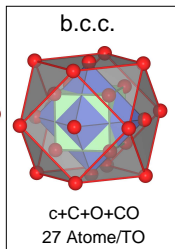
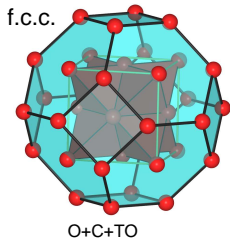
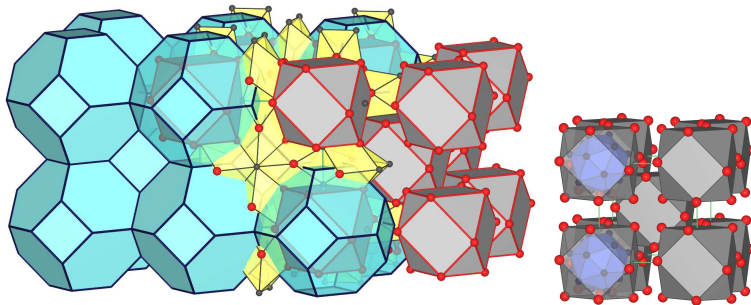
Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

Hoch- $p/T$ -Formen

Zusammenfassung

Pingo-Link

# Strukturbeschreibung und -darstellung: TO-'Tiling'



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

i/oT: inner/outer tetrahedron; O: octahedron; CO: cuboctahedron

Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

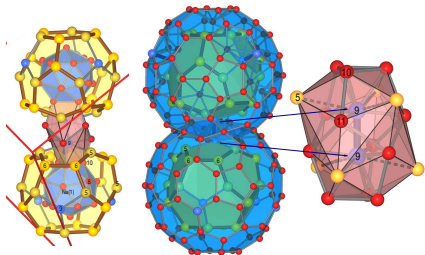
Hoch- $p/T$ -Formen

Zusammenfassung

Pingo-Link

# Strukturbeschreibung und -darstellung: Metalle und intermetallische Phasen (Forts.)

- ① Stapelung ebener Netze
- ② Durchdringung (Interpenetration) von Koordinationspolyedern
- ③ 'Tiling'-Ansatz
- ④ 'Cluster'/'Schalen'-Ansatz
  - ▶ Beschreibung der Umgebung hochsymmetrischer Lagen (auch unbesetzter)
  - ▶ ebenfalls keine gute Beschreibung lokaler Koordinationen/ Nachbarschaften
  - ▶ Quasikristalle und ihre Approximanten (z.B. TSAI-Cluster)
  - ▶ z.B. Teil-Struktur von Zn-haltigem 'NaCd<sub>2</sub>' ↓ <sup>1</sup>:  
 $\text{Na}(1)@FK_{28}^{16}[\text{Cd}(8,10)] @F_{16}^{28}[\text{Na}(5,6)/\text{Zn}(9)] @F_{40}^{76}[\text{Cd}(5,6,7,9,11,12)]$



<sup>1</sup>: I. Junker, C.R., *Z. Kristallogr. Suppl.* **43** (2023).

Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

Hoch-*p*/*T*-Formen

Zusammenfassung

Pingo-Link

- ▶ wann immer möglich  $\mapsto$  Strukturverwandtschaften nutzen
- ▶ z.T. beschreibbar mit kristallographischen Gruppe-Untergruppe-Beziehungen<sup>1,2</sup>
- ▶ auch anschaulich möglich/ausreichend
  - ▶ Verzerrungsvarianten
  - ▶ Stapelvarianten
- ▶ bei mehreren Atomsorten (also u.A. Intermetallische Phasen)
  - ▶ Ordnungs-Varianten (Substitutions-Mischkristalle, B2-B2-Phasen)
  - ▶ Lücken-aufgefüllte Varianten (z.B. ZINTL-Phasen)
  - ▶ 'Substitutions'-Varianten (Baugruppen)
    - $\text{CaCu}_5 \mapsto \text{Th}_2[\text{Zn}_2][\text{Zn}_{15}] = \text{Th}_2\text{Zn}_{17}$
    - $\text{CsCl} \mapsto \text{Na}[\text{ZnZn}_{12}] = \text{NaZn}_{13}$
  - ▶ Bindungs-aufgefüllte Varianten (primär Oxide/Sulfide etc.)

---

<sup>1</sup>: U. Müller: Symmetry relations between crystal structures (IUCr);

<sup>2</sup>: G-UG-Seminar, Dresden (2019).

- 1 Einleitung
- 2 Strukturbeschreibung und -darstellung
- 3 Die drei Basis-Strukturtypen**
- 4 Varianten der Basis-Strukturtypen
  - Stapel-Varianten
  - Verzerrungs-Varianten
- 5 Besondere Strukturen
- 6 Elemente mit kovalenter Bindung (B2)
- 7 Hochdruck- und -temperatur-Formen
- 8 Zusammenfassung

Einleitung

Struktur-Beschreibung u.  
-Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

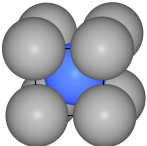
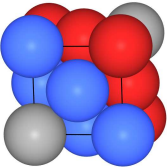
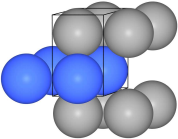
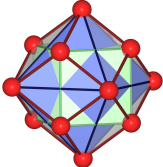
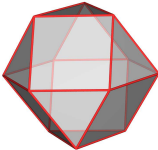
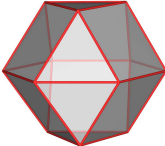
Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

Hoch- $p$ / $T$ -Formen

Zusammenfassung

Pingo-Link

# Die drei Basis-Strukturtypen

	b.c.c.	f.c.c.	h.c.p.
Name	W-Typ, A2	Cu-Typ, A1	Mg-Typ, A3
Raumerfüllung	68.02 %	74.05 %	
Elementarzelle			
Netze	$4^4$	$3^6$	
Stapelung	:::AB:::	:::ABC:::	:::AB:::
Koordinations-Polyeder	 Rhombendodekaeder	 Kuboktaeder	 Antikuboktaeder

Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.  
Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

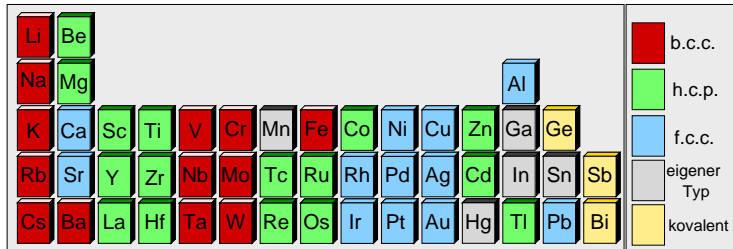
Hoch- $p/T$ -Formen

Zusammenfassung

Pingo-Link



# Elementstrukturen der Metalle im PSE



?? Systematik ??

Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

Hoch-*p*/*T*-Formen

Zusammenfassung

Pingo-Link

- 1 Einleitung
- 2 Strukturbeschreibung und -darstellung
- 3 Die drei Basis-Strukturtypen
- 4 Varianten der Basis-Strukturtypen
  - Stapel-Varianten
  - Verzerrungs-Varianten
- 5 Besondere Strukturen
- 6 Elemente mit kovalenter Bindung (B2)
- 7 Hochdruck- und -temperatur-Formen
- 8 Zusammenfassung

Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

Hoch- $p$ / $T$ -Formen

Zusammenfassung

Pingo-Link

## Varianten der Basistypen: Stapelvarianten (Polytype)

- ▶ andere Stapelfolgen hexagonal dichter Schichten ( $3^6$ )
- ▶ JAGODZINSKI-Nomenklatur:
- ▶  $h/c$  für Umgebung jeder Schicht
- ▶ bei Elementen nicht sehr häufig

Zahl der Schichten	Schichtfolge	JAGODZINSKI-Symbol	Beispiele
2	:AB:	$h$	Mg-Typ
3	:ABC:	$c$	Cu-Typ
4	:ABAC:	$hc$	La, Pr, Nd, Pm
5	:ABABC:	$hhccc$	
6	:ABCACB:	$hcc$	
9	:ABABCBCAC:	$hhc$	Sm

Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basistypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

Hoch- $p/T$ -Formen

Zusammenfassung

Pingo-Link

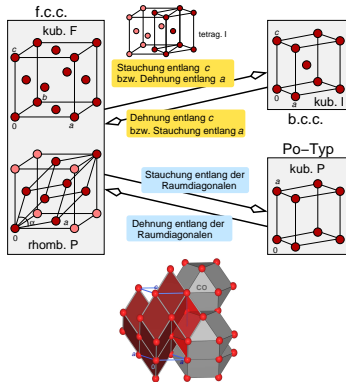
## Varianten der Basistypen: Verzerrungsvarianten

Varianten von h.c.p. ( $c/a$  ideal: 1.63)

- ▶ **Zn und Cd (B1)** h.c.p. mit vergrößertem  $c/a$ -Verhältnis
  - ▶  $c/a = 1.9$
  - ▶  $\rightarrow$  6 nähere Nachbarn in der Schicht
  - ▶  $\rightarrow$  6 weitere Nachbarn zu benachbarten Schichten
  - ▶ z.B. für Zn:  $6 \times 265.9$  pm,  $6 \times 290.6$  pm
  - ▶ dichte Packung von 'Eiern'
- ▶ **Y, Ho, Er, Tm:** h.c.p. mit leicht verkleinertem  $c/a$ -Verhältnis (1.57)

## Varianten von f.c.c.

- ▶ tetragonale Verzerrung:  
verkleinertes  $c/a$ -Verhältnis<sup>1</sup>
  - ▶ f.c.c.  $\leftrightarrow$  b.c.c.  
(Martensit-Umwandlung)
  - ▶ z.B. In:  $4 \times 325$  pm,  $8 \times 338$  pm
- ▶ rhomboedrische Verzerrung:  
gestauchte Raumdiagonale
  - ▶ f.c.c.  $\mapsto$   $\alpha$ -Po ( $cP1$ )
  - ▶ z.B. Hg:  $\alpha = 70.5^\circ$  (statt  $60^\circ$ )



Einleitung

Struktur-Beschreibung u.  
-Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

Hoch- $p/T$ -Formen

Zusammenfassung

Pingo-Link

- 1 Einleitung
- 2 Strukturbeschreibung und -darstellung
- 3 Die drei Basis-Strukturtypen
- 4 Varianten der Basis-Strukturtypen
  - Stapel-Varianten
  - Verzerrungs-Varianten
- 5 **Besondere Strukturen**
- 6 Elemente mit kovalenter Bindung (B2)
- 7 Hochdruck- und -temperatur-Formen
- 8 Zusammenfassung

Einleitung

Struktur-Beschreibung u.  
-Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere  
Strukturen

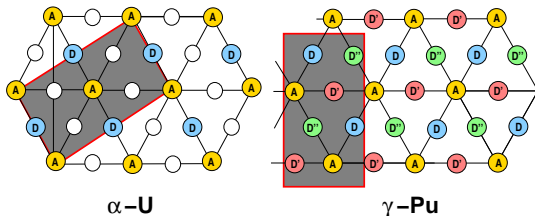
Elemente mit  
kovalenter  
Bindung (B2)

Hoch- $p$ / $T$ -  
Formen

Zusammen-  
fassung

Pingo-Link

- ▶ beide Elemente, besonders Pu, mit vielen Modifikationen
- ▶ Prinzip der Strukturen:
  - ▶ dichteste Kugelpackungen in der Ebene
  - ▶ Stapelung über Kanten der Dreiecksmaschen (nicht Dreiecksmitten)
  - ▶ CN = 10



- ▶ einfachste Beispiele/Strukturtypen:
    - ▶  $\alpha\text{-U}$ : || :AD: ||, RG *Cmcm* (RT-Form)
    - ▶  $\gamma\text{-Pu}$ : || :ADD'D'': || (HT-Form um 500 K)
- Pu mit sehr ungewöhnlicher Allotropie:  
TT/RT-Formen  $\alpha/\beta$  mit ziemlich komplexen monoklinen Strukturen

Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

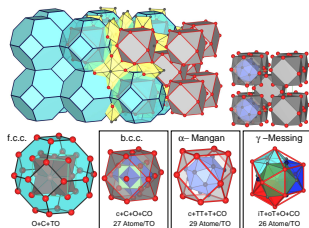
Hoch-*p*/*T*-Formen

Zusammenfassung

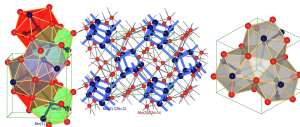
Pingo-Link

# Mangan (A2)

- ▶ 4 kubische, davon 2 komplizierte, Modifikationen als  $f(T)$ , CN 12-16
- ▶  $\alpha$ -Mn: A12, RG  $I\bar{4}3m$ ,  $cI58$  Atome/EZ
- ▶ 4 Lagen:
  - ▶ Mn(1)  $2a$ : 0,0,0; Mn(2)  $8c$ :  $x,x,x$ ;  
Mn(3+4)  $24g$ :  $x,x,z$
  - ▶ TO-Parkettierung:  
 $c$  [Mn(1)] + TT [Mn(3)] + T [Mn(2)]  
+ CO [Mn(4)]  
 $1 + 12 + 4 + 12 = 29$
- <95 K nicht kollineare AFM Ordnung
- ▶  $\beta$ -Mn: A13 (707 – 1087 °C)
  - ▶  $cP20$ , RG  $P4_132$ ,  $a = 631.5$  pm (!)
  - ▶ Mn(1)  $8c$ :  $x,x,x$ , CN=12 (Ikosaeder)
  - ▶ Mn(2)  $12d$ : CN=14
  - ▶ Mn(1) bilden Raumnetz wie Si in  $SrSi_2$
- ▶  $\gamma$ -Mn: f.c.c. (1087 – 1131 °C)
- ▶  $\delta$ -Mn: b.c.c. (1131 – 1245 °C)



Struktur von  $\alpha$ -Mangan



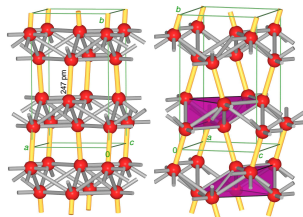
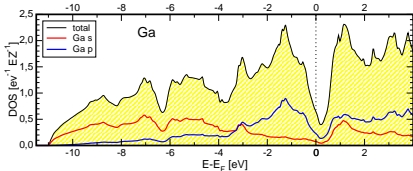
Struktur von  $\beta$ -Mangan

# Gallium (B1)

- ▶  $\alpha$ -Ga,  $T_M = 29.76 \text{ }^\circ\text{C}$  (!!)
- ▶ orthorhombisch,  $oC8$ , RG  $Cmce$ , Ga auf  $8f$ ,  $m..$
- ▶ ungewöhnliche Ga-Koordinationsphäre
  - ▶  $1 \times 247 \text{ pm}$  (d.h.  $\text{Ga}_2$ -Hantel, auch in Schmelze)
  - ▶  $6 \times 270\text{-}280 \text{ pm}$  (in 'Gegenrichtung')
- ▶  $2e2c$ -Bindung + Ga-Cluster (Ikosaeder-Kappen,  $2e3c$ -Bindung ?)



- ▶ Zustandsdichte mit Pseudo-Bandlücke



Kristallstruktur von  $\alpha$ -Ga

Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere  
Strukturen

Elemente mit  
kovalenter  
Bindung (B2)

Hoch- $p/T$ -  
Formen

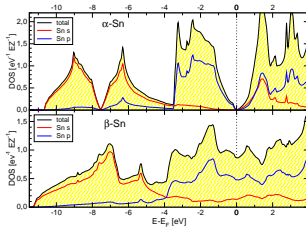
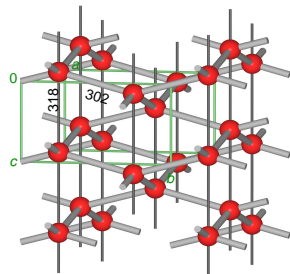
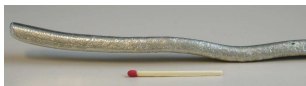
Zusammen-  
fassung

Pingo-Link



# $\beta$ -Zinn (B1)

- ▶  $\beta$ -Sn = weißes/metallisches Sn  $\Rightarrow$
- ▶ RT-Form, stabil  $> 13\text{ }^\circ\text{C}$
- ▶  $tI4$ , RG  $I4_1/amd$
- ▶ Sn 4a:  $0, \frac{3}{4}, \frac{1}{8}; \bar{4}m2$
- ▶ ableitbar von  $\alpha$ /grauem Sn (Diamant-Struktur, gestaucht)
- ▶ Sn-Koordination
  - ▶ gestauchtes Tetraeder:  $4 \times 302\text{ pm}$
  - ▶ 2 weitere Sn über aufgeweiteten Kanten:  $2 \times 318\text{ pm}$
  - ▶ vgl. auch  $\alpha$ -Po: CN = 6 (Oktaeder)
- ▶ im Unterschied zu  $\alpha$ -Sn: hohe  $\text{DOS}(E_F)$   
 $\mapsto$  metallisch  $\Rightarrow$



Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere  
Strukturen

Elemente mit  
kovalenter  
Bindung (B2)

Hoch- $p/T$ -  
Formen

Zusammen-  
fassung

Pingo-Link

- 1 Einleitung
- 2 Strukturbeschreibung und -darstellung
- 3 Die drei Basis-Strukturtypen
- 4 Varianten der Basis-Strukturtypen
  - Stapel-Varianten
  - Verzerrungs-Varianten
- 5 Besondere Strukturen
- 6 Elemente mit kovalenter Bindung (B2)
- 7 Hochdruck- und -temperatur-Formen
- 8 Zusammenfassung

Einleitung

Struktur-Beschreibung u.  
-Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere  
Strukturen

Elemente mit  
kovalenter  
Bindung (B2)

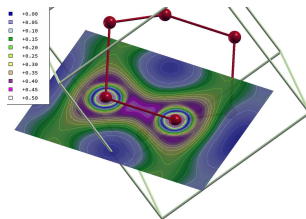
Hoch- $p$ / $T$ -  
Formen

Zusammen-  
fassung

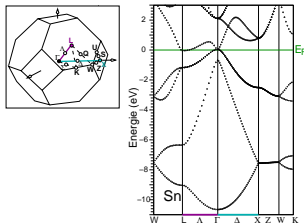
Pingo-Link

# B2-Elemente

- ▶ einfache kovalente Bindungskonzepte
  - ▶ 'Bindigkeit' folgt der 8-*N*-Regel (*N*=HG-Nummer)
  - ▶ lokale Umgebung folgt dem VSEPR-Konzept
- ▶ elektronische Strukturen
  - ▶  $\rho$  mit deutlichen bindungskritischen Punkten  $\Rightarrow$
  - ▶  $DOS(E_F) = 0$ , häufig mit Bandlücken  $\mapsto$  Halbleiter
  - ▶ Bandstrukturen mit LCAO-Ansatz erklärbar  $\Rightarrow$
  - ▶ Bandsteigungen VB/LB  $\mapsto$  Beweglichkeiten der Ladungsträger
- ▶ weitere Eigenschaften
  - ▶ spröde
  - ▶ hohe Schmelz- und Siedepunkte



$\rho [e^- \text{ \AA}^{-3}]$  in elementarem Ge



Bandstruktur von  $\alpha$ -Sn

## 1. Reine Metalle I

Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

Hoch-*p*/*T*-Formen

Zusammenfassung

Pingo-Link

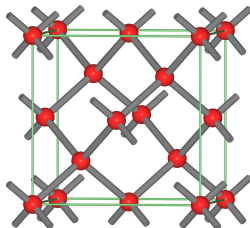
# $N = 4$ : Si, Ge und $\alpha$ -Sn

- ▶  $8 - N = 4$ -bindig; tetraedrisch
- ▶  $\Rightarrow$  Diamant-Struktur (nur kubisch!)
- ▶ RG  $Fd\bar{3}m$ ,  $cF8$
- ▶ Atome auf  $8a$ :  $\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$  (2. Aufst.)
- ▶ wichtigste Halbleitermaterialien
- ▶ leider indirekte Bandlücken

Substanz (Modifikation)	Typ der BL	$E_g$ [eV] bei 0 K
C (Diamant)	i	5.4
Si	i	1.17
Ge	i	0.744
Sn ( $\alpha$ )	d	0.08
As, Sb, Bi		0
GaP	i	2.26
GaAs	d	1.42
InAs	d	0.36
InSb	d	0.17
CdS	d	2.582
CdSe	d	1.840
CuInSe <sub>2</sub> (CIS)	d	1.02



Germanium-Einkristall



Diamant-Struktur (1. Aufst.)

## 1. Reine Metalle I

Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere  
Strukturen

Elemente mit  
kovalenter  
Bindung (B2)

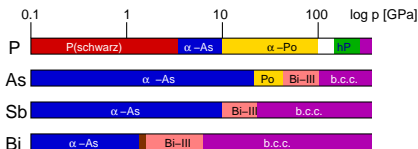
Hoch- $p/T$ -  
Formen

Zusammen-  
fassung

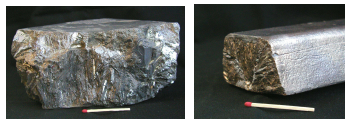
Pingo-Link

# $N = 5$ : As, Sb und $\alpha$ -Bi

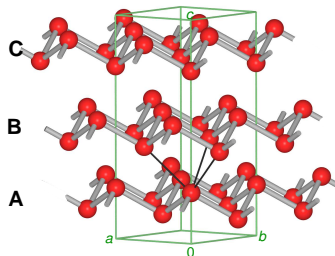
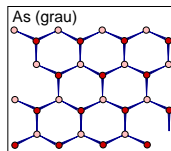
- ▶  $8 - N = 3$ -bindig
- ▶  $\psi$ -tetraedrische Koordination
- ▶ alle isotyp, A7-Typ
- ▶ rhomboedrisch:  $||:ABC:||$ -Stapelung gewellter Sechseckschichten
- ▶ CN = 3 (+ 3), z.B. As:  $3 \times 252$  pm (intra) +  $3 \times 312$  pm (inter)
- ▶ Hochdruck-Allotrope
  - ▶ Druckhomologen-Regel, Druck-Abstands-Paradoxon
  - ▶ Übergang: kovalent - Oktetaufweitung (Po) - Metallstrukturen
  - ▶ Bi-III



Hochdruckformen der Pentele



Antimon (links) und Bismut (rechts)



Struktur von grauem As

- 1 Einleitung
- 2 Strukturbeschreibung und -darstellung
- 3 Die drei Basis-Strukturtypen
- 4 Varianten der Basis-Strukturtypen
  - Stapel-Varianten
  - Verzerrungs-Varianten
- 5 Besondere Strukturen
- 6 Elemente mit kovalenter Bindung (B2)
- 7 Hochdruck- und -temperatur-Formen
- 8 Zusammenfassung

Einleitung

Struktur-Beschreibung u.  
-Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere  
Strukturen

Elemente mit  
kovalenter  
Bindung (B2)

Hoch- $p$ / $T$ -  
Formen

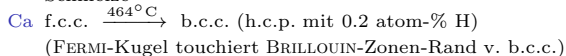
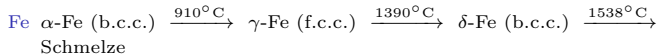
Zusammen-  
fassung

Pingo-Link

# Hochdruck- und Hochtemperatur-Formen von A/B1-Metallen

- ▶ Polymorphie extrem häufig, da geringe Unterschiede in Gitterenergien

- ▶ *T*-Abhängigkeit, einige Beispiele:



Sn (s.o.)

Mn (s.o.)

- ▶ *p*-Abhängigkeit, einige Beispiele

A1 besonders die Alkali- und Erdalkalimetalle bilden zahlreiche sehr interessante Hochdruckformen (modulierte Strukturen, 'Elektride' etc.)

Rb *s. hier für Rubidium* (mit VRML-Bildern)

div. guter Übersichtsartikel: *Chem. Soc. Rev.* **35**, 943–963 (2006).

- ▶ *pT*-Diagramme nur selten vollständig bekannt

Na *pT*-Diagramm von Na, *Nature Communication* (2022)

Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

Hoch-*p*/*T*-Formen

Zusammenfassung

Pingo-Link

- 1 Einleitung
- 2 Strukturbeschreibung und -darstellung
- 3 Die drei Basis-Strukturtypen
- 4 Varianten der Basis-Strukturtypen
  - Stapel-Varianten
  - Verzerrungs-Varianten
- 5 Besondere Strukturen
- 6 Elemente mit kovalenter Bindung (B2)
- 7 Hochdruck- und -temperatur-Formen
- 8 Zusammenfassung

Einleitung

Struktur-Beschreibung u.  
-Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere  
Strukturen

Elemente mit  
kovalenter  
Bindung (B2)

Hoch- $p$ / $T$ -  
Formen

Zusammen-  
fassung

Pingo-Link



- ▶ Einteilung der metallischen Elemente
- ▶ strukturbestimmende Größen
- ▶ Strukturbeschreibung wegen hoher CN schwierig  $\mapsto$  alternative Beschreibungen
- ▶ Kristallchemie

A1/A2 bis auf wenige Ausnahmen (Mn) einfach

B1 leichte Abweichungen/Verzerrungen (Zn, Hg) bis Sonderstrukturen (Ga)

B2 kovalente Konzepte greifen, Halbleiter/Pseudobandlücken

- ▶ Polymorphie  $f(p, T)$  häufig

?? Wann welche Struktur und warum ??

$\mapsto$  Reine Metalle II:

- ▶ chemische Bindung, Gitterenergien
- ▶ elektrische und thermodynamische Eigenschaften
- ▶ magnetische Eigenschaften/Strukturen
- ▶ mechanische Eigenschaften, Einfluss des Gefüges

Einleitung

Struktur-Beschreibung u. -Darstellung

Die drei Basis-Strukturtypen

Varianten der Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere Strukturen

Elemente mit kovalenter Bindung (B2)

Hoch- $p/T$ -Formen

Zusammenfassung

Pingo-Link



<https://pingo.coactum.de/events/802805/>

Einleitung

Struktur-Beschreibung u.  
-Darstellung

Die drei Basis-  
Strukturtypen

Varianten der  
Basistypen

Stapel-V.

Verzerrungs-V.

Besondere  
Strukturen

Elemente mit  
kovalenter  
Bindung (B2)

Hoch- $p$ / $T$ -  
Formen

Zusammen-  
fassung

Pingo-Link