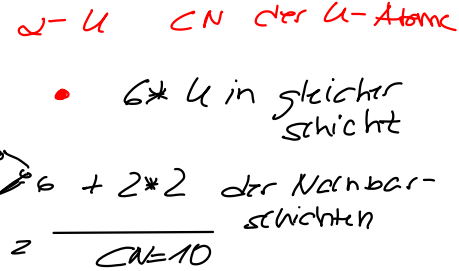
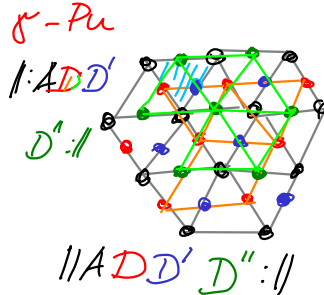
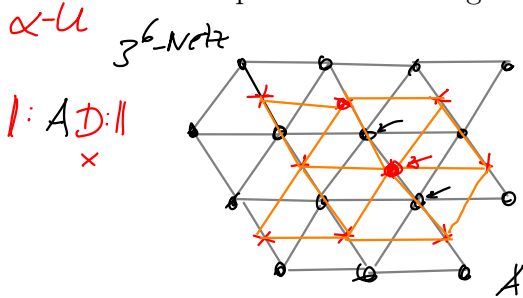


- ❶ Die **Stapelung über Kanten** ist das Prinzip der Atompackungen in den Strukturen von  $\gamma$ -Plutonium und  $\alpha$ -Uran. Skizzieren Sie das Prinzip dieser Packungen. Welche Koordinationszahlen und -geometrien haben die Atome in den beiden Strukturen? Überprüfen Sie Ihr Ergebnis für  $\alpha$ -Uran ( $Cmcm$ ) mit den Daten aus der ICSD/COD.



- ❷ Die intermetallischen '3:1'-Phasen  $Cu_3Au$  und  $Fe_3Al$  sind Überstrukturvarianten einfacher Metall-Packungen.

• Ordnungsvarianten: "Koblenz"

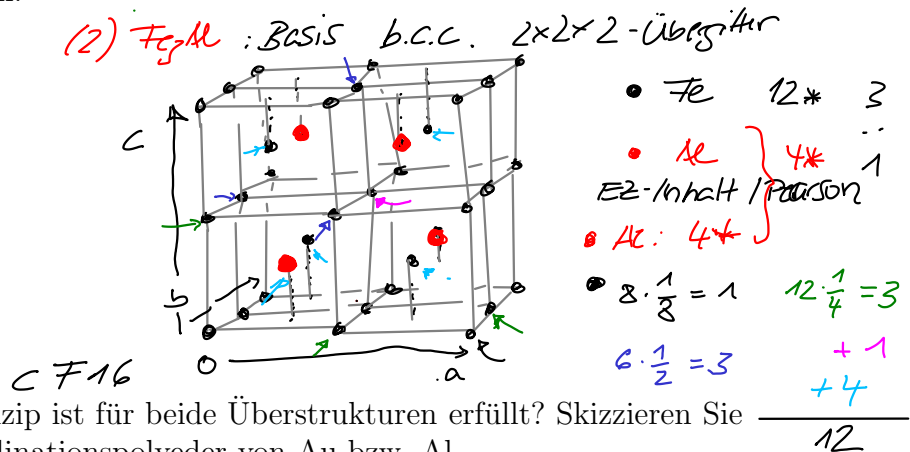
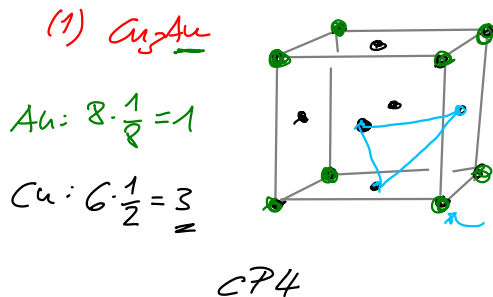
- (a) Sind die Kriterien für die Ausbildung einer solchen Art von Legierung erfüllt?

- v.z. Zahl gleich  
-  $\Delta r \sim 15\%$   
( $\Delta EN$  klein)  
- isotype Elementstrukturen

(1)  $Cu_3Au$ : v.c. gleich v;  $\Delta r \approx 15\%$ ; beide isotyp ✓

(2)  $Fe_3Al$ : v.c. gleich v.c. = 3 bei Al  $\Rightarrow$  immer  $M^{3+}$   
v.c. = 3 bei Fe?  $\Rightarrow$  üblich  $Fe^{2+}$  ( $d^5$ )  
 $\Delta r \approx 15\%$ ; beide isotyp? Al: f.c.c.  
Fe: b.c.c.; HT-Form f.c.c.

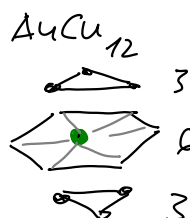
- (b) Skizzieren Sie die Elementarzellen der beiden Strukturen und geben Sie das PEARSON-Symbol dazu an.



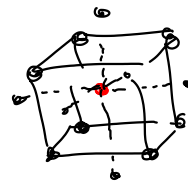
- (c) Welches gemeinsame Prinzip ist für beide Überstrukturen erfüllt? Skizzieren Sie die entsprechenden Koordinationspolyeder von Au bzw. Al.

Minoritätsk. möglichst von anderer Atomsorte koordiniert

•  $Cu_3Au$  Kubokteder



•  $Fe_3Al$



Al  $Fe_8$ -Würfel CN=8 } 8+6  
+  $Fe_4$ -Oktaeder CN=6

3 Das Metall **Calcium** kann je nach Temperatur und Druck in allen drei Basis-Strukturen der Metalle kristallisieren.

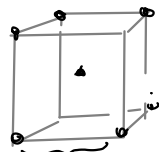
(a) Zeichnen Sie die drei Strukturen und berechnen Sie die Volumina der Elementarzellen und die Dichte ( $M_{Ca}=40.08 \text{ g/mol}$ ).

i. b.c.c./W-Typ ( $Im\bar{3}m$ ,  $a=448.0 \text{ pm}$ )

ii. f.c.c./Cu-Typ ( $Fm\bar{3}m$ ,  $a=561.2 \text{ pm}$ )

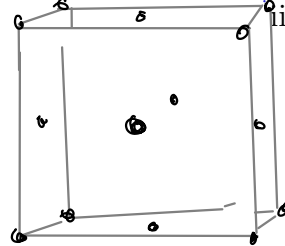
iii. h.c.p./Mg-Typ ( $P6_3/mmc$ ,  $a=400$ ,  $c=660 \text{ pm}$ )

i.



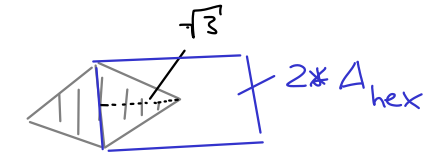
$a = 448 \text{ pm}$   
 $z = 2$   
 $V_{EZ} = a^3 = 89 \text{ Å}^3$   
 $S = 1.48 \text{ g/cm}^3$

ii.



$z = 4$   
 $V_{Atom} = 44.18 \text{ Å}^3$   
 $S = 1.51 \text{ g/cm}^3$

iii.



$z = 2$   
 $V_{Atom} = 45.7 \text{ Å}^3$   
 $S = 1.45 \text{ g/cm}^3$

(b) Welche Konsequenzen ergeben sich aus den Werten aus (a) für die Phasenbeziehungen zwischen den allotropen Formen von Calcium?

b.c.c. HT-Form (kleinere Dichte)

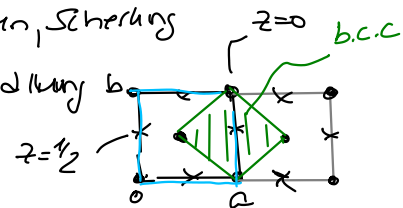
f.c.c. ZT-Form

h.c.p. nur stabil mit minimalen H-Gehalten ( $\sim 0.3\%$ )

(c) Welche 'Mechanismen' (Verzerrungen, Verschiebungen o.ä.) ergeben sich für die Phasenumwandlungen zwischen den drei Calcium-Modifikationen?

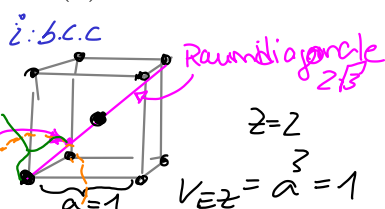
f.c.c. (i.)  $\leftrightarrow$  h.c.p. (iii) Verschiebung v. Schichten, Scherung

f.c.c. (i.)  $\leftrightarrow$  b.c.c. (ii)  $\Rightarrow$  Martensit-Umwandlung  
 $\gamma\text{-Fe}$   $\alpha\text{-Fe}$

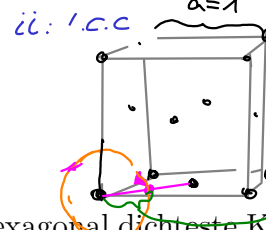


(d) Berechnen Sie die Raumerfüllung der ersten beiden Strukturen aus Aufgabe (a).

$V_{Kugel} = \frac{4}{3} \pi r^3$

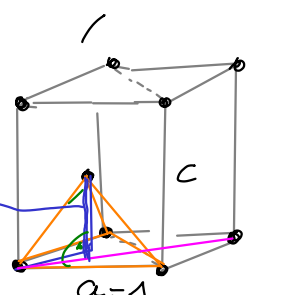


$\frac{z V_{Kugel}}{V_{EZ}} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{\sqrt{3}}{8} \pi = 0.68$   
 $\Rightarrow 68\%$



$\frac{\sqrt{2}}{6} \pi = 0.7405$   
 $\Rightarrow 74\%$

(e) Berechnen Sie das ideale c:a-Verhältnis für die hexagonal dichteste Kugelpackung [h.c.p. (a) iii.]. Passt der Wert zu den Angaben aus (a) für diese Ca-Modifikation?



$c = 2 \times \text{Tetraeder höhe}$

$\frac{c}{a} = \frac{2 \cdot \sqrt{6}}{3} = 1.633$

$\Rightarrow$  ideales Tetraeder