

Seminar zur Vorlesung

Anorganische Chemie III

Wintersemester 2017/18

Christoph Wölper

Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen

Wiederholung

Was bisher geschah

Metallbindung

- Elektronengasmodell
- Bändermodell

Intermetallische Phasen

- Phasendiagramme
 - ⇒ Soliduskurve
 - ⇒ Liquiduskurve
 - ⇒ Eutektikum
 - ⇒ Peritektikum
- Mischphasen
 - ⇒ Teilbesetzungen
 - ⇒ Überstrukturen (Symmetrieänderung)

Mischphasen - Nachtrag

Bedingungen zur Mischkristallbildung

- identischer Strukturtyp
- Atomradien sehr ähnlich (Differenz $< 15\%$)
- ähnliche Elektronegativität

Intermetallische Phasen

Laves-Phasen

durch Packungsdichte dominiert

- Raumerfüllung 0,71 also etwas kleiner als bei dichtester Packung
- optimaler Radienquotient 1,225
- Verhältnis von 1:2 von großen zu kleinen Atomen
- in Relation zu den beiden Elementen hohe Dichte

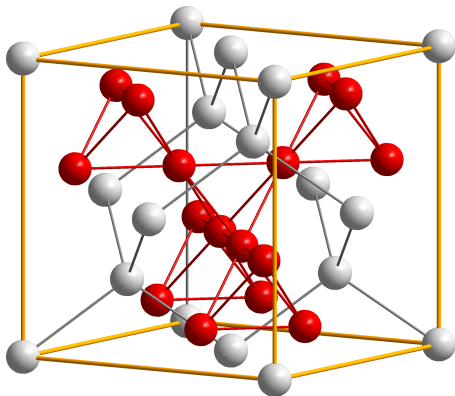
drei Strukturtypen

- MgCu_2
- MgZn_2
- MgNi_2

Intermetallische Phasen

Intermetallische Phasen > Laves-Phasen

MgCu₂-Struktur



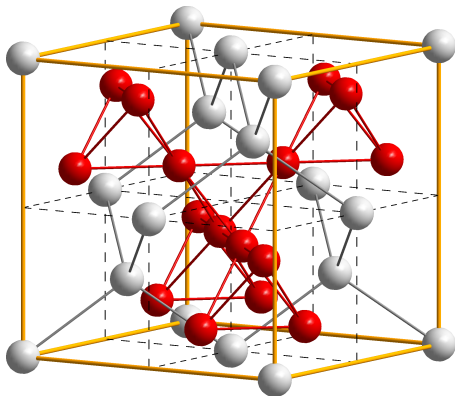
Raumgruppe $Fd\bar{3}m$

- Mg besetzt 8a
- klingt irgendwie bekannt...

Intermetallische Phasen

Intermetallische Phasen > Laves-Phasen

MgCu₂-Struktur



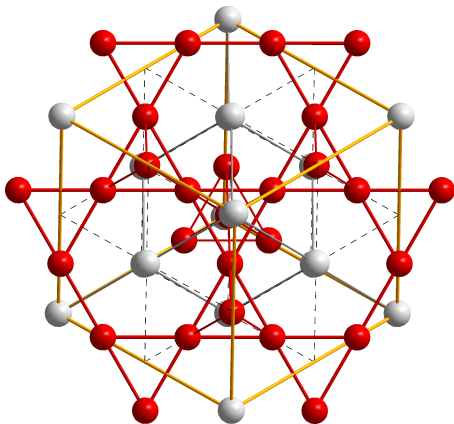
Raumgruppe $Fd\bar{3}m$

- Mg besetzt 8a
- Diamant-Struktur!
- Cu besetzt 16d
 - ⇒ eckenverknüpfte Tetraeder

Intermetallische Phasen

Intermetallische Phasen > Laves-Phasen

MgCu₂-Struktur

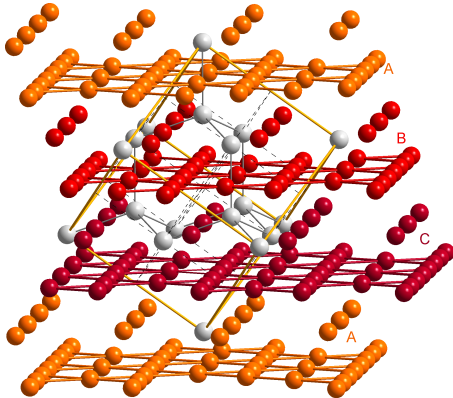


- # „hexagonal löchrige“
Schichten senkrecht zu
 $\langle 111 \rangle$
- # ABC Stapelung mit
Zwischenatomen

Intermetallische Phasen

Intermetallische Phasen > Laves-Phasen

MgCu₂-Struktur



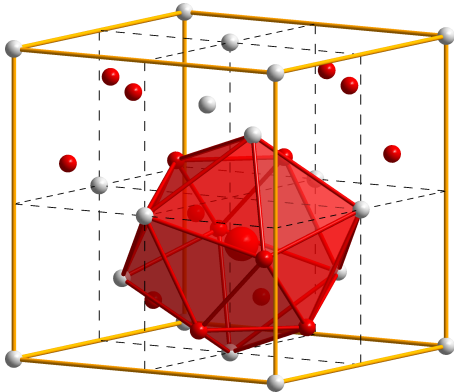
„hexagonal löchrige“
Schichten senkrecht zu
 $\langle 111 \rangle$

ABC Stapelung mit
Zwischenatomen

Intermetallische Phasen

Intermetallische Phasen > Laves-Phasen

MgCu₂-Struktur



- # verzerrt ikosaedrische Koordination
- # Frank-Kasper-Polyeder
 - nur Dreiecksflächen
 - Oktaederlücken größer als Tetraederlücken
 - Vierecksflächen verringern die Packungsdichte

Intermetallische Phasen

Intermetallische Phasen > Laves-Phasen

Ikosaeder

Umkugelradius

→ entspricht dem Abstand vom Zentrum zu den Ecken

$$R = \frac{a}{4} \sqrt{10 + 2\sqrt{5}} \approx 0,95 \cdot a$$

Volumen kleiner als das des Kuboktaeders

$$\frac{V_{\text{Iko}}}{V_{\text{Kubok}}} = \frac{\frac{5}{12}(3 + \sqrt{5}) \cdot a^3}{\frac{5}{3}\sqrt{2} \cdot a^3} = \frac{3 + \sqrt{5}}{4\sqrt{2}} \approx 0,926$$

Intermetallische Phasen

Hume-Rothery-Phasen

- # späte Übergangsmetalle (Gruppe T2) und Gruppe B
 - 5 Phasen mit dazwischen liegenden Mischphasen
 - ⇒ α kubisch-flächenzentriert, statistisch verteilte Besetzung
 - ⇒ β kubisch-innenzentriert, statistisch verteilte Besetzung
 - ⇒ γ eigener Strukturtyp
 - ⇒ ϵ hexagonal, statistisch verteilte Besetzung
 - ⇒ η β -Mn Struktur, statistisch verteilte Besetzung
 - Auftreten der Phasen von der VEK abhängig, *nicht* vom Atomverhältnis
- # ab einer bestimmten Zahl Anzahl Elektronen in Valenzband ist eine Phase nicht mehr energetisch günstig und es folgt ein Übergang zur nächsten.

Intermetallische Phasen

Intermetallische Phasen > Hume-Rothery-Phasen

Valenzelektronenkonzentration

Valenzelektronenkonzentration bestimmt die Struktur

→ $\alpha \approx 21:15$

→ β 21:14

→ γ 21:13

→ ϵ 21:12

→ η 21:11 (? aus VEK-Diagramm extrapoliert, Riedel)

Auftreten der Phasen von der VEK abhängig, *nicht* vom Atomverhältnis

Berechnung

$$VEK = \frac{n_{eA} + n_{eB}}{N}$$

DFT-Rechnung für detaillierte Beschreibung nötig

Intermetallische Phasen

Intermetallische Phasen > Hume-Rothery-Phasen

Valenzelektronenkonzentration

Beispiel: AB (A^+ , B^{2+})

$$VEK = \frac{n_{eA} + n_{eB}}{N} = \frac{1 + 2}{2} = 1,5$$

also liegt die β -Phase vor.

Beispiel: CD (C^{2+} , D^{2+})

$$VEK = \frac{n_{eC} + n_{eD}}{N} = \frac{2 + 2}{2} = 2$$

also liegt die η -Phase vor.

Intermetallische Phasen

Intermetallische Phasen > Hume-Rothery-Phasen

Eigenschaften

- # Phasenbreite, keine exakte Stöchiometrie
- # kontinuierliche Änderung der Eigenschaften innerhalb einer Phase (vgl. Mischphase)
- # z. T. drastische Änderungen von einer zur anderen Phase
- # meistens α -Phasen in technischen Anwendungen