

# Protokoll zum Versuch zur Gruppe der Intermetallverbindungen

Von Thomas Altenburg  
4.5.2004

Herzustellende Legierung:  $\text{Cu}_2\text{Sb}$

## Allgemein:

Verbinden sich Metalle mit Metallen, also Intermetalle, dann liegen diese Verbindungen nicht stöchiometrisch vor, wie z.B. bei kovalenten Verbindungen, anstelle dessen variieren die Mengenverhältnisse oft innerhalb weiter Grenzen. Sind sie doch einmal stöchiometrisch zusammengesetzt, dann liegt der Ursprung dafür nicht in der Wertigkeit, sondern es liegt an der Gitterplatzverteilung der entsprechenden Metallverbindung. Intermetallverbindungen nennt man Legierungen. Legierungen sind Kombinationen aus einem oder mehreren Kristallgittern und sind von sehr hoher Bedeutung, technisch als auch kulturhistorisch betrachtet (siehe Bronze-Zeit). Eine Legierung aus Chrom-Vanadium-Molybdän als Zusatz zu Eisen wird für besonders belastbare Werkzeuge verwendet. Intermetallische Schmelzen und deren Auskristallisierung beim Abkühlen lassen sich in sog. Phasendiagrammen oder Schmelzdiagrammen darstellen. Hierfür werden meist Zwei-Stoff-Systeme betrachtet. In den Diagrammen werden die Zustände bei konstantem Druck, variabler Temperatur und variabler Stoffkonzentration der beiden Komponenten aufgetragen und man kann so das Verhalten bzw. das Auskristallisieren bei einem bestimmten Verhältnis Stoff A zu Stoff B beim Abkühlen voraussagen.

Hat man unbegrenzter Mischbarkeit im festen, wie auch im flüssigen Zustand vorliegen (z.B. Ag-Au), können Mischkristalle mit statistischer Verteilung der Atome auskristallisieren. Beim Abkühlen der Schmelze bildet sich bei Erreichen der Erstarrungstemperatur (auch Liquiduskurve genannt) erst ein Mischkristall, in dem die schwerer schmelzbare Komponente (in diesem Beispiel Au) angereichert ist. Bei weiterem Abkühlen verschiebt sich das Verhältnis der Stoffe zueinander und es werden immer Au-ärmere Mischkristalle ausfallen. Am Schluss wird dann nur noch reines Au auskristallisieren. Wird nun getempert, also längere Zeit auf höhere Temperatur erhitzt, aber nicht bis zur Schmelze, dann gibt man der kristallisierten Verbindung die Gelegenheit, sich in einer homogenen Mischung anzuordnen.

Liegt nun eine Nichtmischbarkeit im festen Zustand (z.B. Bi-Cd) vor, scheiden sich bei Erreichen der Liquiduskurve keine Mischkristalle ab, sondern erst ein Metall in Reinform. Die Erstarrungstemperatur sinkt entlang der Liquiduskurve und bei dem Stoffmengenverhältnis mit der geringsten Schmelztemperatur, auch eutektischer Punkt genannt, bildet sich bei fortschreitendem Abkühlen eine Mischung aus Reinkristallen beider Metalle.

Liegt eine begrenzte Mischbarkeit im festen Zustand vor, bilden sich nur bei bestimmten prozentualen Zusammensetzungen Mischkristalle. Erreicht man die Liquiduskurve, kristallisieren zuerst Mischkristalle, die der Zusammensetzung entsprechen, wenn sich die Isotherme mit der Soliduskurve schneidet. Wird der eutektische Punkt erreicht, erstarrt die ganze Schmelze. Dabei wird ein Gemisch aus Mischkristallen gebildet, das der Zusammensetzung entspricht, wenn sich Isotherme mit Soliduskurve schneidet.

Man kann die intermetallischen Phasen weiterhin unterteilen in die Zintl-Phasen, die Hume-Rothery-Phasen und die Lavesphasen, weiterhin Mischkristalle und Überstrukturen. Mischkristalle werden nur gebildet, wenn beide Metalle im selben Gittertyp auskristallisieren, ähnliche Radien und ähnliche Elektronegativitätswerte haben. Sie werden Sie werden aus Schmelzen mit zwei Metallen der Hauptgruppe 1 oder 2 ( $T_1$ -

Gruppe) gebildet, manchmal auch von zwei weniger typischen Metallen der 10.-13.Hauptgruppe (B-Gruppe).

Laves-Phasen treten häufig bei der intermetallischen Zusammensetzung der Kombination  $AB_2$  auf, meistens von typischen Metallen der T-Gruppen (1.-9. Hauptgruppe) gebildet. Allerdings auch nur von denen, die keine Mischkristalle aufgrund zu großer Radiendifferenz bilden. Es sind dicht gepackte Strukturen mit stöchiometrischer Zusammensetzung, deren Auftreten durch Geometrie, nicht aber durch Elektronegativität bestimmt wird.

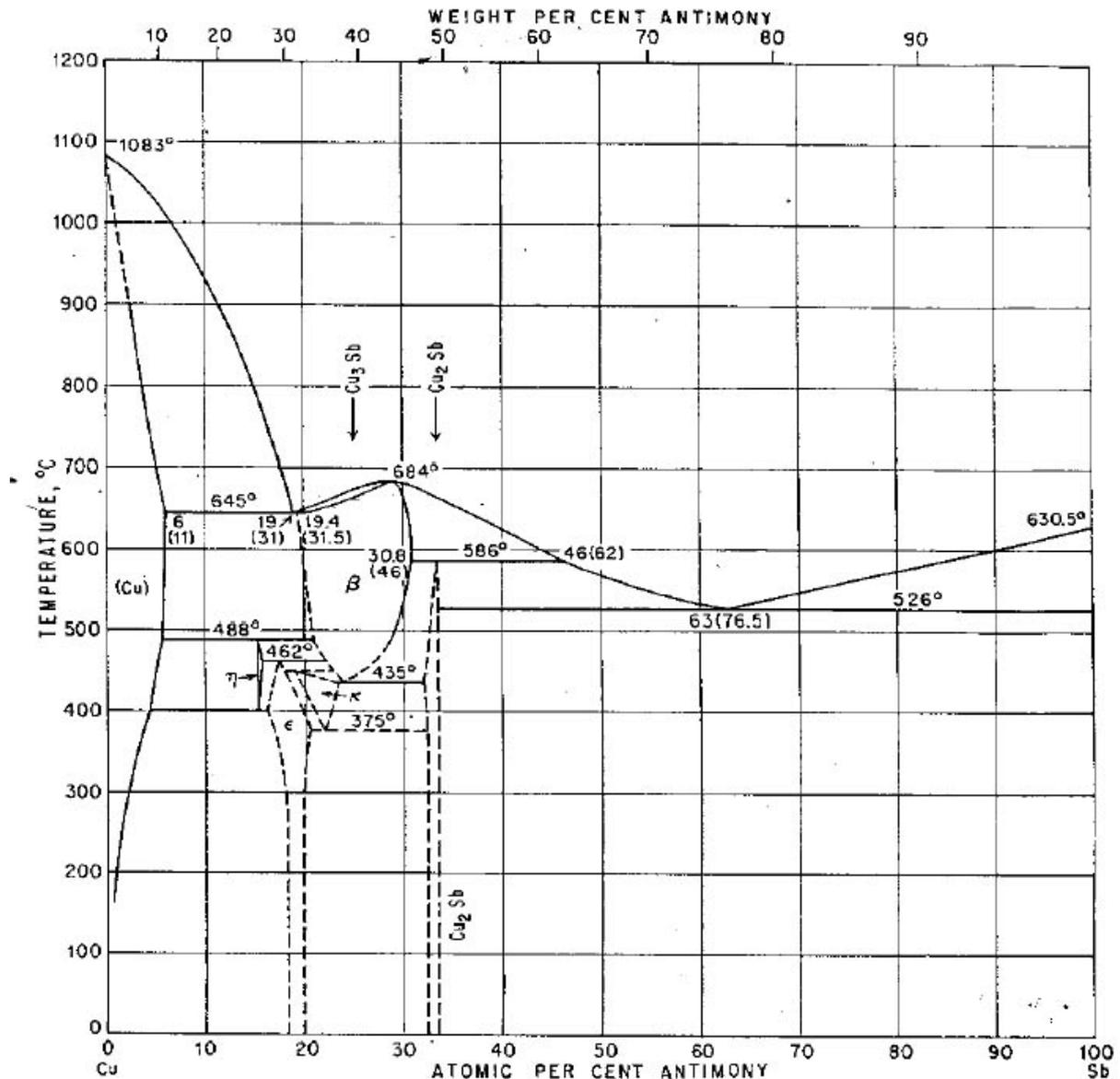
Hume-Rothery-Phasen treten bei Übergangsmetallen ( $T_2$ ) mit weniger typischen Metallen auf. Es sind keine stöchiometrischen Zusammensetzungen, sondern hängen vom Verhältnis Valenzelektronen-Atomkerne ab. Es sind relativ breite Phasen und werden in idealisierten Zusammensetzungen angegeben.

Zintl-Phasen treten bei  $T_1$ -Metallen in Verbindung mit B-Metallen oder Halbmetallen auf. Also auch bei der Verbindung  $Cu_2Sb$ . Hier ist die Elektronegativitätsdifferenz so groß, dass sich intermetallische Phasen mit heteropolarem Bindungscharakter bilden. Diese liegen dann oft auch in der stöchiometrischen Zusammensetzungen vor, die man auch von entsprechenden Ionenkristallen erwarten würde.

### **Durchführung:**

Die Herstellungsbedingungen für die Intermetallverbindung  $Cu_2Sb$  kann man aus dem unten abgebildeten Phasendiagramm ablesen.

Man vermischt die Gewichtsprozent von Antimon, abgelesen auf der oberen x-Achse, mit dem Rest, der auf 100% fehlt, an Kupfer. Bei  $Cu_2Sb$  ist dies 50 Gewichtsprozent Antimon mit 50 Gewichtsprozent Kupfer, das im Endeffekt einer stöchiometrischen Zusammensetzung von 33 Atomprozent Antimon und 66 Atomprozent Kupfer entspricht. Das Gemisch wird in einer Reibschale fein zerrieben und mit einer Schutzschmelze aus  $NaCl$  (1 Teil, 5g) und  $CaCl_2$  (2 Teile, 10g) etwa 2 cm überschichtet. Dann wird diese Schutzschicht mit dem Bunsenbrenner direkt geschmolzen, um einen luftdichten Abschluss zu bekommen. Das ist wichtig, um das Kupfer und das Antimon vor Oxidation zu schützen, es soll den Luftsauerstoff fern halten. Dann wird bis zur Schmelze im Ofen erhitzt, laut Diagramm über  $700^\circ C$ . Im Versuch waren es  $850^\circ C$ , weil kein Ofen auf genau  $700^\circ C$  eingestellt war. Im Grunde muss nur bis zur vollständigen Schmelze erhitzt werden, alles darüber ist auch in Ordnung, aber sinnlos. Nach 30 Minuten nimmt man den Tiegel aus dem Ofen und schreckt ihn ab, man lässt ihn auf Raumtemperatur erkalten. Dadurch umgeht man das langsame Ausfallen anderer Cu-Sb-Zusammensetzungen bzw. das Ausfallen von elementarem Kupfer bzw. Antimon. Danach wird noch 2 Tage bei  $500^\circ C$  getempert. Das ist notwendig, da die Gitterstruktur beim Abschrecken amorph, also ungeordnet ist. Beim Tempern ordnen sich die Atome nun in der geeigneten Gitterstruktur an und ergeben eine geordnete Gitterstruktur. Dadurch entsteht auch die stöchiometrische Zusammensetzung  $Cu_2Sb$ . Nach den 2 Tagen nimmt man den Tiegel aus dem Ofen und lässt ihn abkühlen. Anschließend kocht man den Tiegel aus, d.h. man gibt ihn in ein Becherglas mit Wasser und erhitzt das Ganze am Bunsenbrenner. Jetzt löst sich die Schutzschmelze und der Regulus kommt zum Vorschein. Bei  $Cu_2Sb$  ist er sehr spröde, d.h. man kann ihn im Metallmörser zerstoßen. An den Innenflächen zeigt sich eine glitzernde, lila Metallstruktur. Dies ist Charakteristisch für  $Cu_2Sb$ , auch, dass man es im Mörser malen kann. Nun sucht man einige Bruchstücke heraus und zerreibt diese im normalen Mörser zu feinem Staub, der dann in Gläschen gefüllt abgegeben wird. Hiervon wird eine Röntgenbeugungsaufnahme gemacht, die den Gitterebenenabstand  $d_A$  anzeigt. Daraus wurden bereits die Gitterebenenabstände  $d_A$  errechnet.



Vergleicht man nun die Soll-Werte der Gitterebenenabstände und die Intensität der Reflektion dieser Gitterebenen mit den dazugehörigen gemessenen Ist-Werten, so stellt man fest, dass keine Fremdionen eingeschlossen wurden, die Abweichungen in den Ebeneabständen sind Unebenheiten der Gitterebenen.

Die Gitterabstände  $d_A$  zeigen zu den Referenzwerten wenig Abweichung, Dies lässt darauf schließen, dass mit ziemlicher Sicherheit  $Cu_2Sb$  hergestellt wurde. Vergleicht man dazu noch die Intensitätswerte zu den einzelnen Gitterabständen, dann sind die Größenordnungen in etwa gleich und es ist nun sehr wahrscheinlich, dass man die gewünschte Verbindung hergestellt hat.

Die Abweichungen bei der Intensität  $I$  sind nicht so aussagekräftig, da Messung mit einer anderen Strahlungsquelle mit anderer Intensität aufgenommen wurde, als die Referenz-Messung. Darum kann sie nur ein Anhaltspunkt für die etwaige Größenordnung sein.

	Soll dA	Ist dA
1	3,33	3,34
2	3,04	3,05
3	2,82	2,82
4	2,56	2,56
5	2,42	2,42
6	2,07	2,07
7	2,03	2,03
8	1,993	1,999
9	1,712	1,715
10	1,671	1,672
11	1,645	1,648
12	1,541	1,542
13	1,521	1,524
14	1,442	1,426
15	1,409	1,414

	Soll I	Ist I
1	20	22
2	10	23
3	40	36
4	50	47
5	10	23
6	100	100
7	10	38
8	40	42
9	10	24
10	20	26
11	10	22
12	10	23
13	10	30
14	30	42
15	20	37

### Ausbeute:

Einwaage:  $m(\text{Cu}) = 3\text{g} \rightarrow M(\text{Cu}) = 63,546 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \rightarrow n(\text{Cu}) = 0,0472 \text{ mol}$   
 $M(\text{Sb}) = 121,75 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \rightarrow n(\text{Cu}) = 2 n(\text{Sb}) \rightarrow m(\text{Sb}) = 2,873\text{g}$

Ausbeute: Soll:  $n(\text{Cu}_2\text{Sb}) = 0,0472\text{mol} \rightarrow m(\text{Cu}_2\text{Sb}) = 11,75\text{g}$   
 $M(\text{Cu}_2\text{Sb}) = 248,84$  Ist:  $m(\text{Cu}_2\text{Sb}) = 6,24\text{g} \rightarrow n(\text{Cu}_2\text{Sb}) = 0,025\text{mol}$

Das entspricht einer prozentualen Ausbeute von 52%.

Verluste sind eventuell durch eine nicht vollständig abschließende Schutzschmelze aufgetreten. Dadurch sind die Metalle zu ihren Oxiden reagiert, so dass sie sich nicht mehr an dem Metallverbund beteiligen konnten. Oder die Metallpulver wurde nicht genug durchmischt. Ebenfalls Verluste könnten dadurch entstanden sein, dass mein Tiegel-Deckel zersprungen ist und er nicht mehr auf meinem Tiegel lag, als ich ihn zum Abschrecken raus nahm. Und so wurde vielleicht auch etwas von der Schutzschmelze verloren, so dass mehr Metall als erwünscht oxidiert wurde.

### Toxikologie:

- Cu giftig Metallstäube nicht einatmen!
- Sb giftig Metallstäube nicht einatmen!

**Literatur:**

- Hansen, Constitution of binary alloys, McGraw-Hill Book Company, New York, 1958, S.622 – S.628
- Riedel: Anorg. Chemie, 3. Auflage, deGruyter, Berlin New York, 1994, S. 181-198
- Holleman-Wiberg: Lehrbuch der anorg. Chemie, 101. Auflage, deGruyter, Berlin New York 1995, S. 1295-1300

**Anhang:**

Röntgenbeugungsdiagramm mit ausgerechnetem  $d_A$  und  $l$  auf der Rückseite, sowie die Referenzwerte für  $d_A$  und  $l$ .