

Grundlagen der Chemie Metalle

Prof. Annie Powell

Institut für Anorganische Chemie – Grundlagen der Chemie



Metalle

- 75% aller chemischen Elemente sind Metalle.

Typische Eigenschaften

- Die Absorption von sichtbarem Licht ist hoch. Hieraus folgt das große **Spiegelreflexionsvermögen**. Das ist die Ursache für **Metallglanz** und **Undurchsichtigkeit**.
- Die **elektrische Leitfähigkeit** ist groß.
- Die **Wärmeleitfähigkeit** ist groß.
- Metalle sind **verformbar** oder **duktil**.

- Diese Eigenschaften unterscheiden die Metalle von Stoffen mit ionischer Bindung zwischen den Atomen (Salze) oder mit Atombindungen (häufig bei den Nichtmetallen).

Metalle

- Die **Halbmetalle** zeigen Metallglanz aber unterscheiden sich von den Metallen durch die Größe und die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit. Die Halbmetalle liegen in der Nähe der etwa zwischen den Elementen Bor und Tellur verlaufenden Grenze zwischen Metallen und Nichtmetallen. z.B. Elemente wie B, Si, Ge, As, Sb, und Te sind **Halbleiter** mit Leitfähigkeiten, die unter denjenigen der Metalle liegen. Diese geringere Leitfähigkeit steigt mit der Temperatur an, während die Leitfähigkeit eines Metalls mit der Temperatur abnimmt.

Der metallische Charakter in einer Gruppe des PSE nimmt von oben nach unten zu.

Die Metallbindung

- Die typischen Metalleigenschaften sind eine Folge der Elektronenanordnung bei den Metallen.

Beispiel: Die Metallbindung in Na-Metall

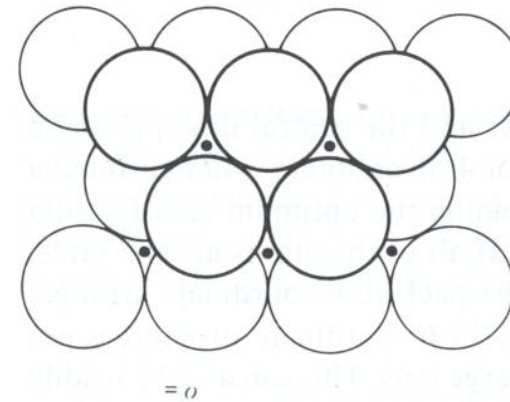
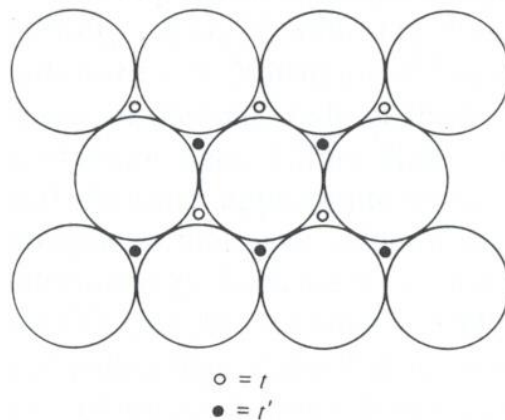
- Natrium hat 1 Valenzelektron. Für die Bindung zwischen Natriumatomen scheint weder die Ionenbindung noch die Atombindung eine befriedigende Lösung zu sein:
 - Die Ionenbindung benötigt Na^+ und Na^- -Ionen, die an dem ungünstigen Wert für die Elektronenaffinität von Na scheitern wird.
 - Die Atombindung ergibt keine Edelgasschale (Na-Na).

Die Metallbindung

- Statt dessen trägt jedes Na-Atom sein Valenzelektron zu einem **Elektronengas** bei, in das Na^+ -Ionen eingebettet sind. Die Bindung zwischen den Na-Atomen ergibt sich als elektrostatische Anziehung zwischen den Na^+ -Ionen und der negativen Ladungsdichte zwischen den Atomrümpfen.
- Bei dieser Betrachtungsweise entspricht das Prinzip der Metallbindung dem der Atombindung. Der Unterschied besteht in der räumlichen Ausrichtung der Bindungselektronen bei der Atombindung, während bei der Metallbindung die wenigen zur Verfügung stehenden Elektronen mit mehr Atomrümpfen Wechselwirken können.
- Die hohe elektrische Leitfähigkeit zeigt die Existenz von frei beweglichen Ladungsträgern (Elektronen) an.

Metallstrukturen

- Die wichtigsten Metallstrukturen ergeben sich durch die dichtest möglichen Packungen gleichartiger Kugeln, den ***dichtesten Kugelpackungen***.
- In der Ebene lassen sich um eine Kugel (Atom) maximal sechs gleich große Kugeln herumlegen. Werden nun zwei solcher Schichten möglichst raumsparend übereinandergelegt, so berühren in der „auf-Lücke-Stellung“ weitere drei Kugeln aus der 2. Schicht die zuerst betrachtete Kugel. Eine auf der anderen Seite ebenfalls auf Lücke angelegte dritte Schicht vergrößert die KZ der betrachteten Kugel auf den Wert von zwölf nächsten Nachbarn.

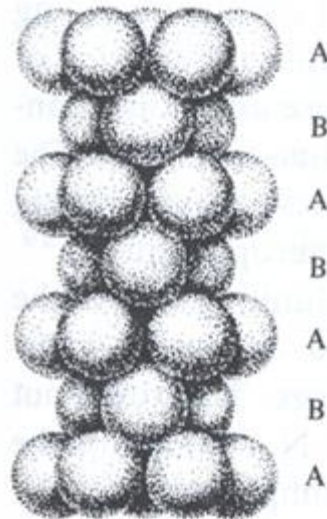


Metallstrukturen

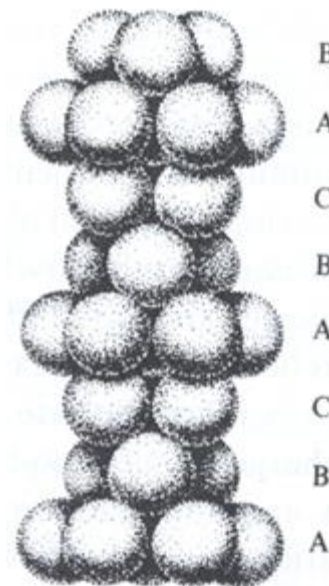
Bei den Metallen mit dichtester Kugelpackung sind zwei Strukturtypen realisiert:

1. Die hexagonal dichteste Kugelpackung, hdP, A3-Typ, Magnesium-Typ, die entsteht, wenn dichtest gepackte Schichten gemäß ABABAB... gestapelt sind
2. Die kubisch dichteste Kugelpackung, kdP, A1-Typ, Kupfer-Typ, die als Folge der zweiten möglichen einfachen Stapelart ABCABCABC... entsteht.

hdP

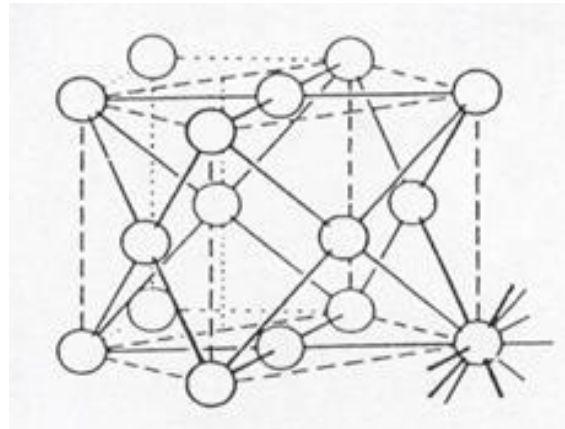


kdP



Metallstrukturen

- Die A1-Typ heißt kubisch dichteste Packung, da die Elementarzelle ein Würfel ist:



- Die Stapelrichtung ist die Raumdiagonale des Elementarwürfels.

Metallstrukturen

- Bei beiden Varianten (kdP und hdP) ist die Raumerfüllung dieselbe und lässt sich leicht für die kubische Packung herleiten.

Für:

a = Kantenlänge der Elementarzelle

Z = Zahl der Atome in der Elementarzelle:

8 Eckatome, die zu einem Achtel zählen

6 Atome auf den Flächen, die zur Hälfte gezählt werden:

$$\frac{8}{8} + \frac{6}{2} = 4$$

V = Volumen der Elementarzelle

V_K = von den Kugeln mit Radius r eingenommenes Volumen.

Metallstrukturen

Aus $a = 1$ folgt: $V = a^3 = 1$

Mit $Z = 4$ sowie $\frac{4}{3}\pi r^3$ für das Volumen einer Kugel gilt:

$$V_K = 4 * \frac{4}{3} \pi r^3$$

wegen $4r = \sqrt{2}$ gilt nach einsetzen von $\frac{\sqrt{2}}{4}$ für r :

$$V_K = 4 * \frac{4}{3} \pi * \left(\frac{\sqrt{2}}{4}\right)^3 = 0,74$$

Die Raumerfüllung beträgt:

$$\frac{V_K}{V} = \frac{0,74}{1} = 0,74$$

Die Metallbindung

- Mit der Vorstellung dichtest gepackter, gleichartiger Kugeln, die durch ungerichtete Kräfte miteinander verbunden sind, lässt sich die Duktilität der Metalle verstehen. Eine Verschiebung von Atomrümpfen ist möglich, ohne dass vermehrte elektrostatische Abstoßung auftritt und ohne dass gerichtete Bindungen aufgehoben werden.
- Feste Verbindungen, deren Kristallstruktur durch **Atombindungen** zusammengehalten werden (z.B. Diamant, Silicium) sind spröde, da es bei einer Scherung einer Atomreihe zum Bruch von Elektronenpaarbindungen kommt.
- **Ionenkristalle** sind spröde, da beim gleichen Vorgang bereits nach der Verschiebung um nur einen Atomdurchmesser gleichnamige Ladungen in Kontakt gebracht werden können.
- Beachte: Auch die Edelgase Neon bis Radon, deren Atome im Kristall durch schwache, ungerichtete Kräfte zusammengehalten werden, kristallisieren bei tiefen Temperaturen im A1-Typ.

Die Metallbindung

- Neben diesen beiden Strukturtypen ist die kubisch raumzentrierte Struktur, A2-Typ, Wolfram-Typ, von Bedeutung. Die KZ eines Atoms ist $8 + 6$, d.h. es gibt acht nächste und sechs übernächste Nachbarn, die etwa 15 % weiter entfernt sind, um jedes Metallatom. Die Elementarzelle ist ein Würfel, der auf den Ecken und in der Raummitte Atome enthält (vergl. CsCl-Struktur). Die Raumerfüllung des A2-Typs ist etwas geringer. Mit $a = 1$, $V = 1$, $Z = 2$ und das Volumen einer Kugel = $(4/3)\pi r^3$ gilt:

$$V_K = 2 * \frac{4}{3} \pi r^3$$

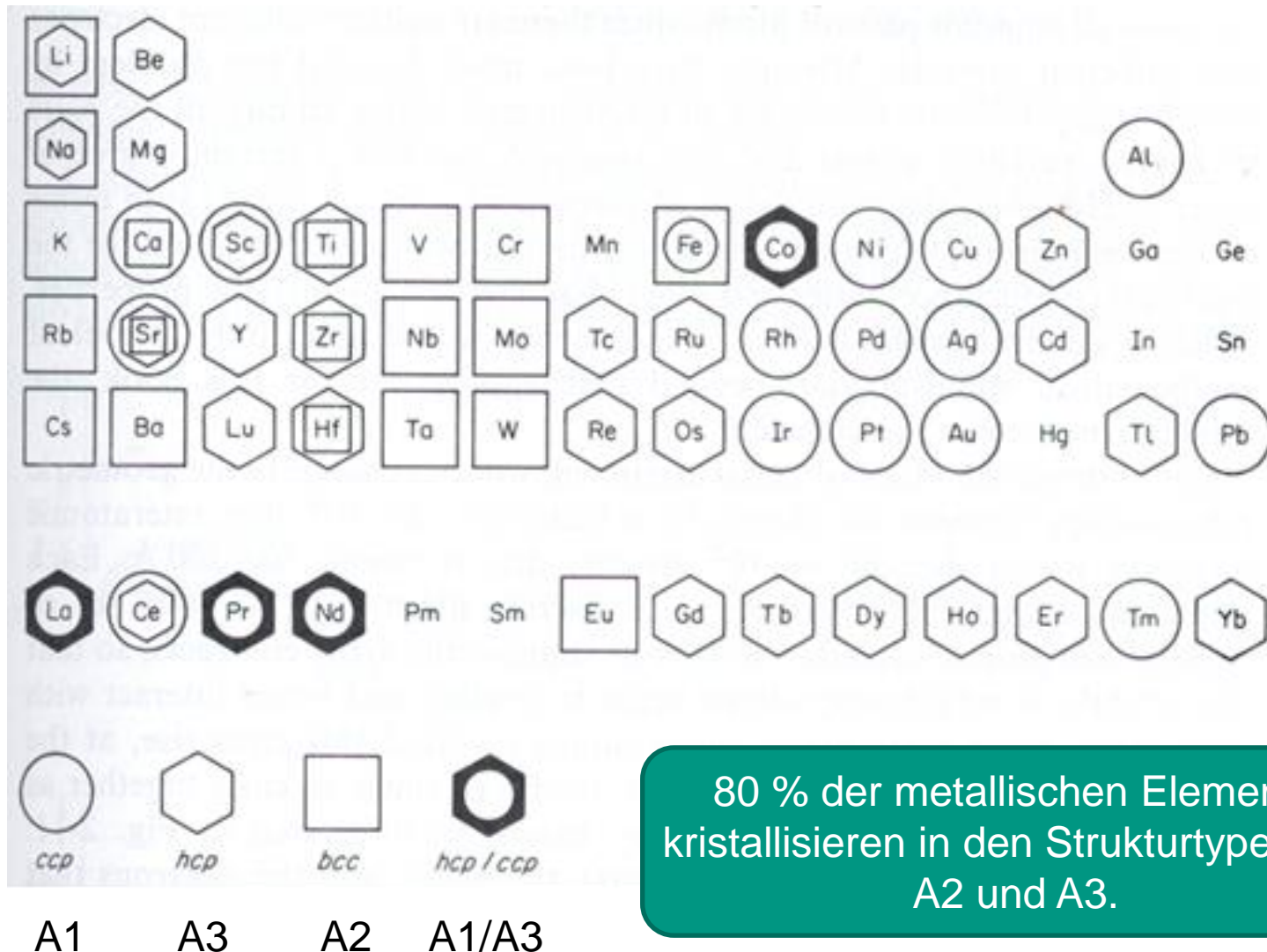
$$\text{wegen } 4r = \sqrt{3}$$

$$V_K = 2 * \frac{4}{3} \pi * \left(\frac{\sqrt{3}}{4}\right)^3 = 0,68$$

- Die Raumerfüllung beträgt:

$$\frac{V_K}{V} = \frac{0,68}{1} = 0,68$$

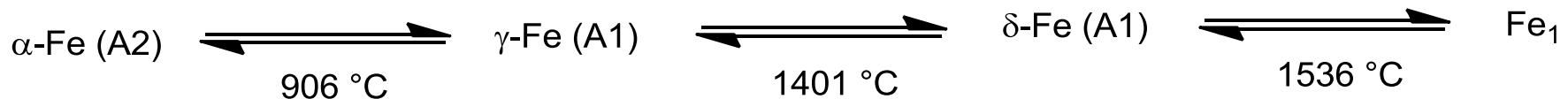
Metallstrukturen



Metallstrukturen

- Viele Metalle sind polymorph. In Abhängigkeit von Temperatur kristallisieren sie in mehr als einer Struktur.

z.B. Fe:



- Eisen ist in der γ -Form duktiler und damit leichter bearbeitbar als in der α -Form. Hohe Duktilität wird begünstigt, wenn in den Kristalliten der polykristallinen Metallstücke zum einen die Gleitebenen möglichst glatt sind. Dies ist gleichbedeutend mit einer möglichst dichten Packung auf der Ebene, und wenn zum anderen glatten Ebenen in möglichst unterschiedlichen Orientierungen auftreten.

Metallstrukturen

- Im A1-Typ sind beide Forderungen am besten erfüllt. Es treten dichtest gepackte Schichten auf und diese verlaufen in vier Orientierungen durch die kubische Elementarzelle (senkrecht zu den 4 Raumdiagonale des Würfels).
- Im A3-Typ kommen dichtest gepackte Ebene vor aber nur in einer Orientierung (senkrecht zur Stapelrichtung eben dieser Ebene).
- Der A2-Typ ist wie der A1-Typ kubisch, so dass alle betrachteten Ebenen durch die hohe Gittersymmetrie in verschiedene Raumrichtungen erscheinen aber es gibt keine so dicht gepackte Ebenen wie in den beiden Strukturen mit dichtester Kugelpackung.

Hartstoffe

- Die Sprödigkeit vieler Metalle erhöht sich, wenn nichtmetallische Verunreinigungen wie Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenstoff in das Metallgitter eingebaut sind. Gerade die in diesem Bindungszustand kleinen Kohlenstoffatome, die ohne weitere Änderung der Metallstruktur einige Lücken des Gitters besetzen, führen zu drastisch verminderter Duktilität, es entstehen Hartstoffe.
- Die Kohlenstoffatome gehen kovalente Bindungen mit den sie umgebenden Metallatomen ein. Die Metallatome können einer scherenden Kraft nicht durch Gleiten entlang dicht gepackter Ebenen ausweichen, da sie durch kovalente Bindungen am Gleitvorgang gehindert werden. Da die in die Struktur eingebauten Kohlenstoffatome den Zusammenhalt der Atomordnung erhöhen, sind die entsprechenden Metalle härter als die reinen Metalle.

Hartstoffe

- In Kohlenstoffverbindungen (Carbide) von Elementen wie Ti, Mo, W, in deren Kristallgitter große Menge Kohlenstoff eingebaut werden können, liegen Werkstoffe vor, die hinsichtlich der Härte dem Diamant nahekommen. z.B. „Widia“ („Hart wie Diamant“), das aus Wolframcarbide-Kristalliten besteht, die durch 10 % Kobalt miteinander verbunden sind. Widia ist als Spitze von Steinbohren bekannt.