



Wiederholung der letzten Vorlesungsstunde:

Redoxreaktionen: Elektronentransfer, Oxidation, Reduktion, elektrochemische Redoxpotentiale, Normalwasserstoffelektrode, die Nernst'sche Gleichung

Thema heute: Metallbindung



Der metallische Zustand – Metallbindung

80% der Elemente im Periodensystem sind Metalle.

In den Hauptgruppen - links der Grenze B, Si, Ge, Sb, At

In den Nebengruppen - alle Elemente sind Metalle.

Halbmetalle sind : B, Si, Ge, As, Sb, Se, Te und bestimmte Modifikationen einiger Elemente,

z. B. graues Zinn ($T < + 13 \text{ °C}$), schwarzer Phosphor

Schmelzpunkte: Von -39 °C Quecksilber bis 3410 °C Wolfram

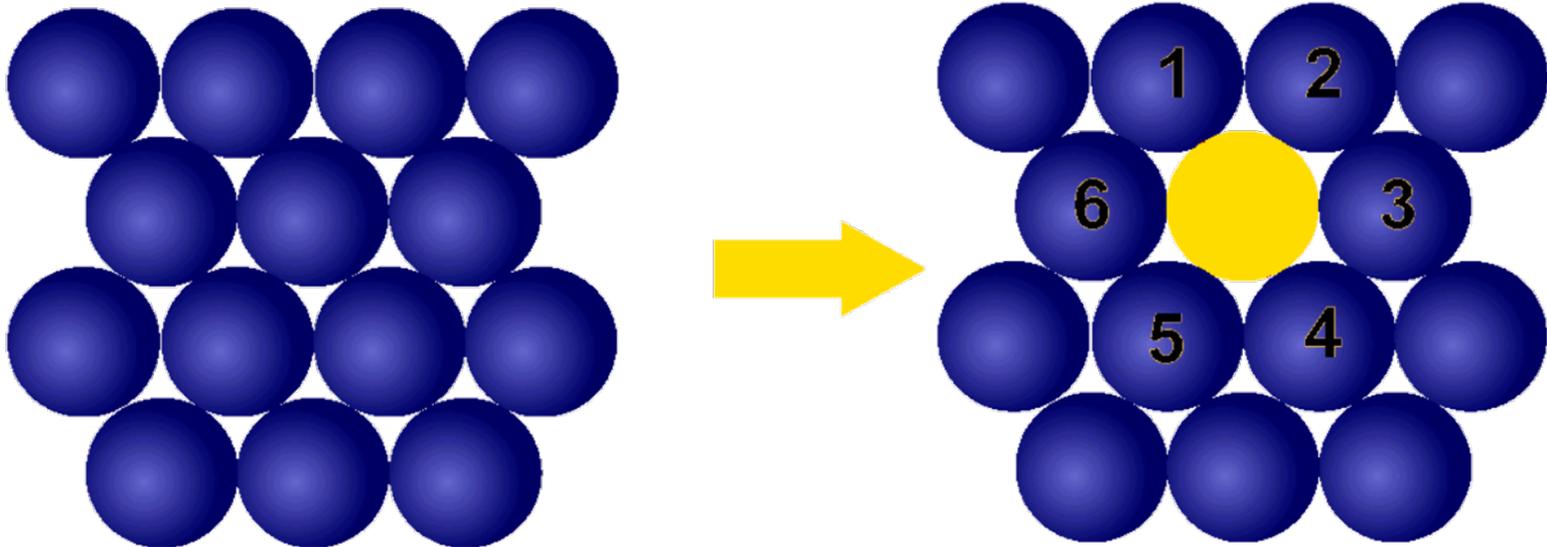
Eigenschaften

- Metallischer Glanz der Oberfläche, Undurchsichtigkeit
- Verformbarkeit
- Elektrische Leitfähigkeit ($> 10^6 \text{ } \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$) Cu: 65, Ag: 66, Au 49 ($10^6 \text{ } \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$)
- Hohe thermische Leitfähigkeit
- geringe Wärmekapazität
- geringe Ionisierungsenergie $< 10 \text{ eV}$, leichte Ausbildung von Kationen



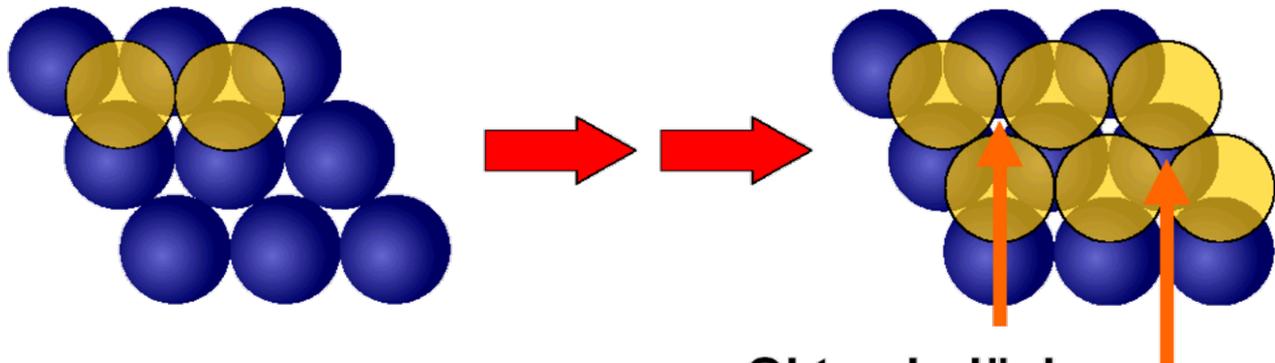
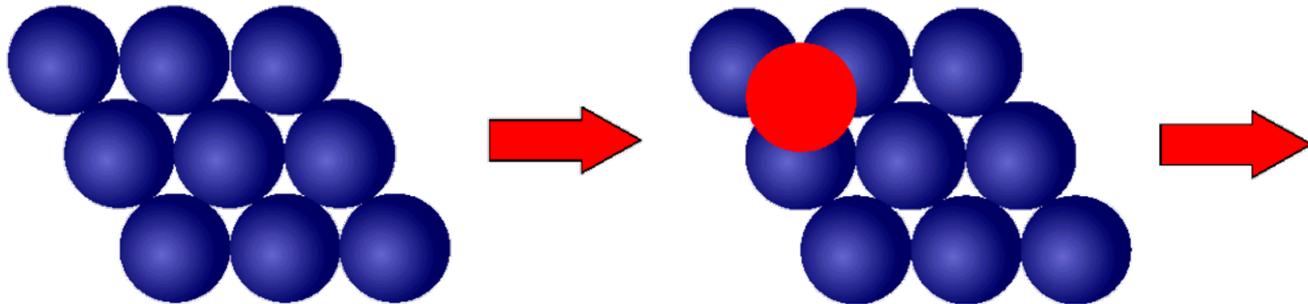
**Die wichtigsten Metallstrukturen: Wie die Metallatome
im festen Zustand angeordnet sind
Dichtestpackungen - Metallstrukturen**

Kugelpackungen





Kugelpackungen

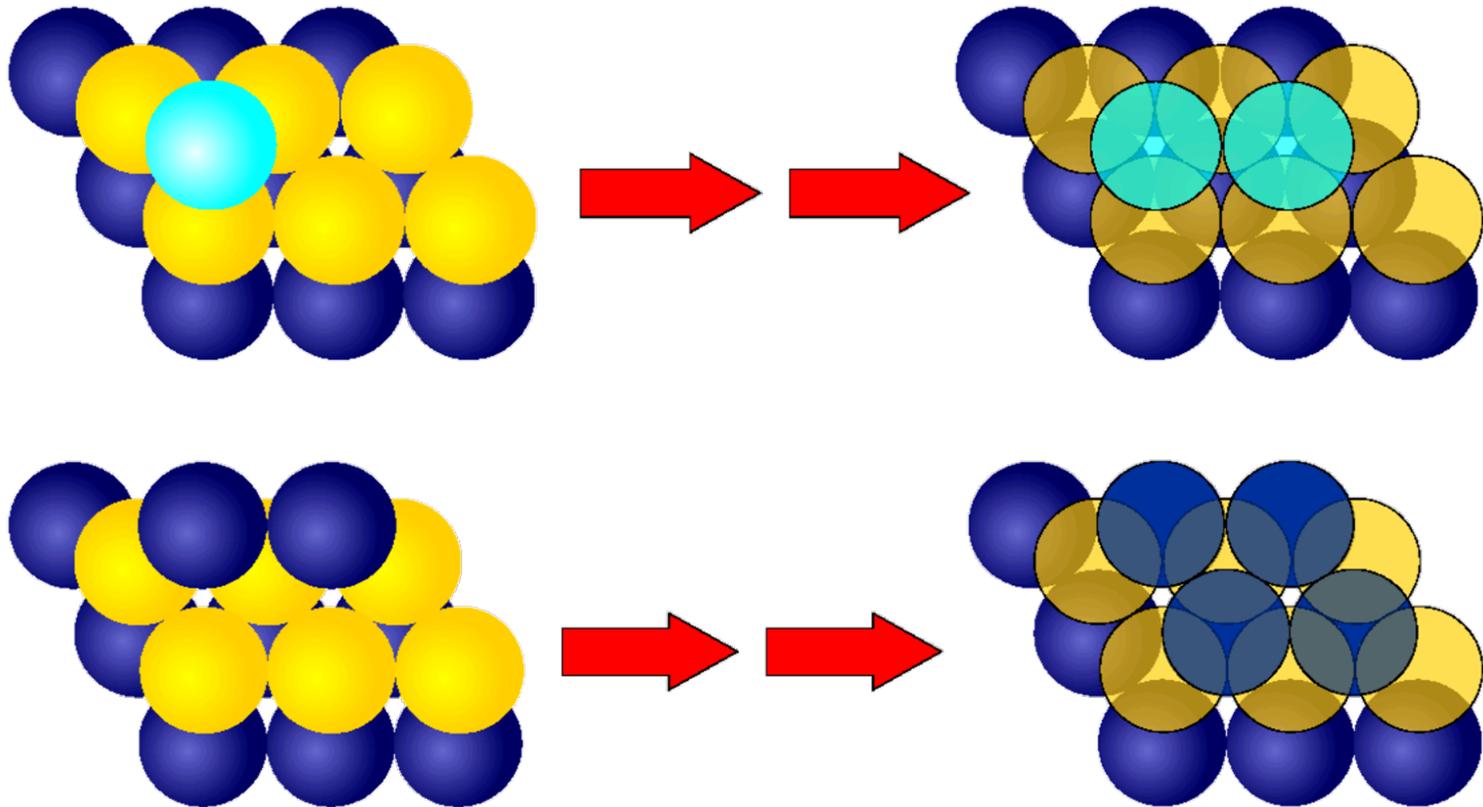


Oktaederlücke

Tetraederlücke



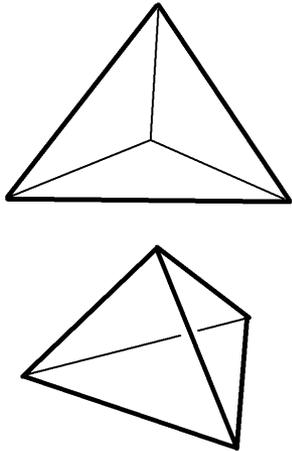
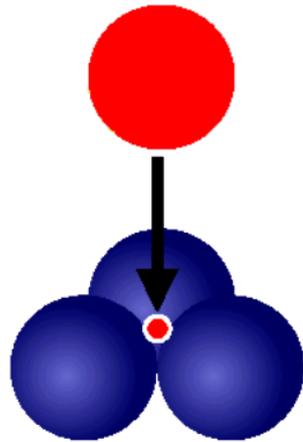
Kugelpackungen



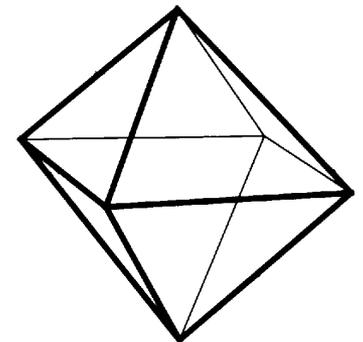
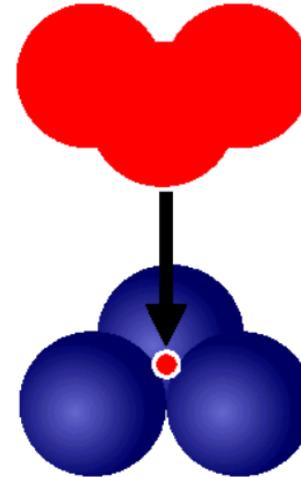


Tetraedrische und oktaedrische Lücken

Tetraeder-
lücke

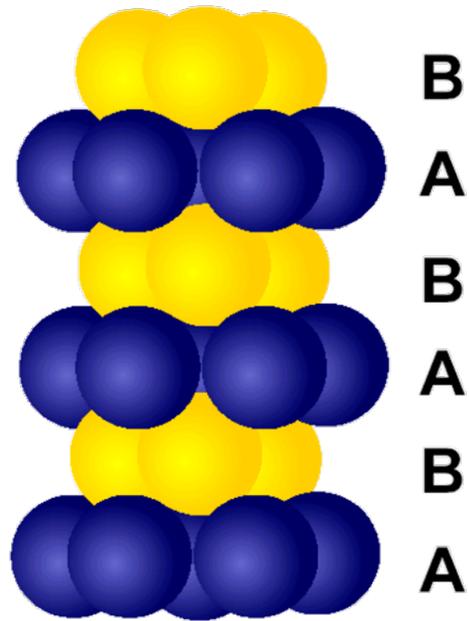


Oktaeder-
lücke

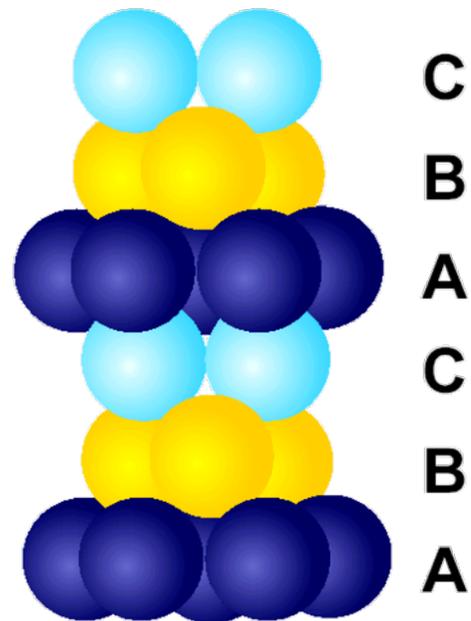




Kubisch und hexagonal dichteste Kugelpackung



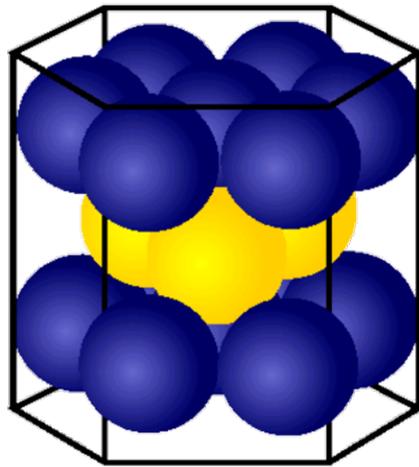
hexagonal



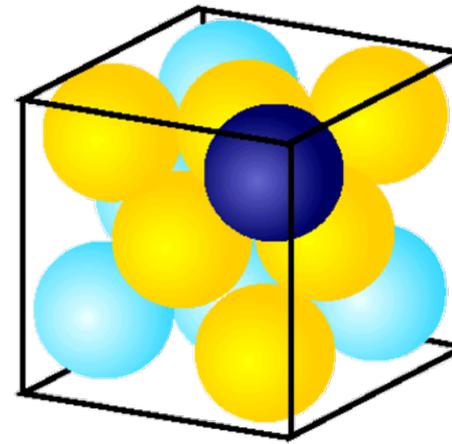
kubisch



Wo kommen die Bezeichnungen her ?

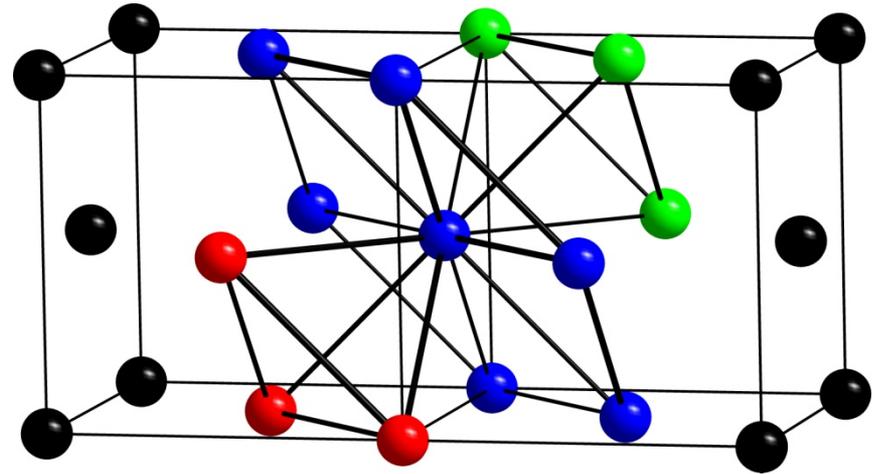
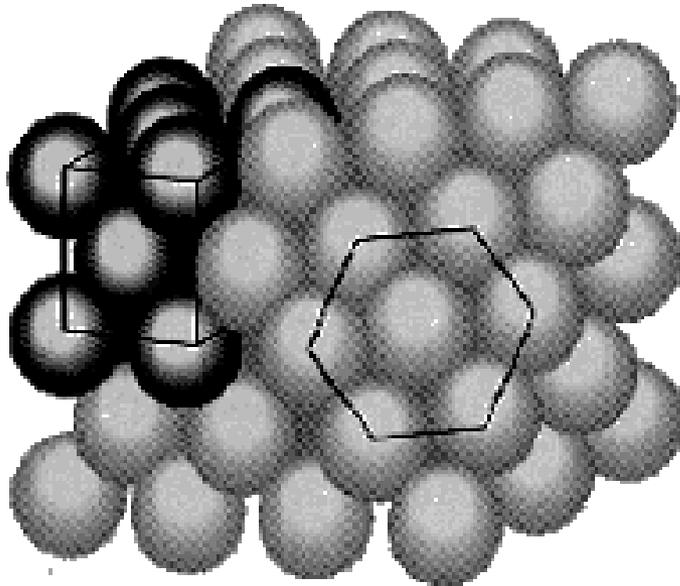


hexagonal

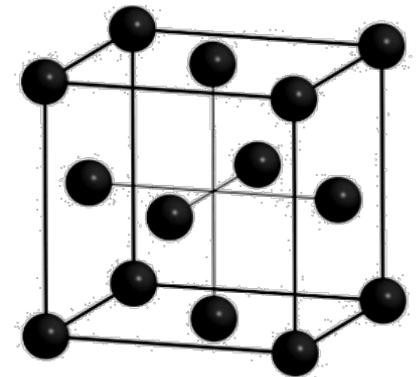


kubisch

Hexagonal dichte Packung mit ABAB-Schichtfolge: Hexagonale Elementarzelle mit Gittervektoren parallel bzw. senkrecht zu den Atomschichten. (Magnesium-Typ, englisch *hexagonal closed packed*, hcp).

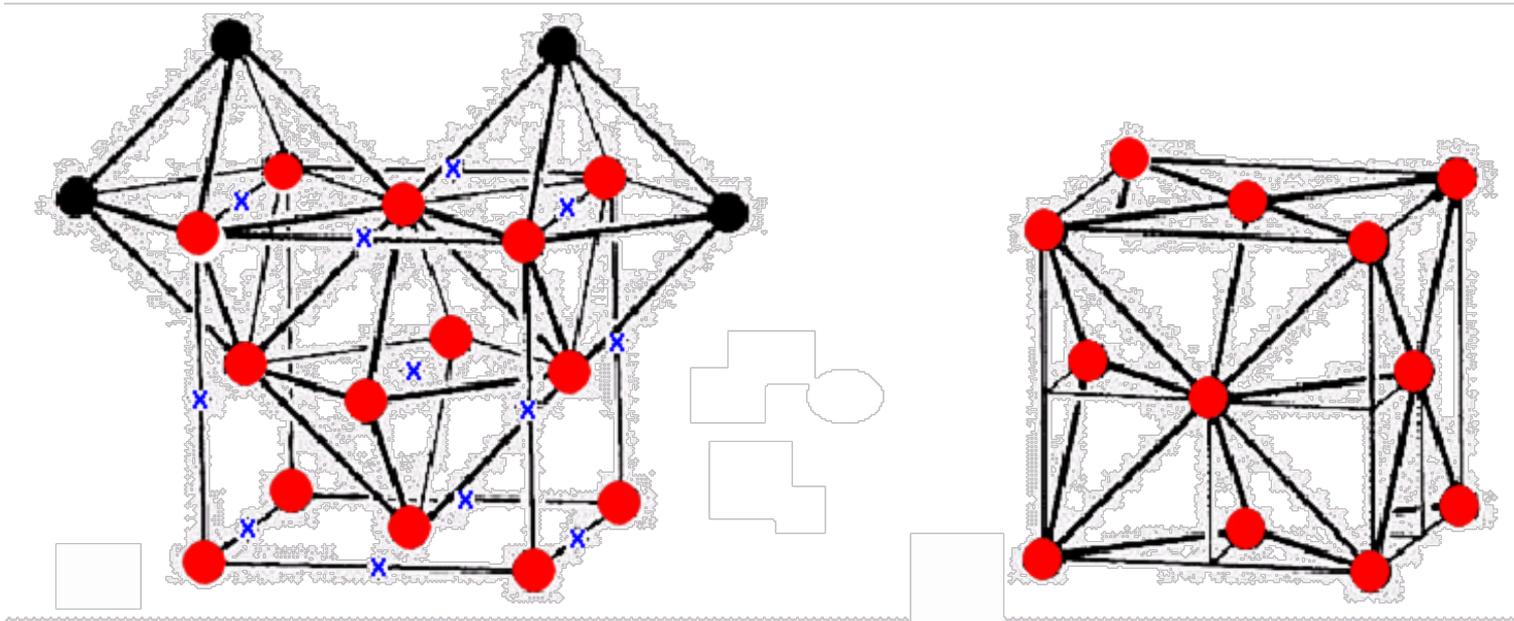


Der Name „kubisch dichte Kugelpackung“ leitet sich von der kubisch-flächen-zentrierten Elementarzelle ab, mit der die hexagonale Schichtfolge von Kugel- (oder Atom-) anordnungen ABCABC beschrieben werden kann. Die Richtung der Gittervektoren liegt weder in noch senkrecht zu den hexagonalen Schichten! (Kupfer-Typ, englisch *cubic closed packed, ccp*).





Lage der Oktaeder- und Tetraederlücken in der kubisch-flächenzentrierten Elementarzelle:



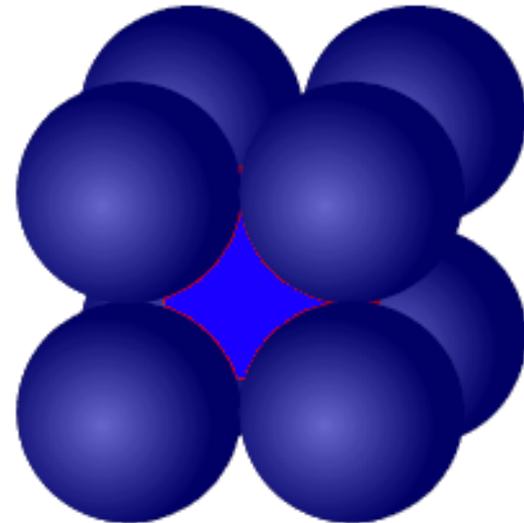
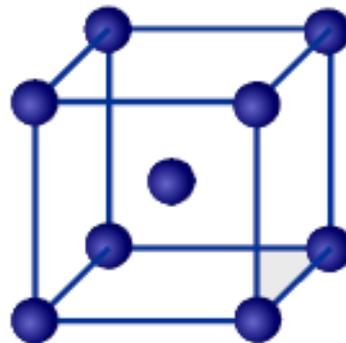
N Atome koordinieren in den dichtesten Kugelpackungen $2N$ Tetraederlücken und N Oktaederlücken. Die gezeigte Elementarzelle enthält insgesamt 4 Atome, demzufolge befinden sich in der Elementarzelle 4 Oktaederlücken und 8 Tetraederlücken.



Kubisch-Innenzentrierte Packung

Als dritter Packungstyp existiert die kubisch innenzentrierte Packung. Die Koordinationszahl eines jeden Atoms ist hier nur $KZ = 8$. Der Raum ist bei dieser Anordnung zu 68 % durch Kugeln erfüllt. Daher ist es keine Dichtestpackung. Dieser Strukturtyp wird auch als Wolfram-Typ bezeichnet (engl. *body centered cubic, bcc*).

kubisch
innenzentriert





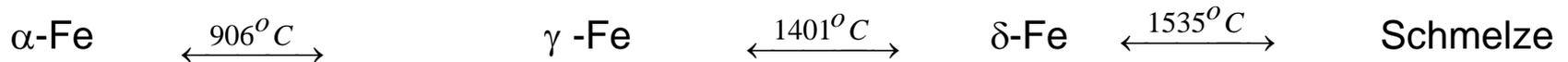
Metalle und Verbindungen können in mehreren unterschiedlichen Strukturformen vorkommen. Polymorphie.

Eisen z. B. kommt in drei Modifikationen vor:

α -Eisen, kubisch innenzentriert (bcc), bis 906°C stabil

γ -Eisen, kubisch flächenzentriert (fcc), bis 1401°C stabil

δ -Eisen, kubisch innenzentriert (bcc), bis 1535°C (Schmelzpunkt)



Wichtig für die mechanische Bearbeitung von Metallen (Schmieden)!



Die Duktilität (Plastische Verformbarkeit) von Metallen (Ziehen, Walzen, Hämmern) beruht darauf, dass in ausgezeichneten Atomebenen eine Gleitung möglich ist. In der kubisch flächenzentrierten Struktur (fcc) existieren mehr Gleitebenen als in der hexagonal dichtesten Packung (hcp) oder der kubisch innenzentrierten Packung.

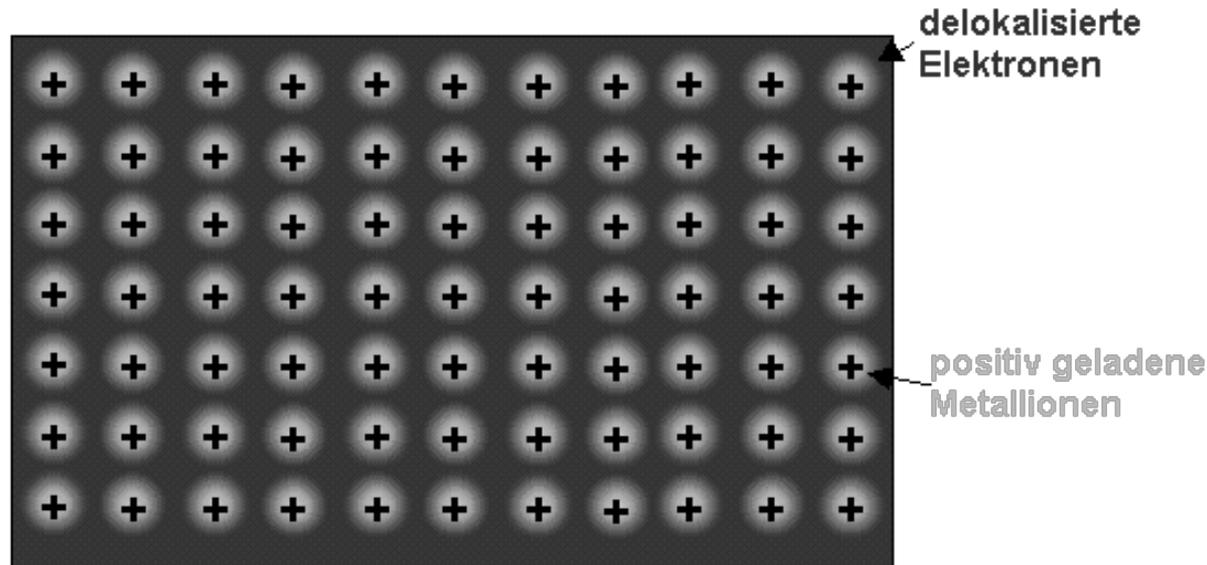
Deshalb sind Metalle mit kubisch dichtester Packung (fcc) relativ weiche, gut zu bearbeitende, also duktile Metalle, während Metalle mit hexagonal dichtester Packung (hcp) und besonders kubisch innenzentrierte Metalle (bcc) eher spröde sind.



Bindungen in Metallen: Elektronengasmodell

Von Drude und Lorentz (um 1900)

Feste Metalle (Metallkristall): Gitterplätze werden von positiv geladenen Metallionen besetzt, deren Zusammenhalt von den im Gitter frei beweglichen ursprünglichen Valenzelektronen, dem Elektronengas (Elektronen, die über den gesamten metallischen Feststoff hinweg delokalisiert sind), bewirkt wird.





Delokalisation der Elektronen → hohe Elektronenbeweglichkeit → hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur ab; im Gegensatz zu Halbleitern (Halbmetallen).

Erklärung: Metallionen führen mit steigender Temperatur verstärkte Schwingungen um ihre Ruhelage aus wodurch der Elektronenfluß behindert wird.

Bei Metallen führen die ungerichtete Bindungskräfte wegen der gleich großen Bausteine zu wenigen, geometrisch einfachen Strukturen mit großen Koordinationszahlen.

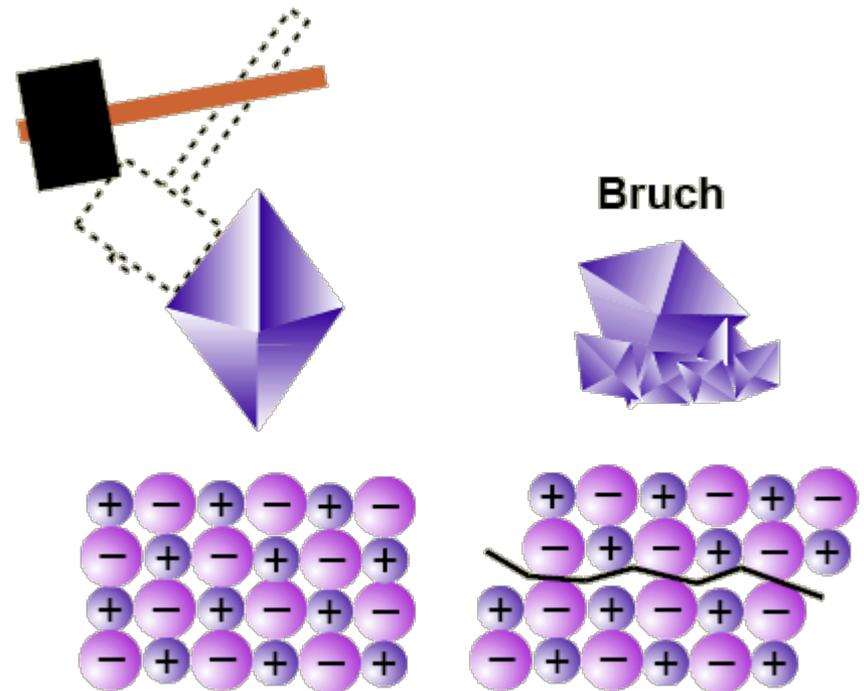
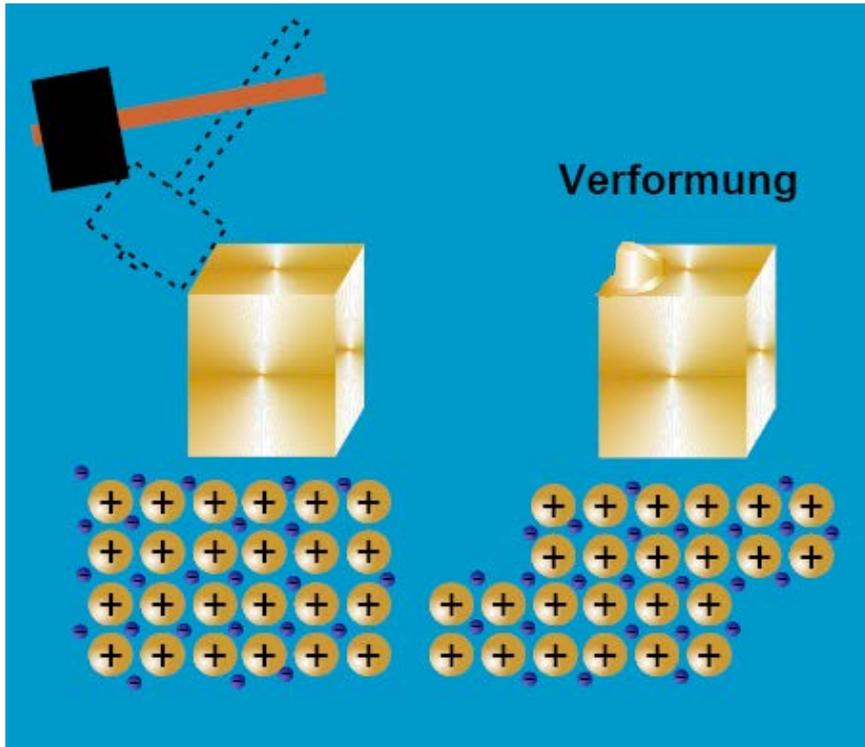
Ionengitter (Ionenverbindungen) haben häufig die Metallgitter

KZ: 4, 6, 8

KZ: 8 oder 12



Die Verformbarkeit (Duktilität) von Metallen (links) und nicht-Duktilität von Salzen (rechts)



Versuch