

# ***Metalle und Metallbindung***

# Periodic Table of the Elements

Main Group Representative Elements	
1	2
3	4
5	6
7	8
9	10
11	12
13	14
15	16
17	18
19	20
21	22
23	24
25	26
27	28
29	30
31	32
33	34
35	36
37	38
39	40
41	42
43	44
45	46
47	48
49	50
51	52
53	54
55	56
57	58
59	60
61	62
63	64
65	66
67	68
69	70
71	72
73	74
75	76
77	78
79	80
81	82
83	84
85	86
87	88
89	90
91	92
93	94
95	96
97	98
99	100

Main Group  
Representative Elements

Lanthanide series	57 <b>La</b> 138.9055	58 <b>Ce</b> 140.116	59 <b>Pr</b> 140.90765	60 <b>Nd</b> 144.24	61 <b>Pm</b> [145]	62 <b>Sm</b> 150.36	63 <b>Eu</b> 151.964	64 <b>Gd</b> 157.25	65 <b>Tb</b> 158.92534	66 <b>Dy</b> 162.50	67 <b>Ho</b> 164.93032	68 <b>Er</b> 167.259	69 <b>Tm</b> 168.93421	70 <b>Yb</b> 173.04
Actinide series	89 <b>Ac</b> [227.03]	90 <b>Th</b> 232.0381	91 <b>Pa</b> 231.03588	92 <b>U</b> 238.02891	93 <b>Np</b> [237.05]	94 <b>Pu</b> [244.06]	95 <b>Am</b> [243.06]	96 <b>Cm</b> [247.07]	97 <b>Bk</b> [247.07]	98 <b>Cf</b> [251.08]	99 <b>Es</b> [252.08]	100 <b>Fm</b> [257.10]	101 <b>Md</b> [258.10]	102 <b>No</b> [259.10]

# Charakteristische Metalleigenschaften

- Metallglanz
- Mechanische Verformbarkeit
- Elektrische Leitfähigkeit
- Wärmeleitfähigkeit



Kupferdraht auf Goldfolie



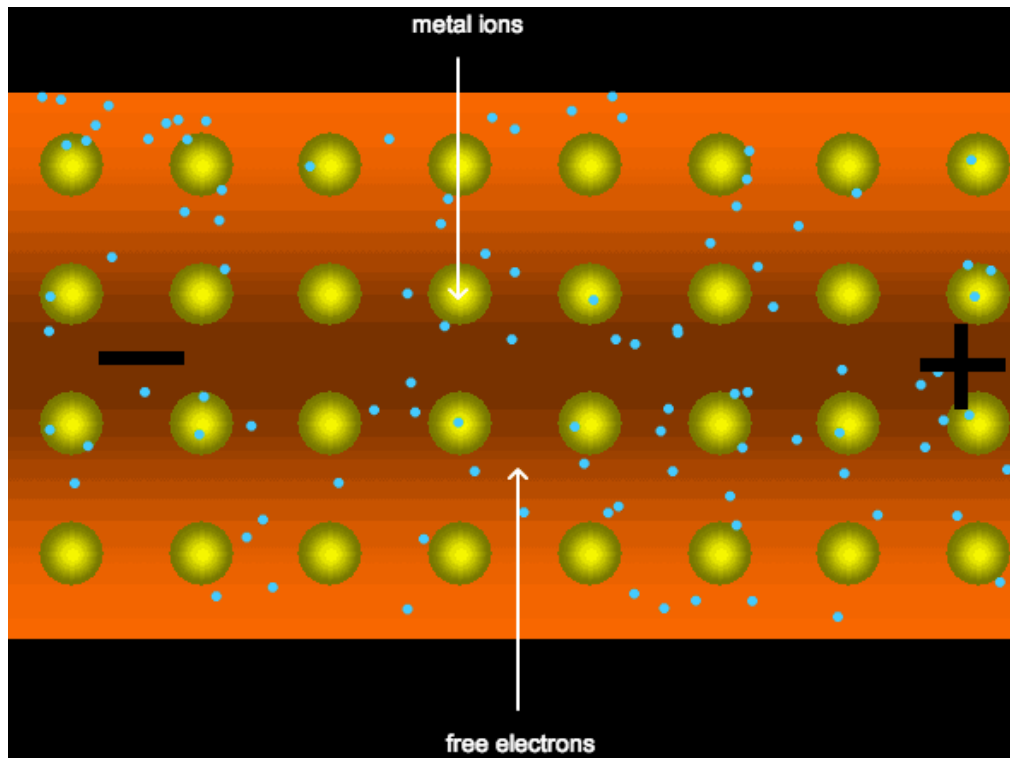
Elementares Kobalt



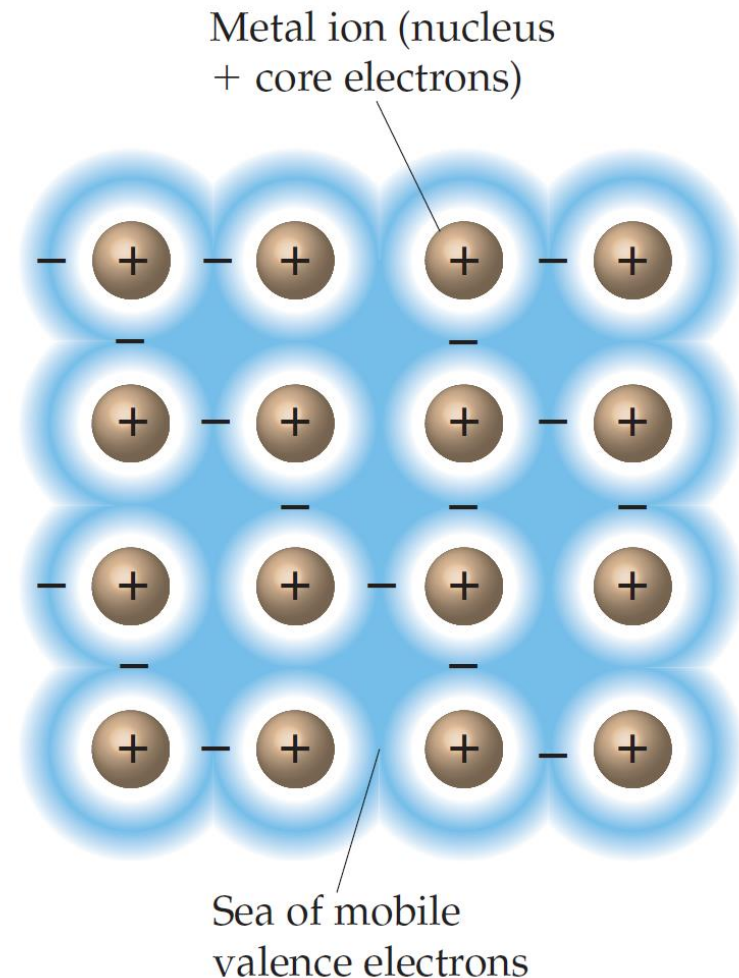
Platin Kristalle

# Metallbindung - Elektronengasmodell

- ⇒ **Valenzelektronen** locker gebunden; bilden ein **Elektronengas**
- ⇒ **Geschwindigkeit** der Elektronen im Metallgitter **sehr groß**, stoßen ständig mit Metallatomen zusammen, **ändern** dabei ihre **Richtung**.
- ⇒ Beim Anlegen einer **Spannung**: **Bewegung** in Richtung **Anode**
- ⇒ Für **Cu-Draht**, Querschnitt  $1 \text{ mm}^2$ , Strom  $1 \text{ A}$ ,  **$30 \text{ cm / h}$**  ( $< 0.1 \text{ mm / sek}$ )



Drude und Lorentz (um 1900)





# Metallbindung - Bändermodell

## Beispiel: Lithium

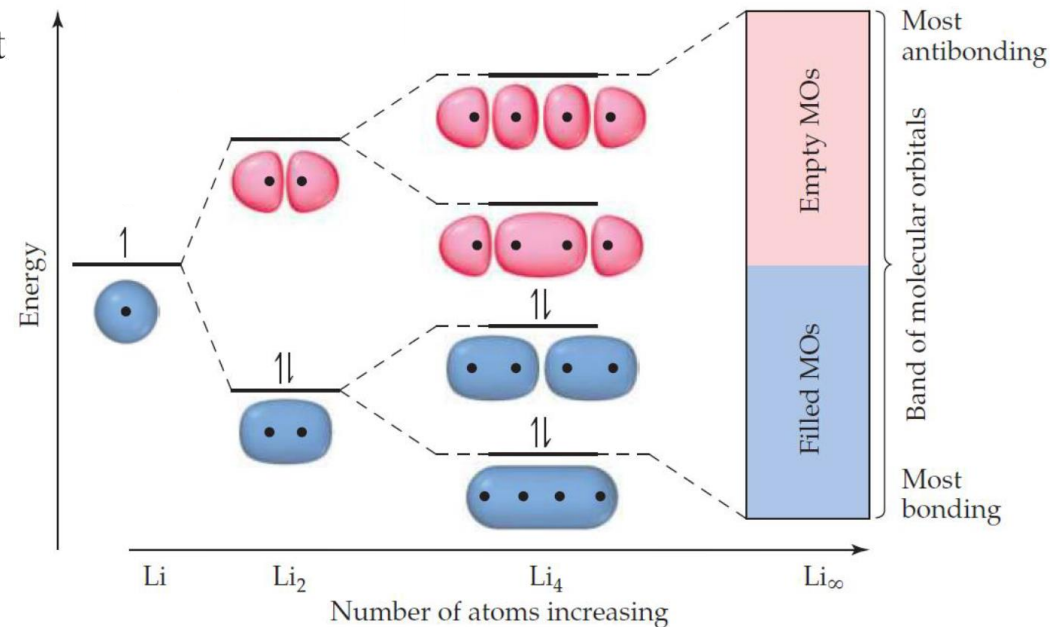
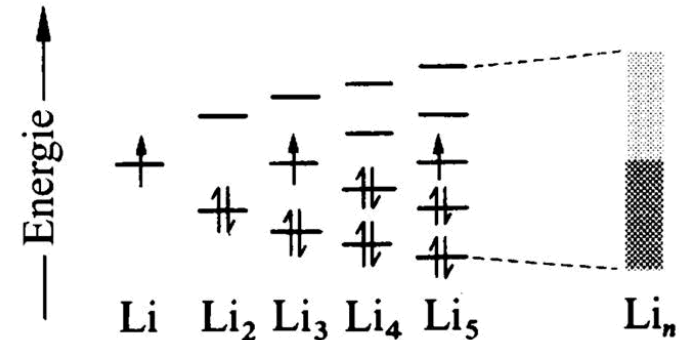
Elektronenkonfiguration:  $1s^2, 2s^1$

**Li-Kristall** wird als ein **Riesenmolekül** betrachtet

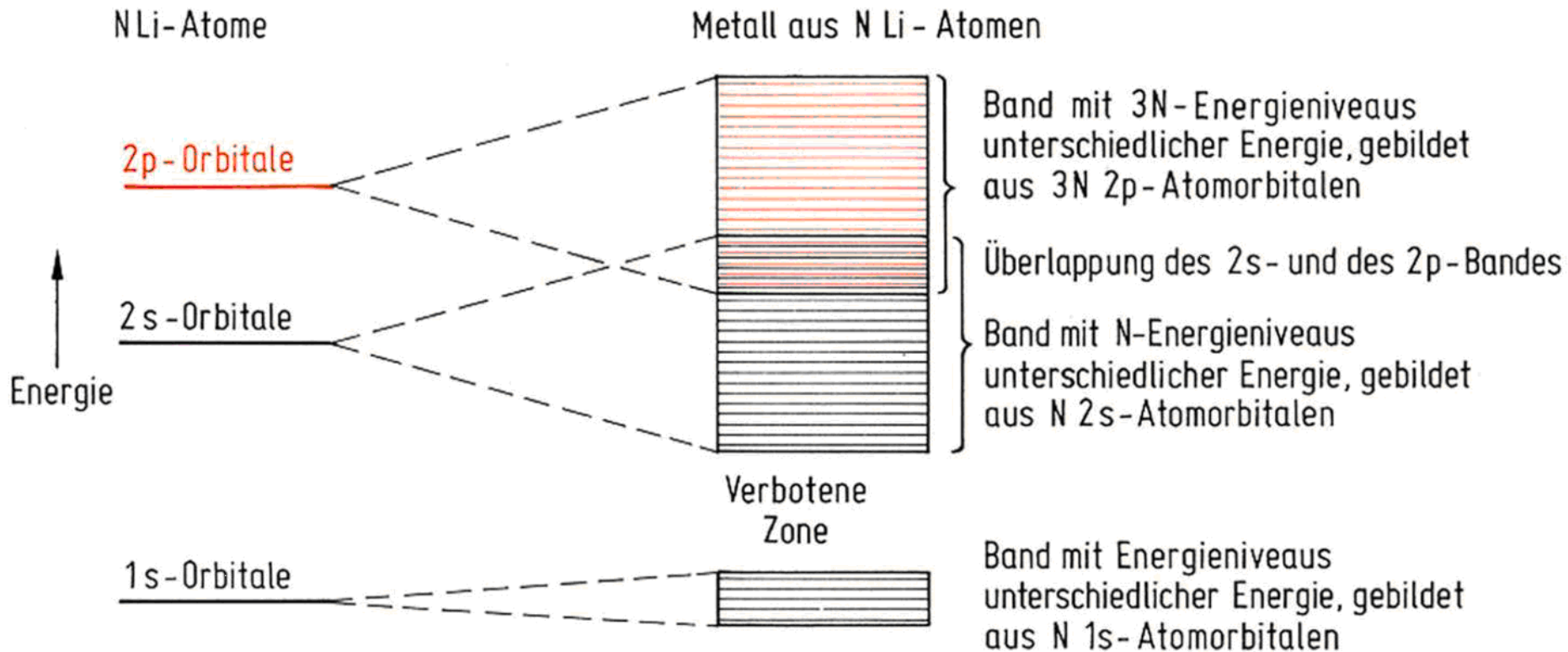
Kombination von **n s-AOs** ergibt **n MOs**,  
bei 1 Mol Li ( $\sim 10^{23}$  Atome) sind es  **$10^{23}$  MOs**

**Energiedifferenz** zwischen den MOs **nimmt** mit  
zunehmender Zahl der Li-Atome **ab** und wird  
bei **sehr großen Zahlen** von Li-Atomen  
**verschwindend klein**.

⇒ Es entsteht ein **Energieband**



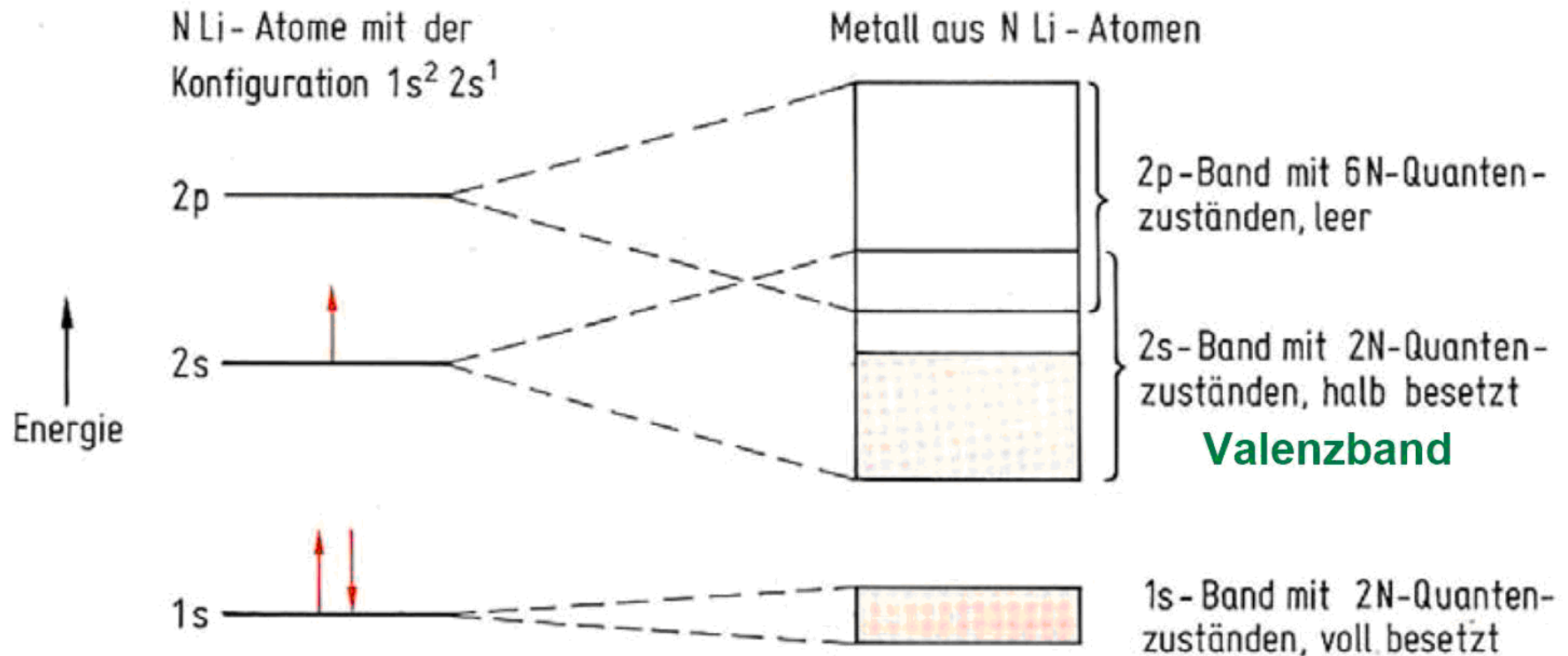
# Metallbindung - Bändermodell



**Energiebreite** der Bänder in der **Größenordnung von eV**

**Abstand** zwischen den **Energieniveaus** in den Bändern für  **$N = 10^{20}$**   
**Atomen** liegt bei etwa  **$10^{-20}$  eV**

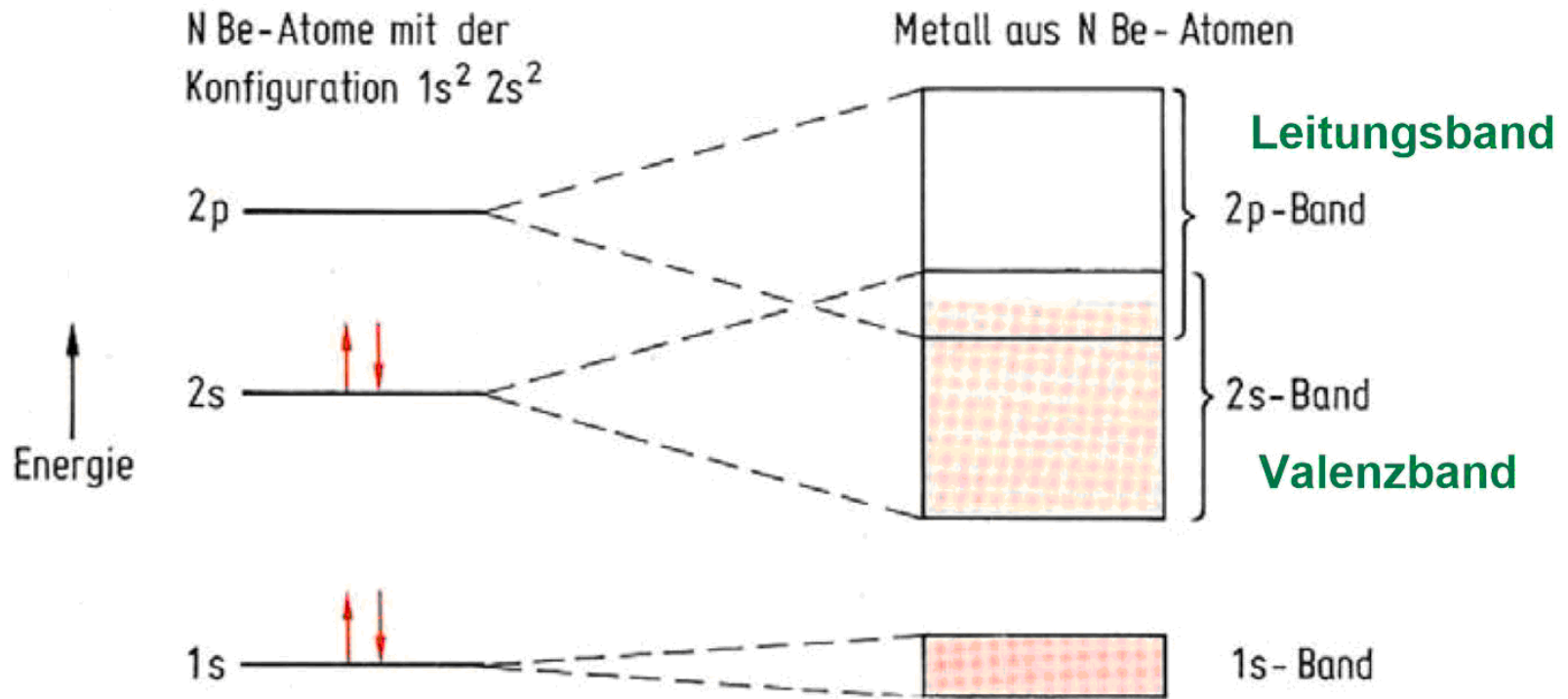
# Metallbindung - Bändermodell



Besetzung der Energieniveaus mit Elektronen; es gilt das Pauli-Prinzip.

- ⇒ **1s-Band** ist **vollständig besetzt**
- ⇒ **2s-Band** ist **halb besetzt**
- ⇒ **Energiereiche Elektronen** vom **Valenzband** können leicht in einen **unbesetzten Elektronenzustand angehoben** werden und sorgen für die elektrische Leitfähigkeit.

# Metallbindung - Bändermodell



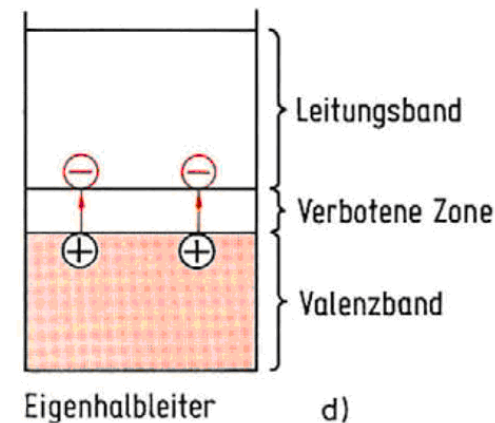
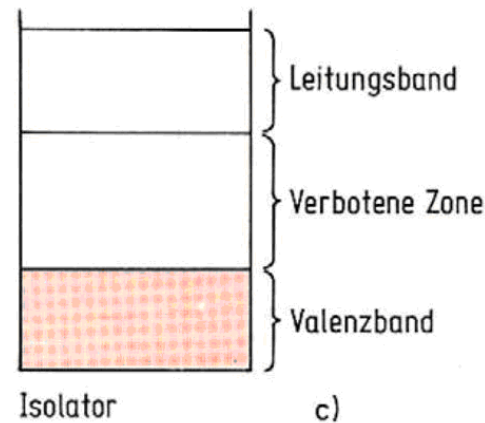
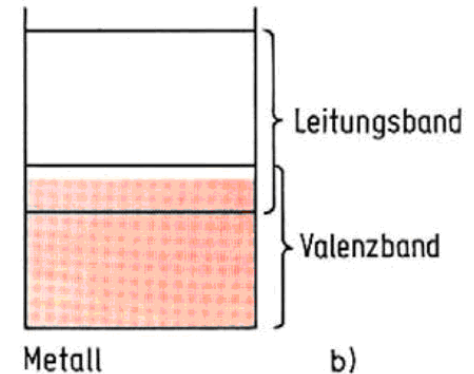
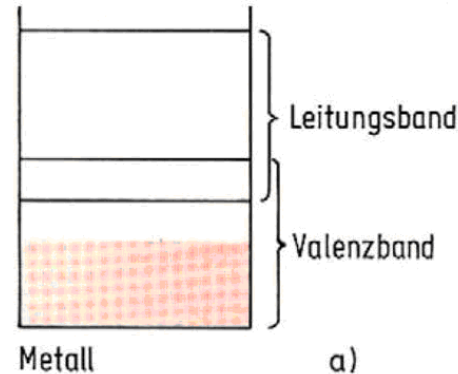
**Beispiel Beryllium:** Elektronenkonfiguration  $1s^2, 2s^2$

- ⇒ **1s-Band** ist **vollständig besetzt**
- ⇒ **2s-Band** ist **vollständig besetzt**
- ⇒ Volles **2s-Band überlappt** mit freiem **2p-Band**
- ⇒ **Energiereiche Elektronen** vom **Valenzband (2s)** können leicht in einen **unbesetzten Elektronenzustand** im **2p-Band (Leitungsband)** angehoben werden und sorgen für die elektrische Leitfähigkeit.



# Metallbindung - Bändermodell

- a) **Alkalimetalle:** Valenzband teilweise besetzt,  $\Rightarrow$  **elektr. Leiter**
- b) **Erdalkalimetalle:** Valenzband voll besetzt; **überlappt** mit **Leitungsband**,  $\Rightarrow$  **elektr. Leiter**
- c) **Diamant:** **Große Energiedifferenz** zwischen Valenzband und Leitungsband (5.2 eV); **verbotene Zone**  $\Rightarrow$  **Isolator**
- d) **Silizium:** **Kleine Energiedifferenz** zwischen Valenzband und Leitungsband (1.09 eV); Anregung energie-reicher Elektronen in das Leitungsband möglich,  $\Rightarrow$  **Eigenhalbleiter**



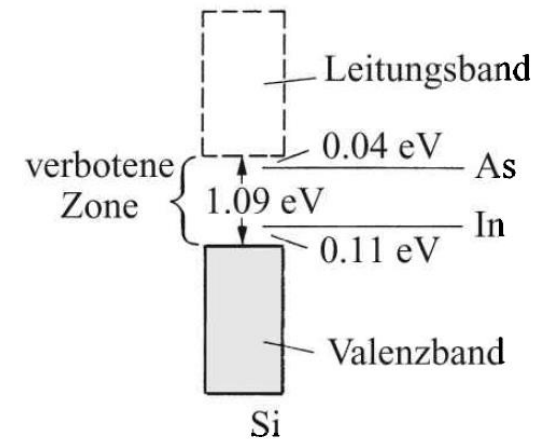
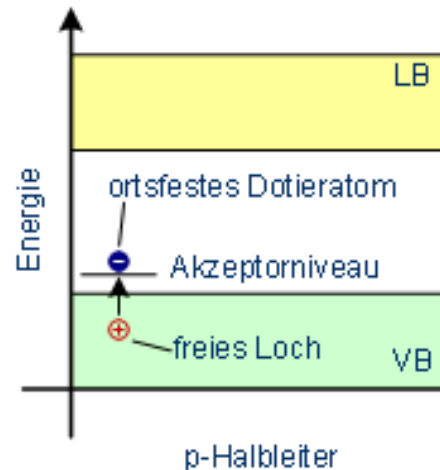
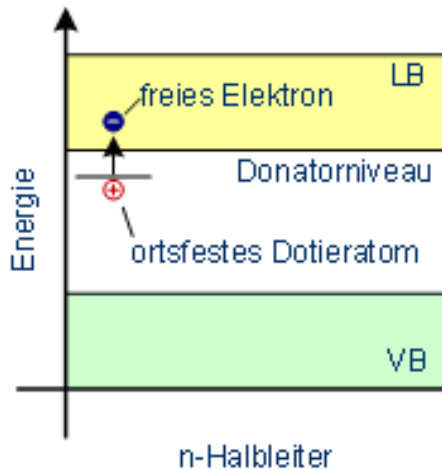
$\Rightarrow$  **Bei Metallen überlappen Valenzband und Leitungsband.**

# Dotierung von Halbleitern

**Erhöhung** der **elektrischen Leitfähigkeit** von Halbleitern durch **Dotierung**.

Einbau von Atomen mit einem **überschüssigen Elektron**  $\Rightarrow$  **n-Halbleiter**,  
**z. B. Si dotiert mit As.**

Einbau von Atomen mit einem **Elektron weniger**  $\Rightarrow$  **p-Halbleiter**,  
**z. B. Si dotiert mit In.**



**n-Dotierung:** besetztes **Donor-Niveau** in der **Nähe** vom **Leitungsband**

**p-Dotierung:** freies **Akzeptor-Niveau** in der **Nähe** vom **Valenzband**

# Elektrische Leitfähigkeit von Metallen

**Hohe Dichte unbesetzter Energiezustände** unmittelbar oberhalb der besetzten Energiezustände, z. B. bei **guter Überlappung** der Bänder, führt zu **hoher elektrischer Leitfähigkeit**.

Li 11,8	Be 18												
Na 23	Mg 25										Al 40		
K 15,9	Ca 23	Sc 1,9	Ti 1,2	V 0,6	Cr 6,5	Mn 20	Fe 11,2	Co 16	Ni 16	Cu 65	Ga 2,2		
Rb 8,6	Sr 3,3	Y 1,7	Zr 2,4	Nb 4,4	Mo 23	Tc 5,6	Ru 8,5	Rh 22	Pd 10	Ag 66	In 12	Sn 10	Sb 2,8
Cs 5,6	Ba 1,7	La 1,7	Hf 3,4	Ta 7,2	W 20	Re 5,3	Os 11	Ir 20	Pt 10	Au 49	Tl 7,1	Pb 5,2	Bi 1

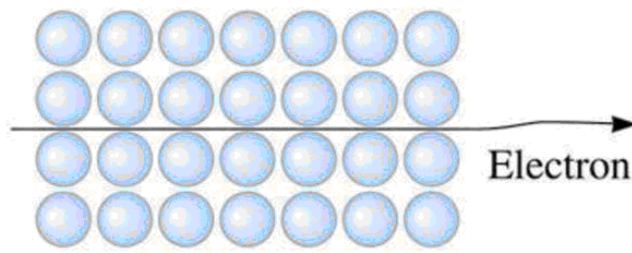
Elektrische Leitfähigkeiten bei 0°C in  $10^6 \text{ S/m}$ .

Zum Vergleich: Si:  $2.5 \cdot 10^{-4}$ , Wasser: 0.05, dest. Wasser:  $5 \cdot 10^{-6}$ .

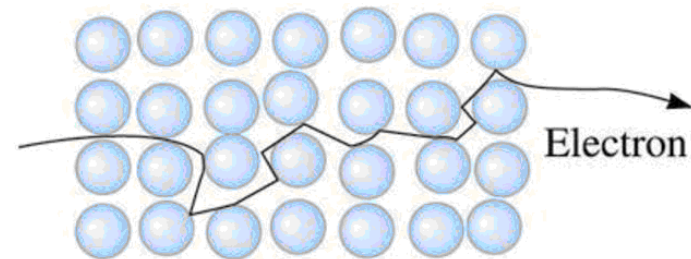
# Elektrische Leitfähigkeit von Metallen

Die elektrische Leitfähigkeit von Metallen nimmt mit steigender Temperatur ab.

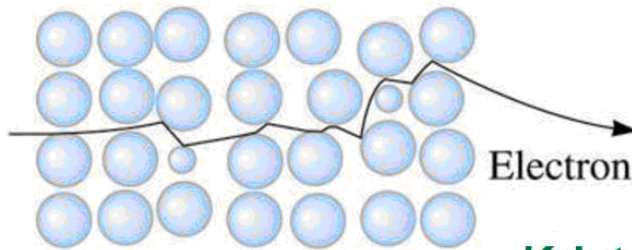
**Grund:** Zunahme der **thermischen Schwingungen** der **Atomrümpfe** sowie von **Gitterfehlern**.



(a) **perfekter Kristall**



(b) **Kristall bei hoher Temperatur**



(c) **Kristall mit Gitterdefekten**

Die elektrische Leitfähigkeit von Halbleitern nimmt mit steigender Temperatur zu.

**Grund:** Zunahme der **Anzahl von Ladungsträgern**.



# Strukturen von Metallen

**Räumliche Anordnung** der Metallatome  $\Rightarrow$  **Metallgitter**

Im Gitter weisen die Metallatome **hohe Koordinationszahlen** (KZ) auf: **KZ = 12** oder **8**.

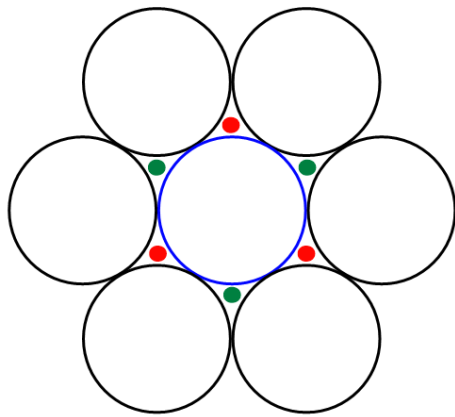
**Koordinationszahl eines Atoms: Zahl der nächsten Nachbarn, die das Atom umgeben.**

Einfaches Modell: **Metallatome als Kugeln**; so angeordnet, dass sie sich **möglichst dicht packen**.

$\Rightarrow$  **Dichteste Kugelpackungen!**

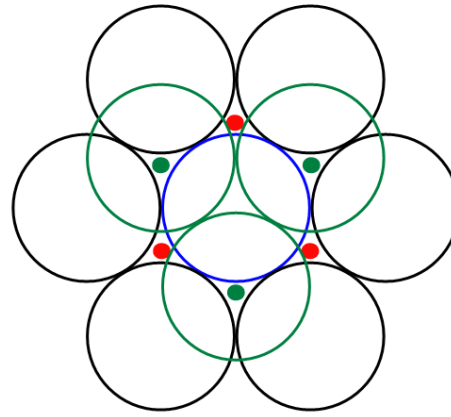
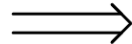


# Strukturen von Metallen



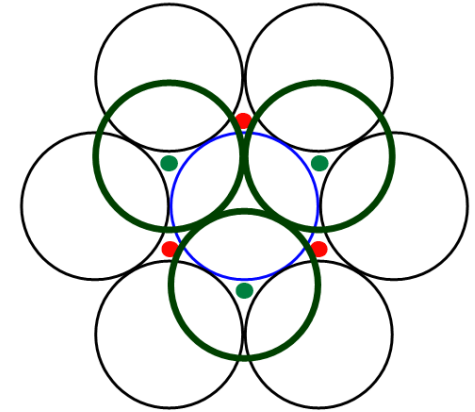
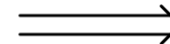
In der Ebene: KZ = 6

Ebene  
drüber



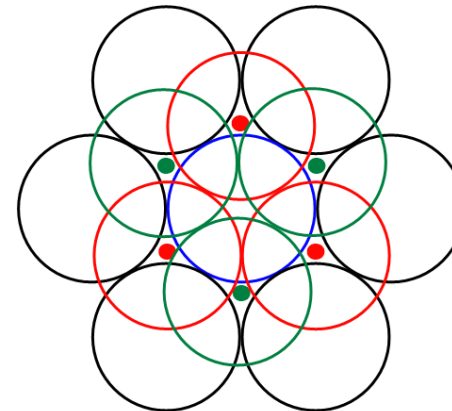
Kugeln nur in jeder  
zweiten Mulde

Ebene  
drunter



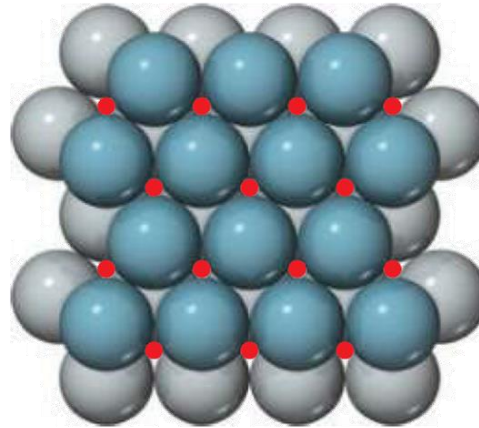
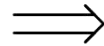
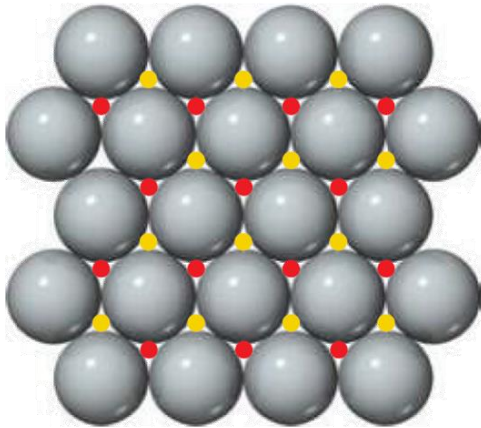
Gleiche Lage wie in Ebene drüber  
Schichtfolge ABABAB...  
Hexagonal dichteste Packung (hcp)  
KZ = 12

Ebene  
drunter

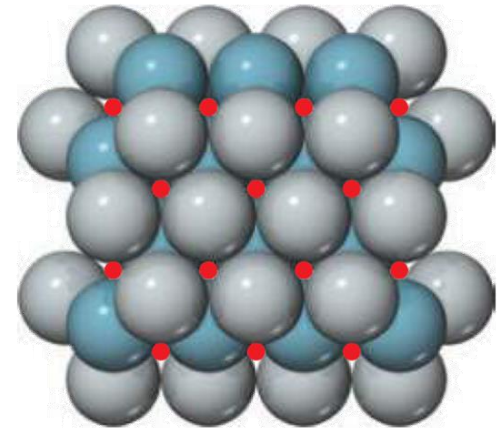
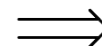


Dritte Lage wird besetzt  
Schichtfolge ABCABC...  
Kubisch dichteste Packung (ccp)  
KZ = 12

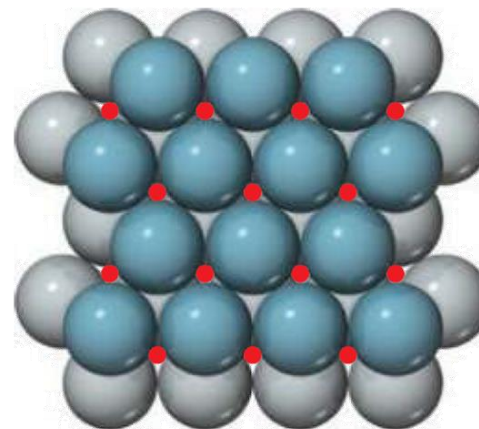
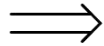
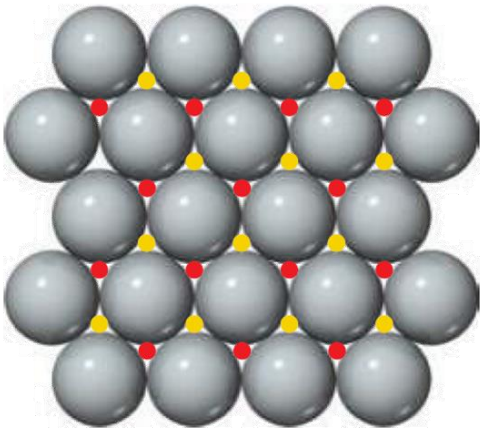
# Strukturen von Metallen



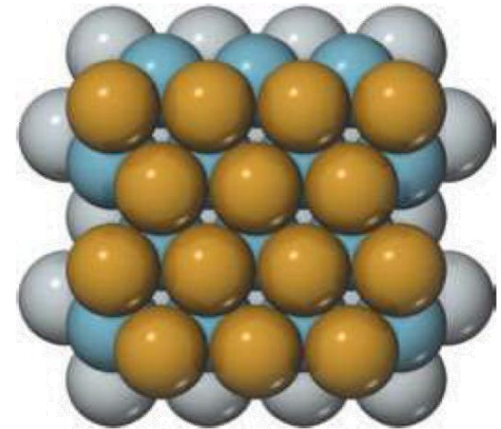
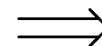
**Zweite Schicht** in **gelb**  
markierte Mulden



**Dritte Schicht** über die  
**erste** Schicht  
**Abfolge ABAB..., hcp**



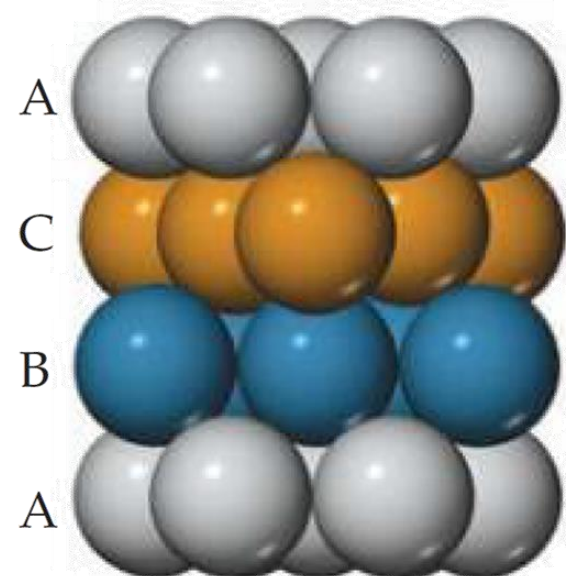
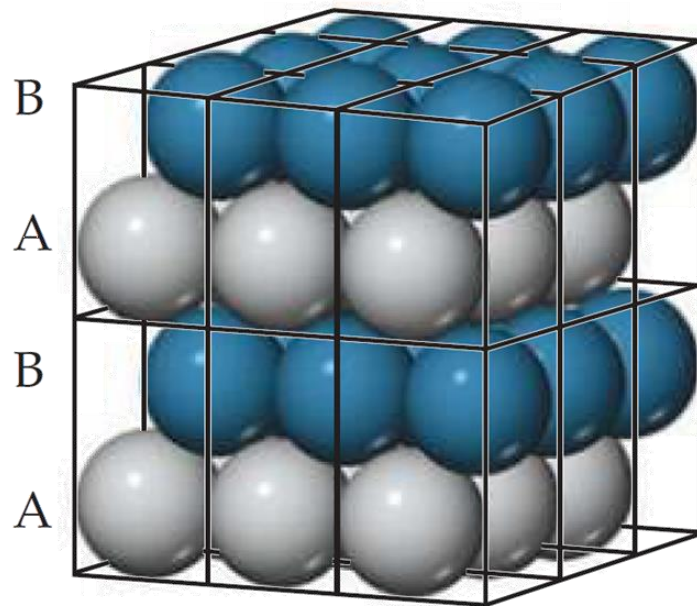
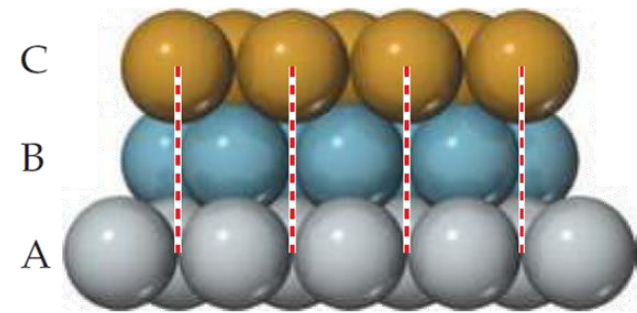
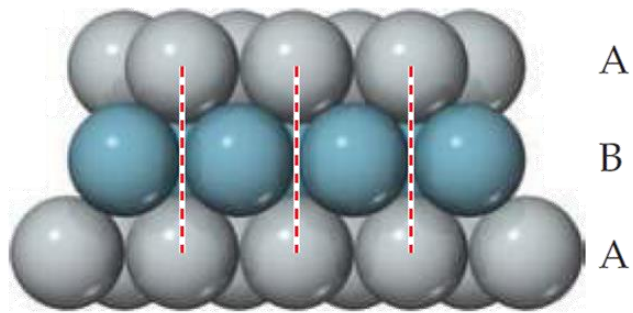
**Zweite Schicht** in **gelb**  
markierte Mulden



**Dritte Schicht** über die **rot**  
markierten Mulden (**dritte Lage**)  
**Abfolge ABCABC..., ccp**



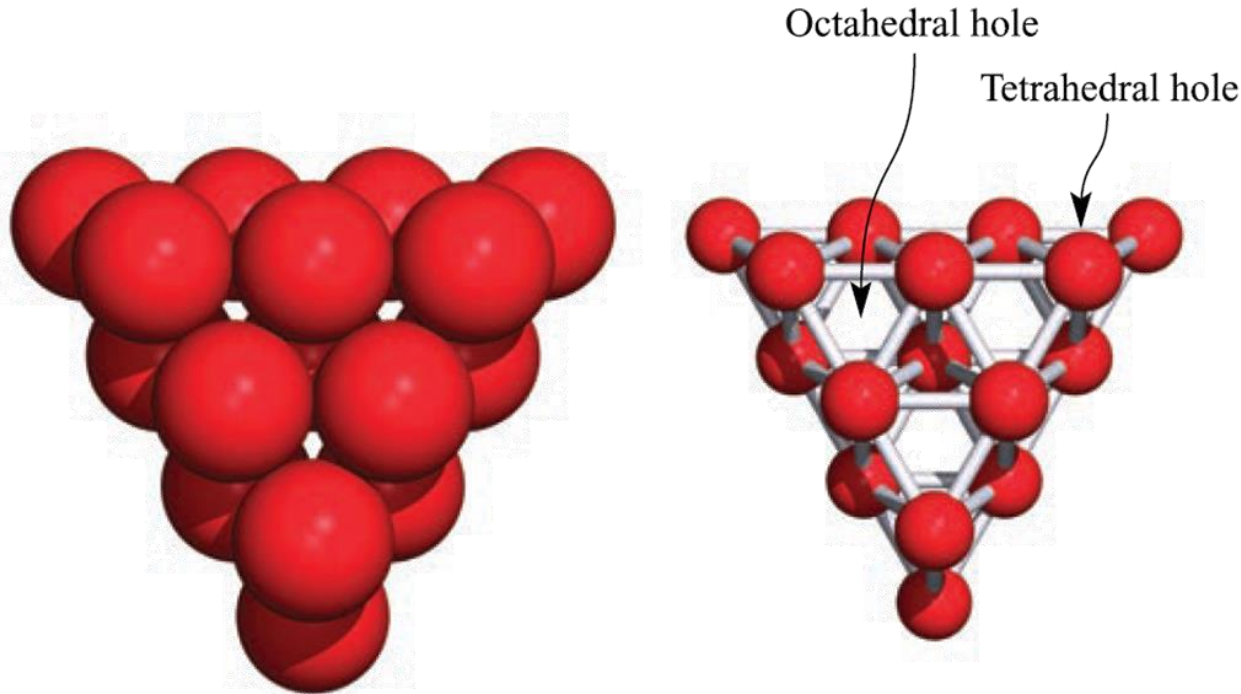
# Strukturen von Metallen





# Tetraederlücken und Oktaederlücken

Hohlräume (Lücken) in den dichtesten Kugelpackungen



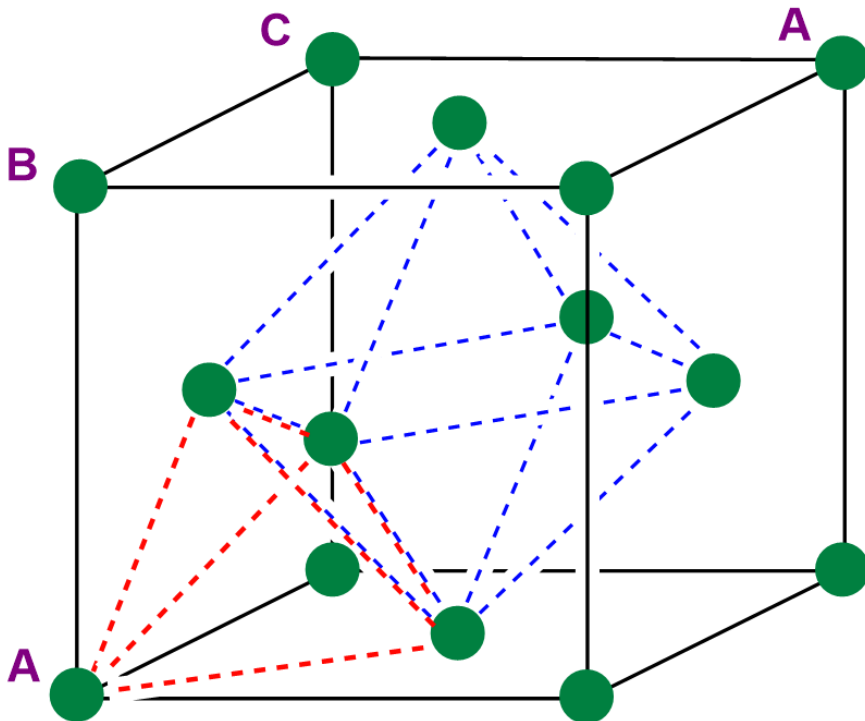
In einer dichtesten Kugelpackung aus **N Atomen** (Kugeln) gibt es **N Oktaederlücken** und **2N Tetraederlücken**.

Die **Oktaederlücken sind größer**: bei einem gegebenen Radius  $R$  der Kugeln der Packung passt in einer **Oktaederlücke** eine Kugel mit Radius  $< 0.41 \times R$  und in einer **Tetraederlücke** eine Kugel mit Radius  $< 0.23 \times R$ .

# Kubisch flächenzentriertes Gitter (ccp)

Die **Elementarzelle** ist die **kleinste Einheit**, aus der durch **Translation** in drei Richtungen das **Kristallgitter** aufgebaut werden kann.

## Kubisch flächenzentriertes Gitter (dichteste Kugelpackung)



**Atome** an den **Ecken** und den **Flächenmitten** eines **Würfels**

Die **Elementarzelle** enthält:

⇒  $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$  **Atome**.

⇒  $1 + 12 \times 1/4 = 4$  **Oktaederlücken**

⇒ **8 Tetraederlücken**

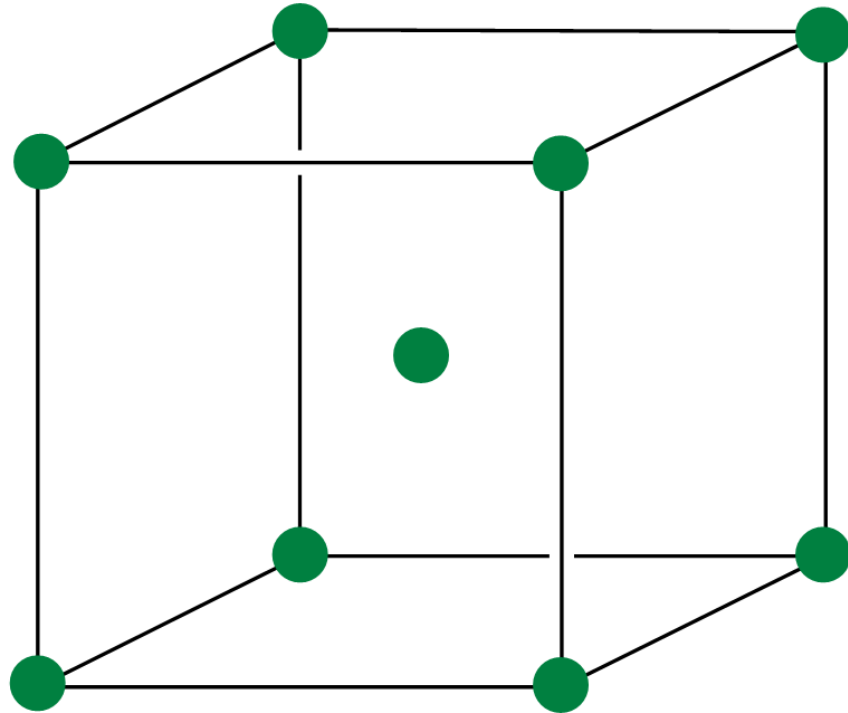
Abfolge der Schichten: **ABCABC...**

Schichten **senkrecht zur Raumdiagonale**

**Raumerfüllung: 74%**

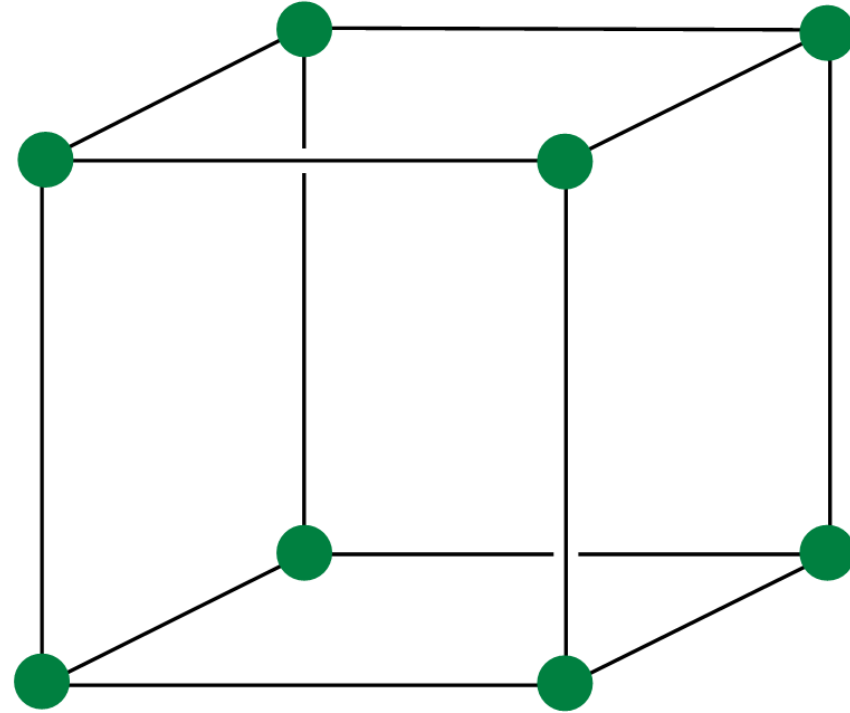
# Kubisch innenzentriertes und kubisch primitives Gitter

Kubisch innenzentriert



Atome an den **Ecken** und in  
der **Mitte** eines Würfels  
**KZ = 8, Raumerfüllung 68%**

Kubisch primitiv



Atome an den **Ecken** eines Würfels  
**KZ = 6, Raumerfüllung 52%**

**Keine dichteste Packungen!**

# Strukturen der Metalle

Periodic table showing crystal structures for elements:

- b.c.c. (red)
- h.c.p. (green)
- f.c.c. (blue)
- eigener Typ (white)

Li	Be																		
Na	Mg												Al						
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb					
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi					

### Kubisch flächenzentriert (fcc): Cu-Typ, Al-Typ, A1-Typ

## Hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp): Mg-Typ, A3-Typ

### Kubisch innenzentriert (bcc): W-Typ, A2-Typ

Metalle sind oft **di-** oder **polymorph**; d.h. sie kristallisieren in **mehreren Gittern**, z. B. Co: in hexagonal und kubisch dichteste Packung.

**Polymorphie: das Auftreten eines Elements oder einer Verbindung in mehreren Kristallformen.**

Beispiel: **Diamant** und **Graphit** sind **polymorphe Formen** des **Kohlenstoffs**.