

1. Metalle unter sich

Im vorangehenden Kapitel haben wir begründet, warum Metallatome mit Nichtmetallatomen üblicherweise keine Kovalenzbindungen ausbilden. Wie sieht die Sache nun aber aus, wenn mehrere Metallatome miteinander gebunden werden sollen?

Von der Elektronegativitätsdifferenz her betrachtet liegt ein ähnlicher Fall vor wie bei der Bindung zwischen zwei Nichtmetallatomen. Die Elektronegativitäten aller Metalle sind grössenmässig vergleichbar. Deswegen resultieren im Normalfall ΔEN -Werte unter 1.5 (vgl.: $\Delta EN_{H-F} = 1.8$; $\Delta EN_{Li-F} = 3.00$). Damit sind Kovalenzbindungen zwischen Metallatomen im Prinzip möglich und treten – wenn auch eher selten – tatsächlich auf. Ein Elektronentransfer zwischen den beteiligten Metall-Atomen - und damit auch die Ausbildung von Ionenbindungen - ist unter den gegebenen Umständen allerdings nicht möglich.

Die wenigen Kovalenzbindungen, die ein Metall-Atom im Prinzip auszubilden vermag, schirmen den positiv geladenen Atomrumpf nur sehr einseitig gegen aussen ab. Dort, wo leere Kugelwolken in der Valenzschale vorliegen, bietet sich diese positive Ladung der Umgebung praktisch ungedrosselt an. Dies führt zu einer hohen Reaktivität des entstehenden Moleküls, d.h. das gebildete Teilchen ist unter den üblichen Bedingungen nicht beständig; obwohl der bei der Bildung von Kovalenzbindungen resultierende Energiezustand tiefer liegt als derjenige isolierter Atome.

Welche Bindungsverhältnisse nun tatsächlich vorliegen, lassen sich mit Hilfe der typischen metallischen Eigenschaft herleiten.

Aufgabe: Zählen Sie einige typische metallische Eigenschaften auf:

Vor allem die elektrische Leitfähigkeit gibt uns Hinweise, wie ein Modell der metallischen Bindung aussehen könnte.

Aufgaben

1. Unter welchen Voraussetzungen ist ein Stoff elektrisch leitfähig?

Welche dieser Voraussetzungen treffen wohl am ehesten auf einen metallischen Stoff wie z.B. Eisen zu? Begründen Sie Ihre Vermutung.

Aus welchen kleinsten Teilchen müsste auf Grund Ihrer Überlegungen z.B. Eisen aufgebaut sein?

Die Metalle sind in der Regel bei Raumtemperatur fest. Dies bedeutet, dass die Anordnung der Bausteine im Inneren eines Metalls dicht an dicht und regelmässig ist. Zudem müssen wir bei der metallischen Bindung auf Grund der guten elektrischen Leitfähigkeit davon ausgehen, dass die Valenzelektronen sozusagen „frei“ beweglich sind. Sie bilden damit eine negativ geladene Kittsubstanz für die positiv geladenen Atomrümpfe. Zwischen diesen Valenzelektronen und den Atomrümpfen wirken die anziehenden Coulomb-Kräfte und halten dadurch das Metall zusammen. Daraus ergibt sich eine mögliche Vorstellung, die wie folgt aussehen kann:

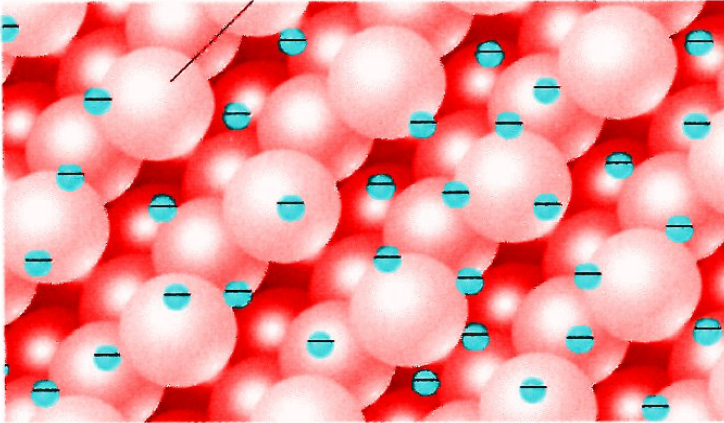


Abb. 1: Hier sind die regelmässig angeordneten Atomrümpfe (rot) der Metall-Atome und die frei beweglichen Valenzelektronen (blau) dargestellt.

Die nebenstehende Darstellung (Abbildung 1) zeigt sehr schön den festen Zustand eines Metalls. Doch wie sollen sich die Valenzelektronen bei solch beengten Raumverhältnissen „frei“ durch das ganze Metall bewegen können?

Eine gängige Vorstellung zur Erklärung dieser Eigenschaft ist die einer „Superwolke“. Dazu stellt man sich die Valenzelektronen nicht als Teilchen vor, sondern als Ladungs- bzw. Kugelwolken. Die Kugelwolken aller Valenzelektronen aller Metall-Atome in einem metallischen Stoff überlagern sich gegenseitig und bilden eine einzige, negativ geladene, bindende Superwolke (vgl. Darstellung in Abbildung 2):

In einer anschaulichen Vorstellung verhalten sich die Valenzelektronen innerhalb eines Metalls wie die kleinsten Teilchen eines Gases, das durch die Zwischenräume eines porösen Festkörpers strömt. Dieses Bild hat der Metallbindung auch den Namen **Elektronengas-Bindung** eingetragen. Achtung: diese bildliche Vorstellung entspricht aber nicht der Realität, denn selbstverständlich gibt es keine isolierten, frei beweglichen Elektronen, die einen gasförmigen Reinstoff ausmachen!

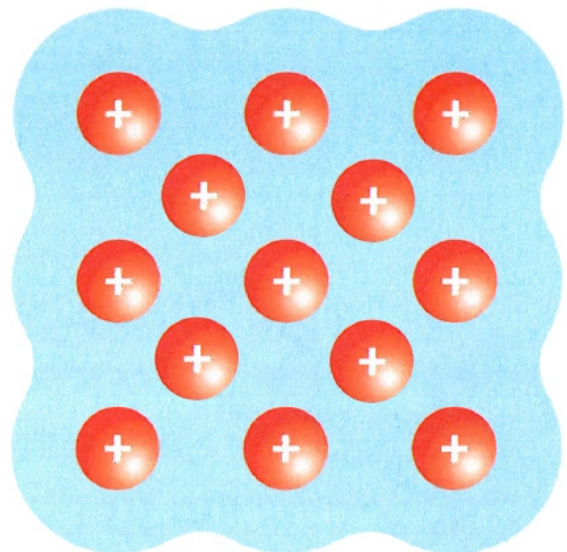


Abb. 2: Die Valenzelektronen bilden eine einzige, bindende Superwolke (blau). Diese negativ geladene Kittsubstanz hält die positiv geladenen Metall-Rümpfe (rot) mittels Coulomb-Kräften zusammen.

Das Verhalten der Valenz-Elektronen bei der Metallbindung steht in deutlichem Gegensatz zu demjenigen in den beiden früher besprochenen Bindungstypen. Trotz vieler frappanter Unterschiede haben die Kovalenzbindung und die Ionenbindung nämlich eines gemeinsam: die Elektronen, welche an der Ausbildung der Bindung beteiligt sind, befinden sich an einem genau definierten Ort innerhalb der Valenzschale der Atome bzw. Ionen und verbleiben auch dort. Es sind sogenannte **lokalisierte Elektronen** (lateinisch: locus = Ort). Bei der Metallbindung treten hingegen **delokalisierte Elektronen** auf.

2. Ausgewählte Eigenschaften metallischer Stoffe

2.1 Verformbarkeit (Duktilität)

Die Eigenschaft, im festen Zustand auf mechanischen Druck hin verformbar zu sein, wird **Duktilität** genannt. In dieser Eigenschaft unterscheiden sich die metallischen Stoffe sehr deutlich von den Salzen, die als Festkörper ausgesprochen spröde sind. Die folgenden Abbildungen 3 und 4 zeigen, warum dies so ist:

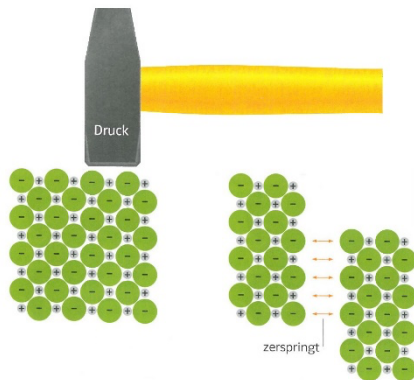


Abb. 3: Verschieben sich zwei Ebenen innerhalb eines Salzkristalls um eine Ionenlage, so treffen eine Vielzahl gleichnamig geladener Ionen aufeinander. Es kommt damit zu einer starken Coulomb-Abstoßung zwischen den beiden Ebenen und letztlich zum Auseinanderbrechen des Kristalls.

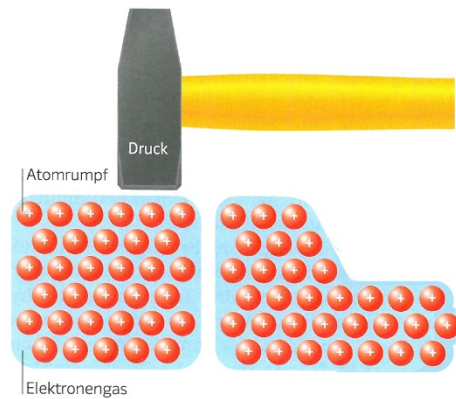


Abb. 4: Verschieben sich Ebenen innerhalb eines Metallgitters, so ergibt sich nach der Verschiebung im Prinzip wieder dieselbe Situation, wie sie schon vor Einwirkung der Kraft herrschte. Die Rümpfe verschieben sich, die delokalisierten Elektronen verschieben sich mit ihnen. So bleibt die anziehende Wechselwirkung auch während und nach der Verschiebung der Rümpfe bestehen.

2.2 Elektrische Leitfähigkeit

Da sich die Elektronen bereits ohne äusseren Einfluss durch das gesamte Metallgitter bewegen, leuchtet es unmittelbar ein, dass Metalle den elektrischen Strom sowohl im festen wie auch im flüssigen Zustand leiten können. Elektrischer Strom bedeutet ja letztlich Verschiebung von elektrischer Ladung. Während bei den Salzen aber erst in geschmolzenem oder gelöstem Zustand frei bewegliche Ladungsträger vorliegen, die verschoben werden können, nämlich die Ionen (**Leiter 2. Klasse**), kann bei den Metallen der Ladungsfluss auch im festen Zustand von den delokalisierten Elektronen übernommen werden (**Leiter 1. Klasse**).

Die elektrische Leitfähigkeit ist temperaturabhängig. Wenn metallische Stoffe erwärmt werden, sinkt deren Leitfähigkeit. Der Grund dafür liegt in den grösseren Rumpfschwingungen der Gitterbausteine. Dadurch werden die Elektronen in ihrer Bewegung behindert und die elektrische Leitfähigkeit sinkt, d.h. der elektrische Widerstand steigt an. Umgekehrt tritt bei ca. 40 Metallen und etwa 10 000 Legierungen und Verbindungen bei extremer Abkühlung **Supraleitfähigkeit** ein. Das heisst, der betreffende Stoff weist unterhalb seiner so genannten Sprungtemperatur keinen elektrischen Widerstand mehr auf. Die meisten metallischen Elemente zeigen dieses Verhalten und haben eine sehr niedrige Sprungtemperatur im Bereich weniger Kelvin.

2.3 Wärmeleitfähigkeit

Eine weitere wichtige Eigenschaft von Metallen ist ihre gute Wärmeleitfähigkeit. Diese lässt sich ebenfalls durch den Aufbau von Metallen aus dicht gepackten Atomrümpfen und delokalisierten Elektronen erklären. Wird ein Metallstück an einer Stelle erwärmt, führt dies zu stärkeren Schwingungen der Gitterbausteine. Durch das Aneinanderstossen der Atomrümpfe überträgt sich die erhöhte Bewegungsenergie nach und nach auch auf die entfernteren Teile des Metallstücks. Diese Eigenschaft nutzt man beispielsweise bei Kochtöpfen aus.

Wenn man Metalle berührt, fühlen sie sich oft kalt an. Auch diese Eigenschaft ist auf die gute Wärmeleitfähigkeit der Metalle zurückzuführen. Sie nehmen die Wärme der Haut schnell auf und leiten diese weiter. Nach und nach erwärmt sich somit das ganze Metall gleichmässig.

3. Legierungen

Legierungen sind metallische Stoffe, die mindestens zwei verschiedene Metalle enthalten. Auffallend ist, dass dabei die beiden Metallatomsorten in praktisch beliebigen Verhältnissen vorliegen können. Da auch Legierungen elektrisch leitfähig sind, liegt ebenfalls eine metallische Bindung vor. Im Modell kann man sich Legierungen etwa so wie in den Abbildungen 5 und 6 vorstellen:

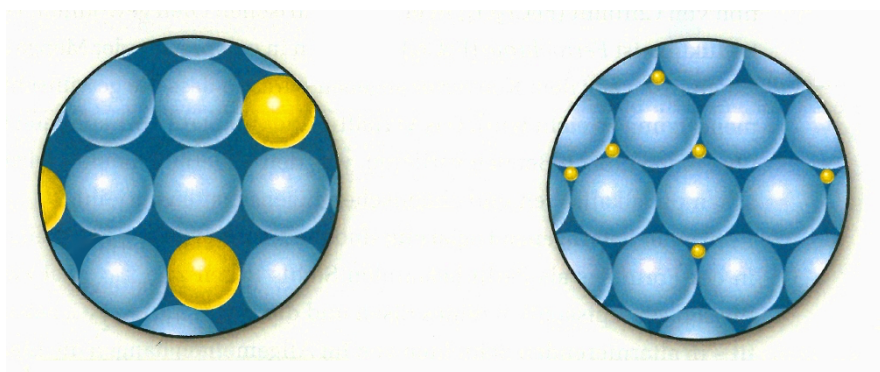


Abb. 5

Abb. 6

Je nach Grössenverhältnissen der beteiligten Atome können die dazu legierten Metalle (gelb) in die Schichten (Abb. 5) der ursprünglichen Metalle (blau) eingelagert werden oder zwischen die Schichten (Abb. 6). Dadurch wird der regelmässige Aufbau der Schichten mehr oder weniger stark gestört. Diese Störung des Gitteraufbaus wirkt sich auf die Eigenschaften der legierten Metalle aus.

Verminderung der Duktilität durch Legieren

Schauen wir uns das an einem Beispiel an: Schmilzt man z. B. 80 Teile weiches Kupfer und 20 Teile weiches Zinn zusammen, erhält man die harte Bronze. Diese ist wesentlich härter als Kupfer. Der Grund: Beim Erstarren der Legierung lagern sich in die Schichten aus kleinen Kupferatomen (Durchmesser 1.28 Angström) grosse Zinnatome (1.55 Angström) ein und verhindern so, dass die Gitterschichten beim Verformen leicht aneinander vorbeigleiten können. Die Zinnatome wirken sozusagen als „Sand im Getriebe“.

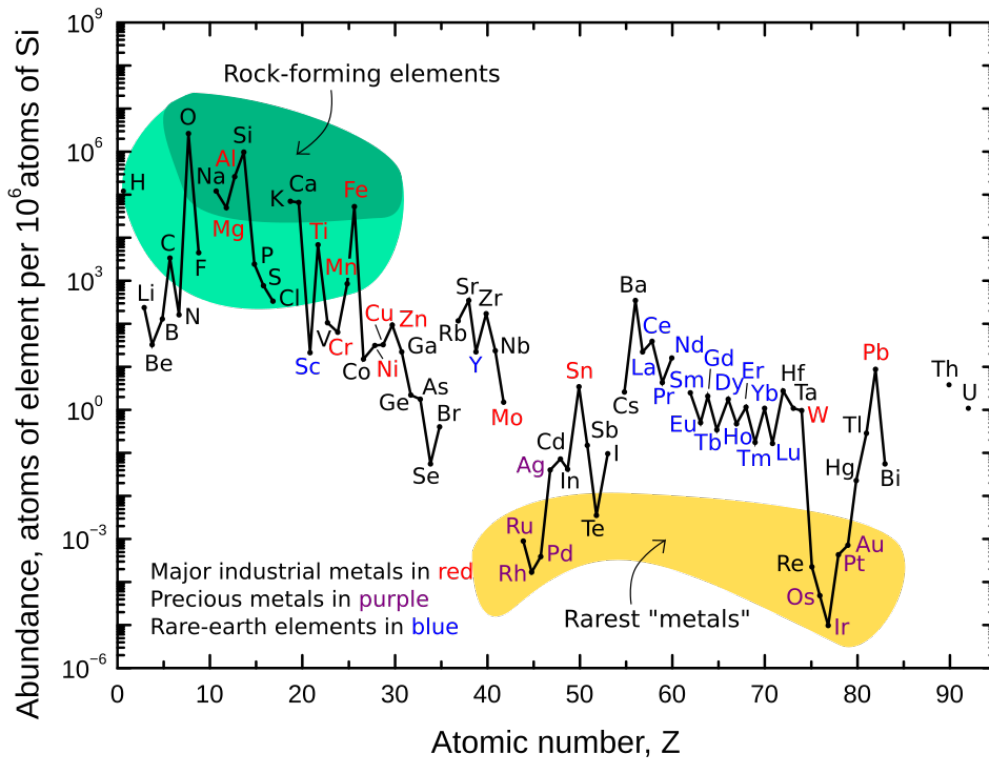
Die meisten metallischen Stoffe, mit denen wir es im Alltag zu tun haben, sind eigentlich Legierungen. Die folgende Liste führt einige bekannte Beispiele auf:

Name der Legierung	Zusammensetzung in % (Bsp.)	Verwendung
Bronze	Cu: 70-90; Sn: 5-25; Si, P: 1	Maschinenteile, Plastiken, Glocken
Messing	Cu: 20-80; Zn: Rest	Maschinenteile, Armaturen, Beschläge, Musikinstrumente
Stähle, z.B: Chromnickelstahl	Fe: 70; C: 0,2; Cr:20; Ni:8; Si,Mn:1	Panzerplatten, Spülen und Armaturen
Duraluminium	Al: 95; Cu:3; Mg:1; Mn: 1	Fahrzeug- und Flugzeugbau, Profile
Woodsches Metall	Bi: 50; Pb: 25; Cd: 12.5; Sn: 12.5	Sicherung in Sprinkleranlagen oder elektrische Sicherungen
Goldlegierungen (750)		
Rotgold	Au:75; Ag: 5; Cu: 20	Schmuckherstellung
Weissgold	Au:75; Pd: 16; div.:9	
Gelbgold	Au:75; Ag: 12.5; Cu:12.5	
Sterlingsilber	Ag: 92.5; div. (oft Cu): 7.5	Münzen, Schmuck und Besteck
Neusilber	Cu: 47-64; Ni: 10-25; Zn: 15-42	Essbesteck, Servicebesteck

4. Keine Zukunft ohne seltene Metalle

Seltene Metalle wurden in den letzten Jahren immer häufiger eingesetzt. Insbesondere mit dem Aufkommen der Smartphones, Notebooks, LED-Leuchten, Elektromotoren, Photovoltaik etc. ist der Bedarf an seltenen Metallen stark angestiegen.

Unter geochemisch seltenen Metallen versteht man metallische Stoffe, die in der Erdkruste in einer Konzentration von weniger als 0,01 Gewichtsprozenten vorkommen.



Quelle: (U.S. Geological Survey, 2024)

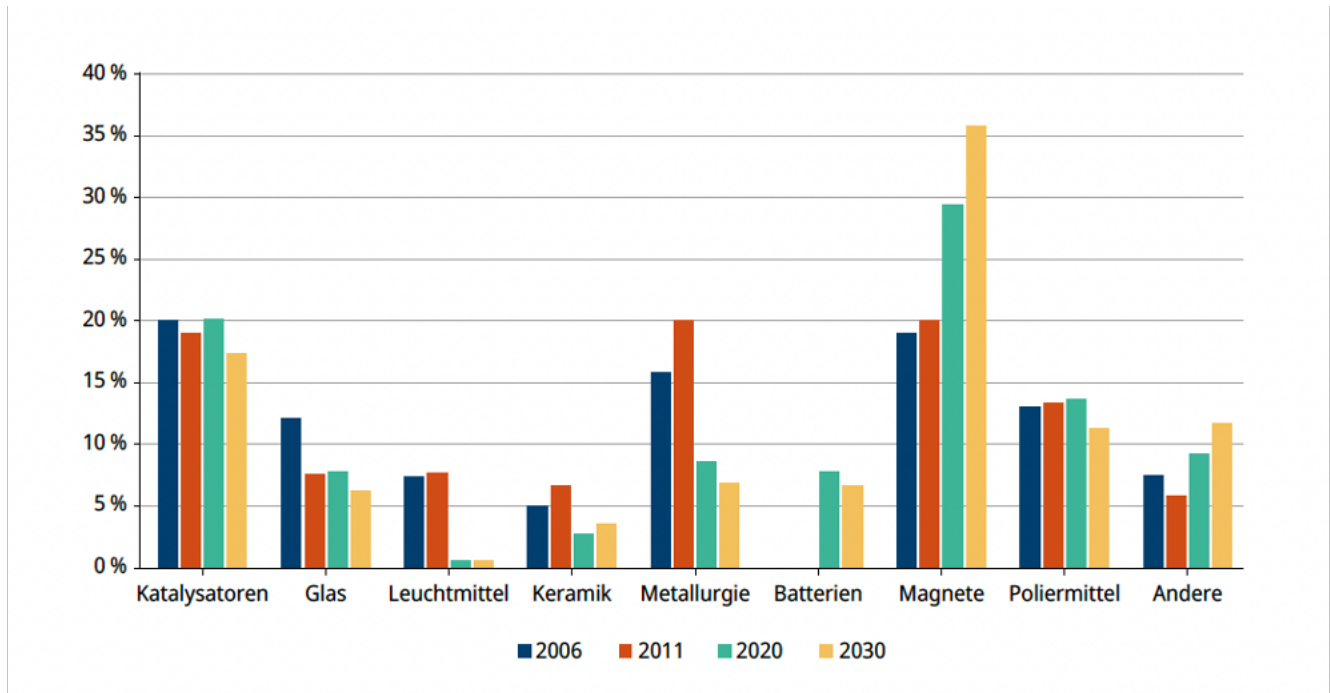
Wie die obige Abbildung zeigt, gehören zu den seltenen Metallen sowohl die Edelmetalle (violett) als auch die Seltenerdmetalle (blau, früher als „Seltene Erden“ bezeichnet). Noch zu Beginn des vorigen Jahrhunderts waren seltene Metalle wie Gallium, Indium, Platin, Palladium, Tantal oder die Seltenerdmetalle als Rohstoffe für Technologien und Produkte kaum ein Thema. In den vergangenen Jahrzehnten hat jedoch die Nachfrage nach diesen seltenen Metallen signifikant zugenommen, weil ihre spezifischen Eigenschaften für diverse Hightech-Anwendungen unentbehrlich sind. So wurden z.B. bei den Elementen Gallium, Indium, Iridium, Palladium, Rhenium, Rhodium und Ruthenium mehr als 80 Prozent der Mengen, die seit 1900 aus Lagerstätten gewonnenen wurden, erst in den vergangenen 40 Jahren abgebaut. Wie die steigende Nachfrage mittel- bis längerfristig befriedigt werden kann, wird kontrovers diskutiert. Verschiedene Studien gehen davon aus, dass die Nachfrage nach seltenen Metallen mit der verstärkten Nutzung von "Zukunftstechnologien" weiter steigen wird und zu Versorgungsengpässen führen könnte.

4.2 Weitere Verwendungsbeispiele seltener Metalle

Platin beispielsweise benötigt man für die Herstellung von Autokatalysatoren, Tantal für die Produktion von Flugzeugturbinen oder Mikrokondensatoren, die in Mobiltelefonen Verwendung finden. Indium ist in Verbindung mit Zinn als transparenter Stromleiter ein wichtiges Element für den Bau von Flachbildschirmen und Lithium wird für die Herstellung von wieder aufladbaren Batterien benötigt.

Zündkerzen in Autos enthalten eine Yttrium-Legierung, die ihre Lebensdauer verlängert und den Benzinverbrauch senkt. Cer sorgt dafür, dass Autolacke und Scheiben nicht mehr so schnell verkratzen wie früher. Es macht Oberflächen widerstandsfähiger.

Die folgende Abbildung zeigt Entwicklung des weltweiten Verbrauchs von Seltenen Erden nach den wichtigsten Anwendungsgebieten:



5. Aufgaben

1.
 - a) Warum sind Kovalenzbindungen zwischen Metallatomen im Prinzip möglich?
 - b) Warum gehen Metallatome aber dennoch keine Kovalenzbindungen unter sich ein?
2. Was versteht man im Zusammenhang mit der Metallbindung unter dem Begriff "Elektronengas"?
3. Welche kleinsten Teilchen weisen Metalle auf, wenn sie sich im gasförmigen Zustand befinden?
4. Inwiefern ist die Aussage, eine Legierung sei ein Gemisch, nicht ganz korrekt?
5. Zeichnen Sie einen Ausschnitt aus dem Gitter eines mit Kohlenstoff gehärteten Stahls!
6. Warum nehmen die Schmelzpunkte der Alkalimetalle von oben nach unten tendenziell ab?

6. Lösungen

1.
 - a) Kovalenzbindungen sind im Prinzip immer dann möglich, wenn ein Elektronenpaar (eine doppelt besetzte Kugelwolke) gleichzeitig Bestandteil der Valenzschale zweier verschiedener Atome sein kann. Dies bedingt, dass die zu bindenden Atome eine nicht allzu grosse Elektronegativitäts-differenz aufweisen. Im Falle zweier Metallatome (beide Bindungspartner weisen eine relativ kleine Elektronegativität auf) ist diese Bedingung erfüllt.
 - b) Die entstehenden Moleküle wären von der Elektronenstruktur her betrachtet recht unsymmetrisch aufgebaut und damit sehr reaktiv. Ein energetisch günstiger Zustand kann erreicht werden, wenn die locker gebundenen Valenzelektronen delokalisiert werden und als "Elektronengas" den Zusammenhalt der positiv geladenen Atomrümpfe bewirken. Daher wird diese Variante in der Realität bevorzugt.
2. Das "Elektronengas" ist ein anschauliches Bild für die Delokalisation der Elektronen in einem Metallgitter. Ihm kommt keine direkte reale Bedeutung zu. Die Vorstellung zeigt hingegen sehr schön, dass die Elektronen innerhalb des Gitters ständig in Bewegung sind, genau so wie die kleinsten Teilchen eines gasförmigen Reinstoffes auch.
3. Beim Verdampfen eines Atoms müssen die Bindungskräfte zwischen den einzelnen Atomen vollständig überwunden werden. Dabei erhält jedes Atom wieder so viele Elektronen in seine Valenzschale zurück, wie der Ladung des Atomrumpfes entspricht.
Man gelangt also in der Gasphase zu einzelnen Atomen als kleinste Teilchen.
Die allenfalls denkbaren Kovalenzbindungen zwischen Metallatomen sind in der Regel zu schwach, als dass sie bei dem hohen Energieangebot, das in der Gasphase vorliegt, beständig wären.
4. Die Aussage ist nicht ganz korrekt (oder zumindest irreführend), weil bei der Herstellung einer Legierung Fremdatome in das Gitter des reinen Metalls eingebaut werden, die mit den ursprünglichen Metallatomen im eigentlichen Sinn chemisch gebunden sind. Man könnte also versucht sein, hier von einer Verbindung zu sprechen.

Gegen diese Variante spricht allerdings die Tatsache, dass die resultierende "Verbindung" keine konstante Zusammensetzung aufweist. Damit kann man auch keine gleichbleibende Formel für den Reinstoff angeben. Aus diesem Grund zählt man die Legierungen zu den Gemischen, obwohl hier sicher ein Fall vorliegt, bei dem eine Zuordnung zu den Begriffen "Gemisch" und "Verbindung" nicht mehr eindeutig möglich ist. Dieses Zuordnungs-Problem ist aber eigentlich nur akademischer Natur, weil der atomare Aufbau des Gitters einer Legierung ja bekannt ist, und sich die beobachteten Eigenschaften von Legierungen deshalb auf der Modellebene ausgezeichnet deuten lassen. Und darum geht es ja letztlich!
5. Der Atomradius von C beträgt nur 91 pm (1 pm = 10⁻¹² m), während der Atomradius von Fe 172 pm beträgt. Damit lassen sich C-Atome in die Zwischenräume zwischen Fe-Atome einlagern. Allerdings kommt es dabei trotzdem zu leichten Unregelmässigkeiten in der Kristallstruktur.
6. Das Elektronengas besteht bei diesen Beispielen pro Mol Metall aus gleichvielen Elektronen. Der Zusammenhalt innerhalb des Metallgitters wird letztlich durch die Coulomb - Anziehung zwischen diesen Elektronen und den Atomkernen bewirkt. Auf Grund der zunehmenden Radien wird die Distanz zwischen Kern und Elektronengas immer grösser und damit die elektrostatische Anziehung geringer.