



UNIVERSITÄT ROSTOCK



Vorlesung *Allgemeine Chemie* (CH01)

Für Studierende im B.Sc.-Studiengang Chemie

Prof. Dr. Martin Köckerling

Arbeitsgruppe Anorganische Festkörperchemie

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Institut für Chemie



Wiederholung der letzten Vorlesungsstunde:

Thema: Metalle

Der metallische Zustand, Dichtestpackung von Kugeln, hexagonal-, kubisch-dichte Packung, Oktaeder-, Tetraederlücken, kubisch-innenzentrierte Packung, Raumausfüllung

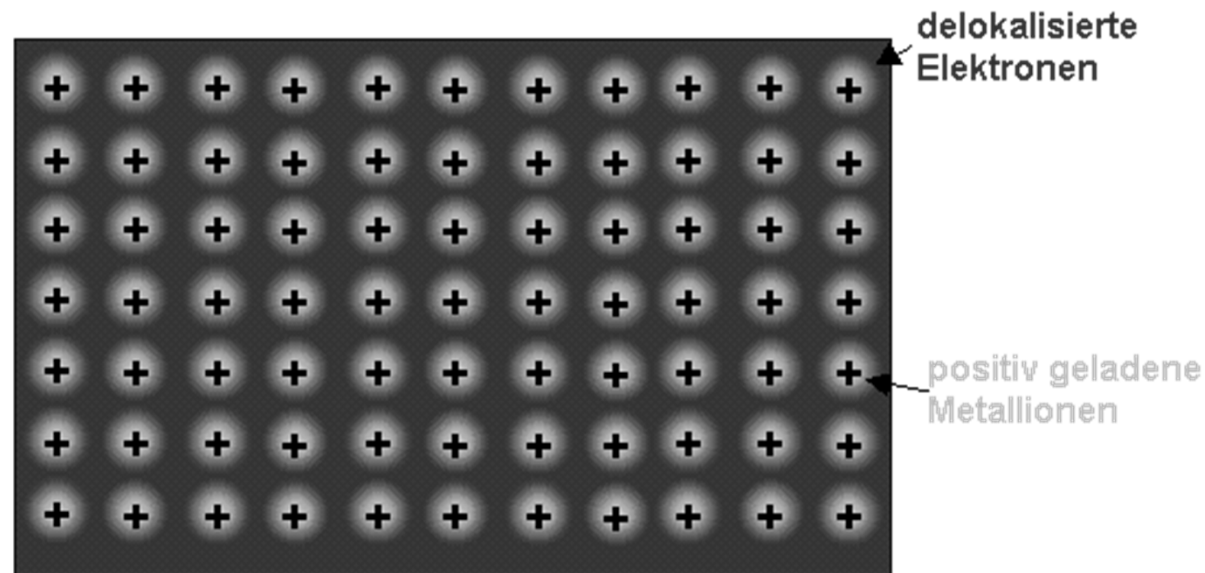
Thema heute: Metalle



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 | KZ: 4, 6, 8 |
| Metallgitter | | KZ: 8 oder 12 |



Das Bändermodell

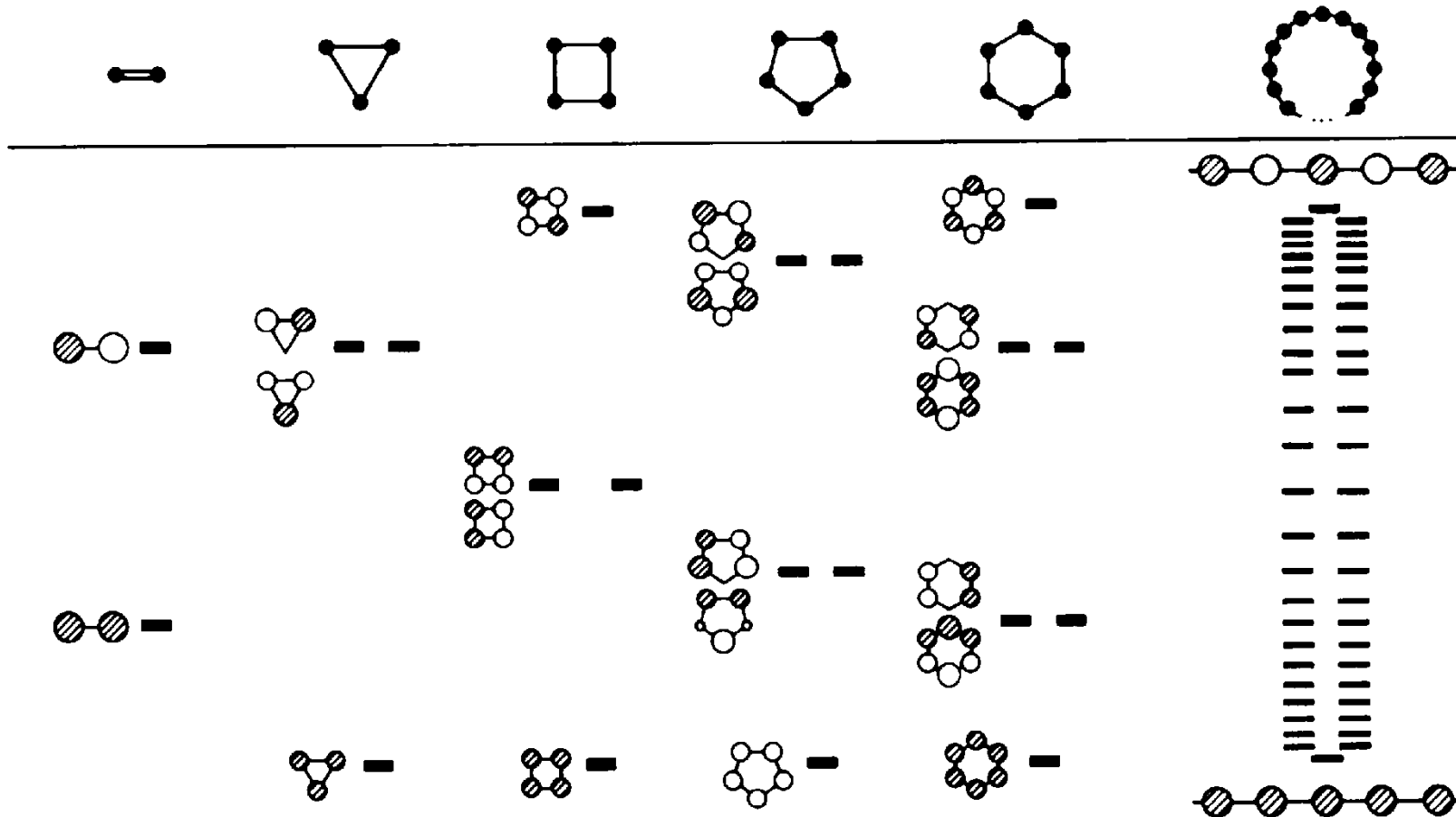
Quantenmechanische Behandlung von Metallkristallen (allg. Feststoffen):
Wie bei Molekülverbindungen werden die Atomorbitale zu „Orbitalgruppen“
kombiniert, die den Molekülorbitalen entsprechen.

Bei Metallkristallen sind das sehr viele Atome: „Riesenmolekül“

Beispiel: Lithium

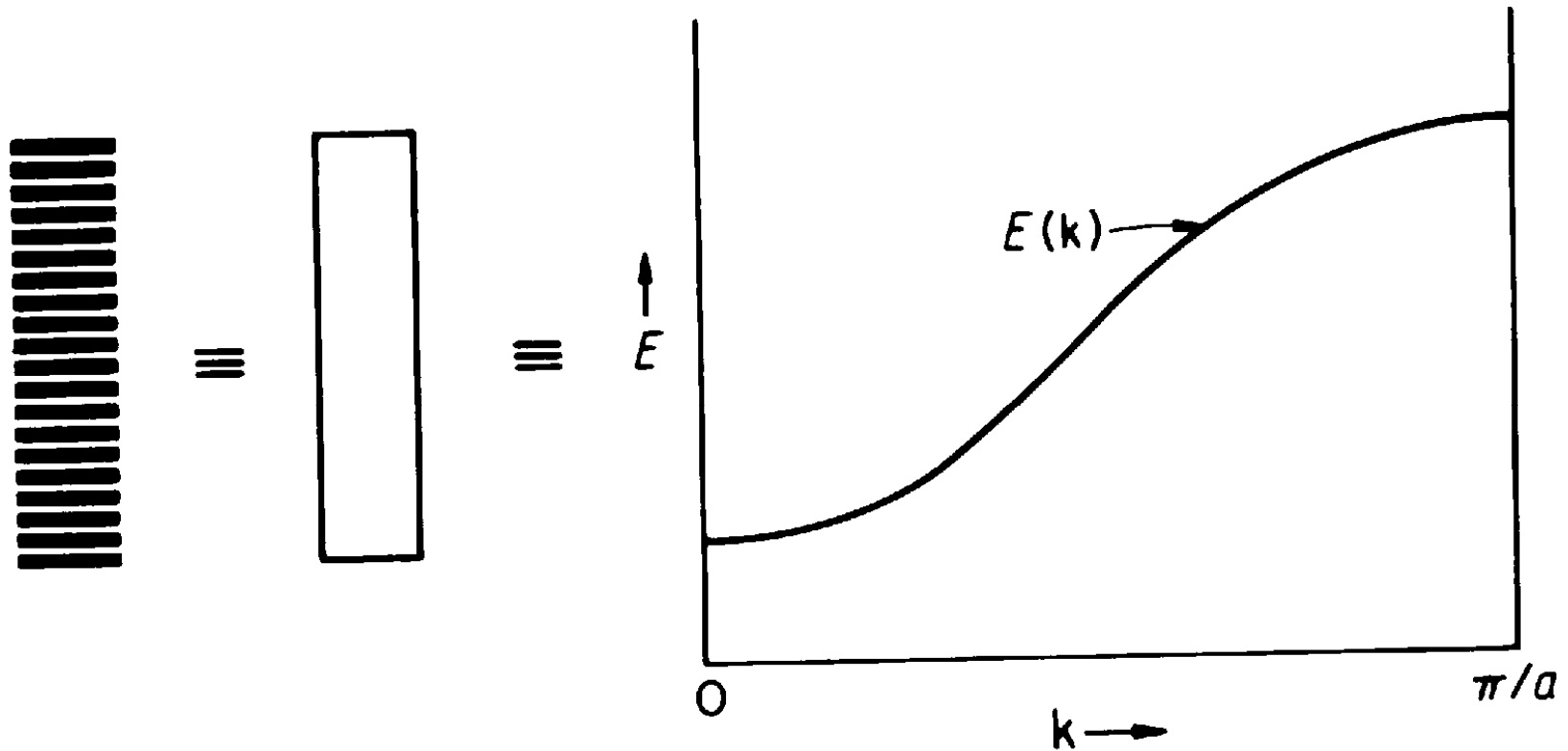
Die Elektronenkonfiguration des Lithium ist $1s^2 2s^1$.

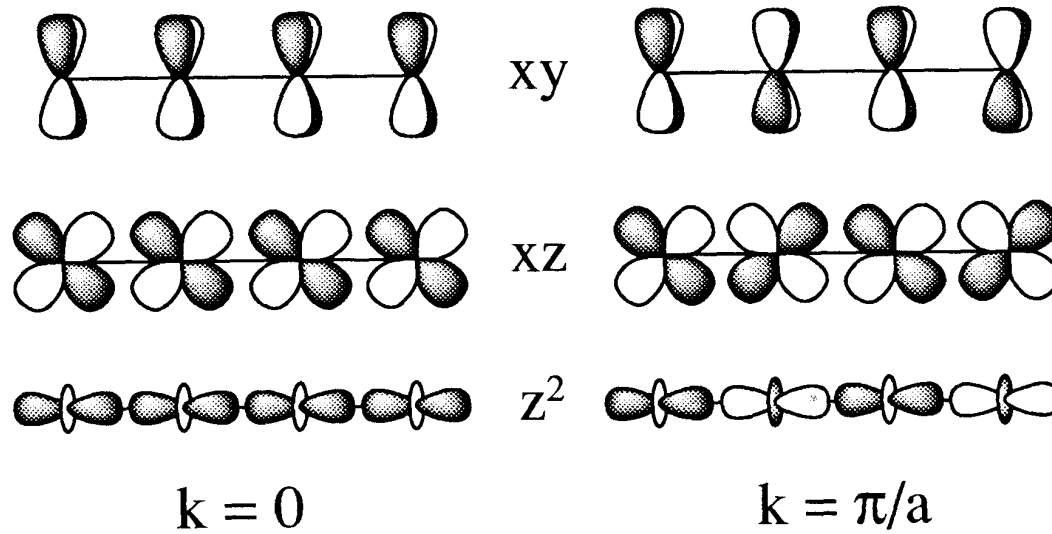
Ionisierungsenergie 5,4 eV.

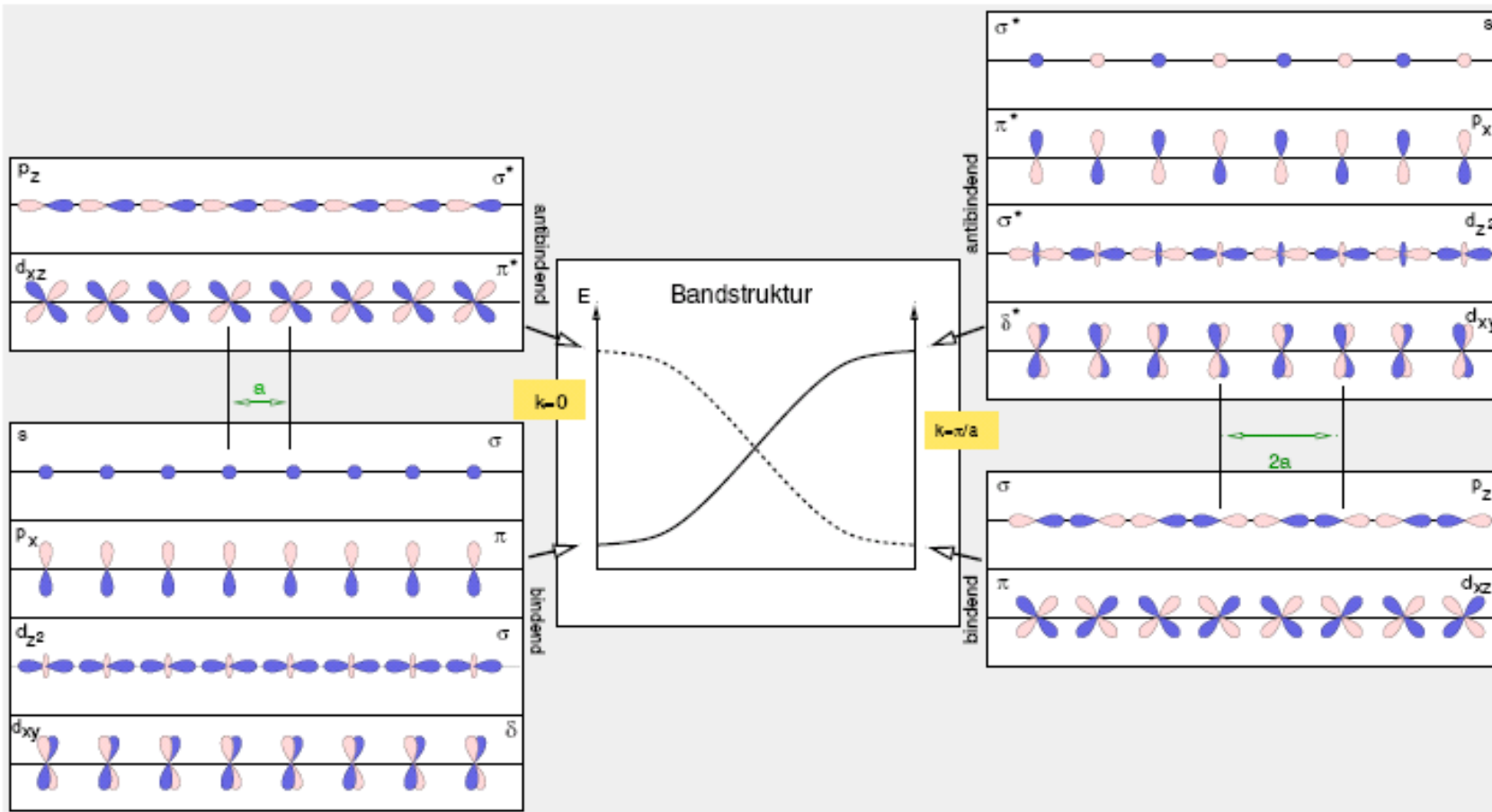


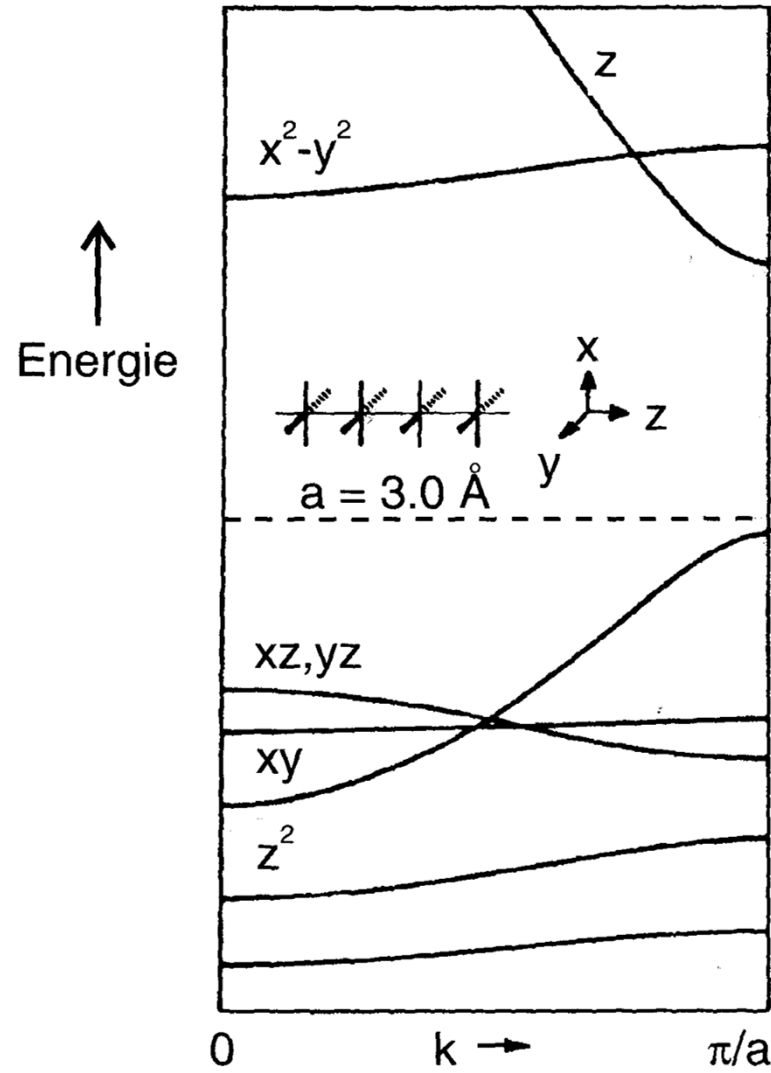


Energiebänder (Pauli-Verbot!)











Schematische Darstellung des Zustandekommens der Energiebänder vom Lithium aus Atomorbitalen

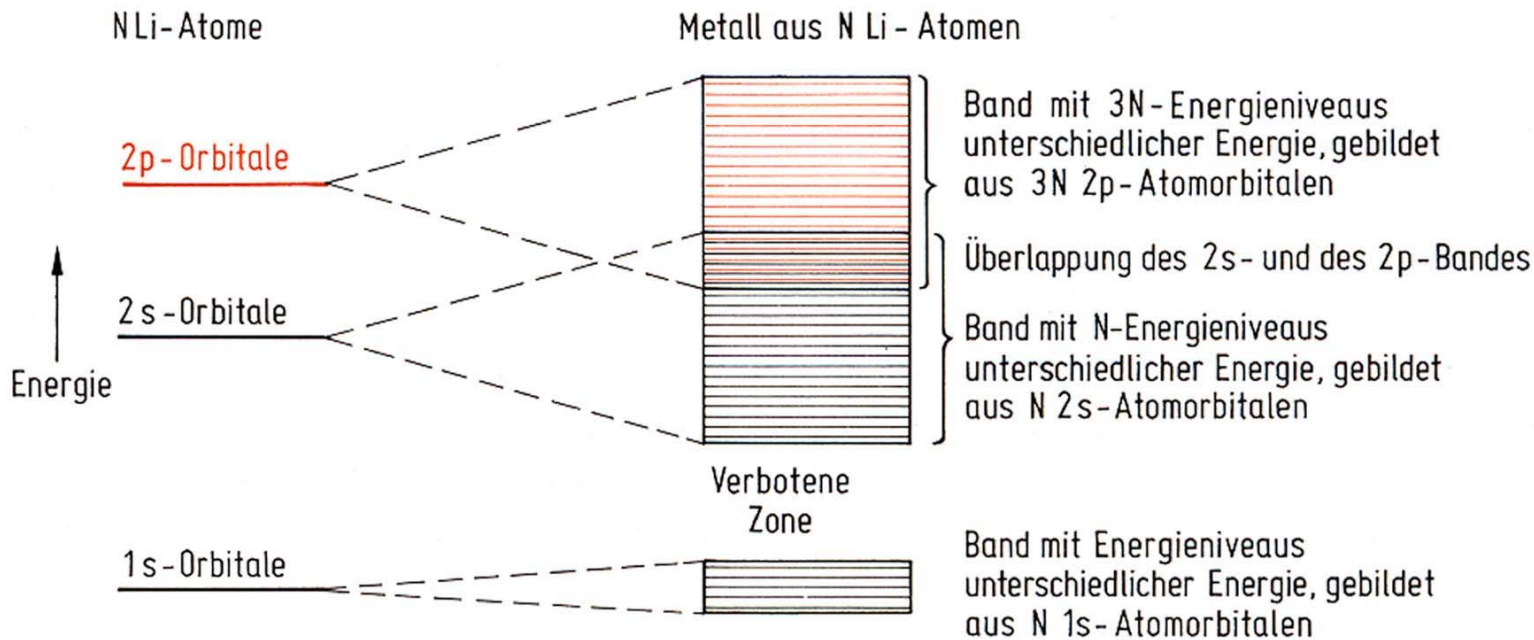
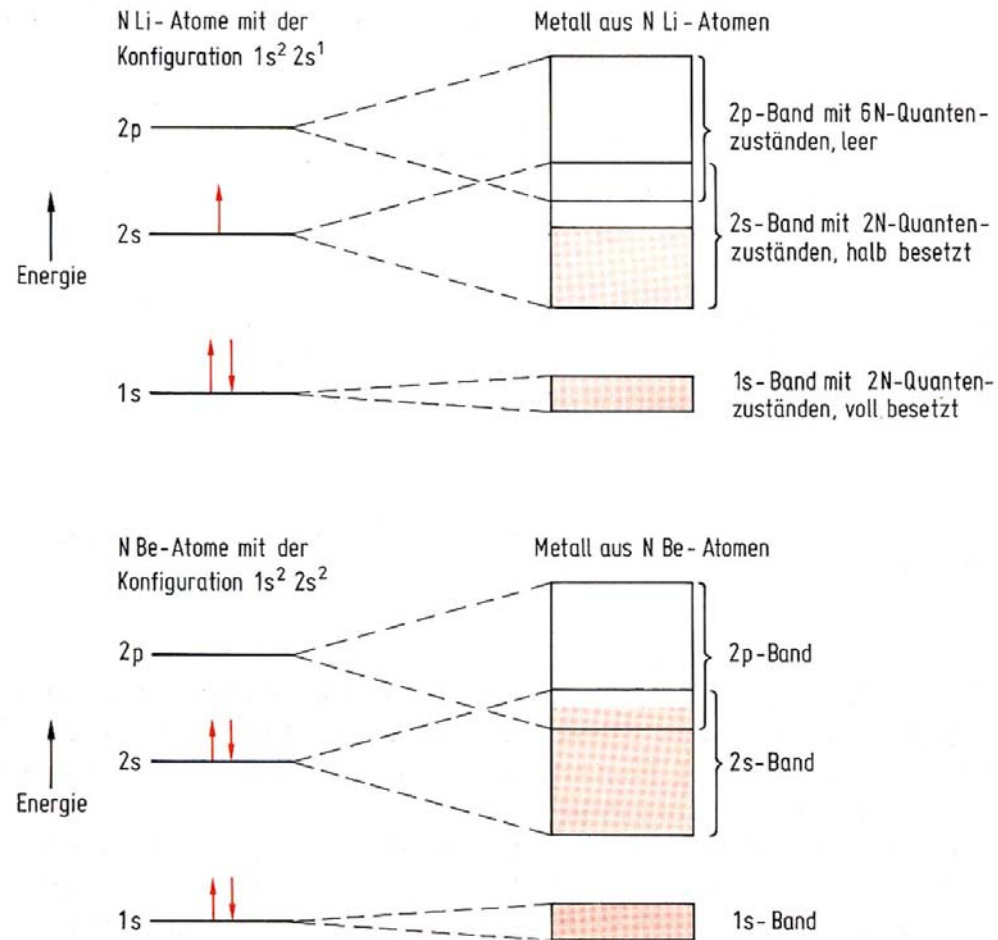


Abbildung: Die Energiebreite stark aufgespaltener Bänder liegt in der Größenordnung von eV, der Abstand der Energieniveaus in den Bändern hat die Größenordnung 10^{-20} eV, wenn $N = 10^{20}$ beträgt.

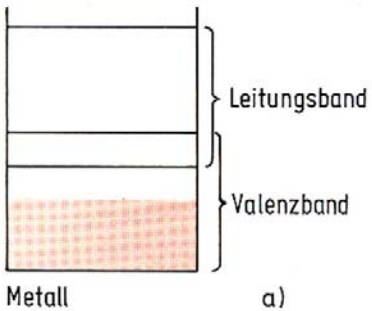
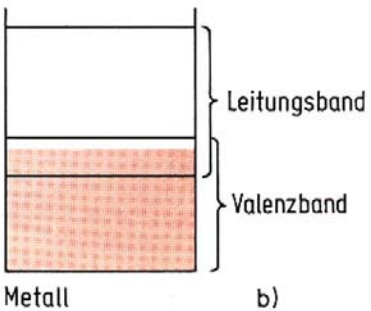
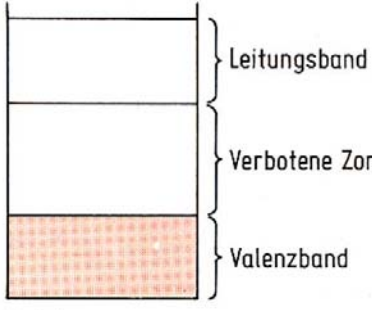
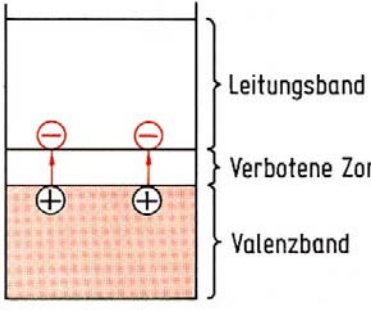


Besetzung der Energiebänder von Lithium und Beryllium





Elektrische Leitfähigkeit im Bändermodell (dargestellt wird nur das oberste besetzte und das unterste leere Band)

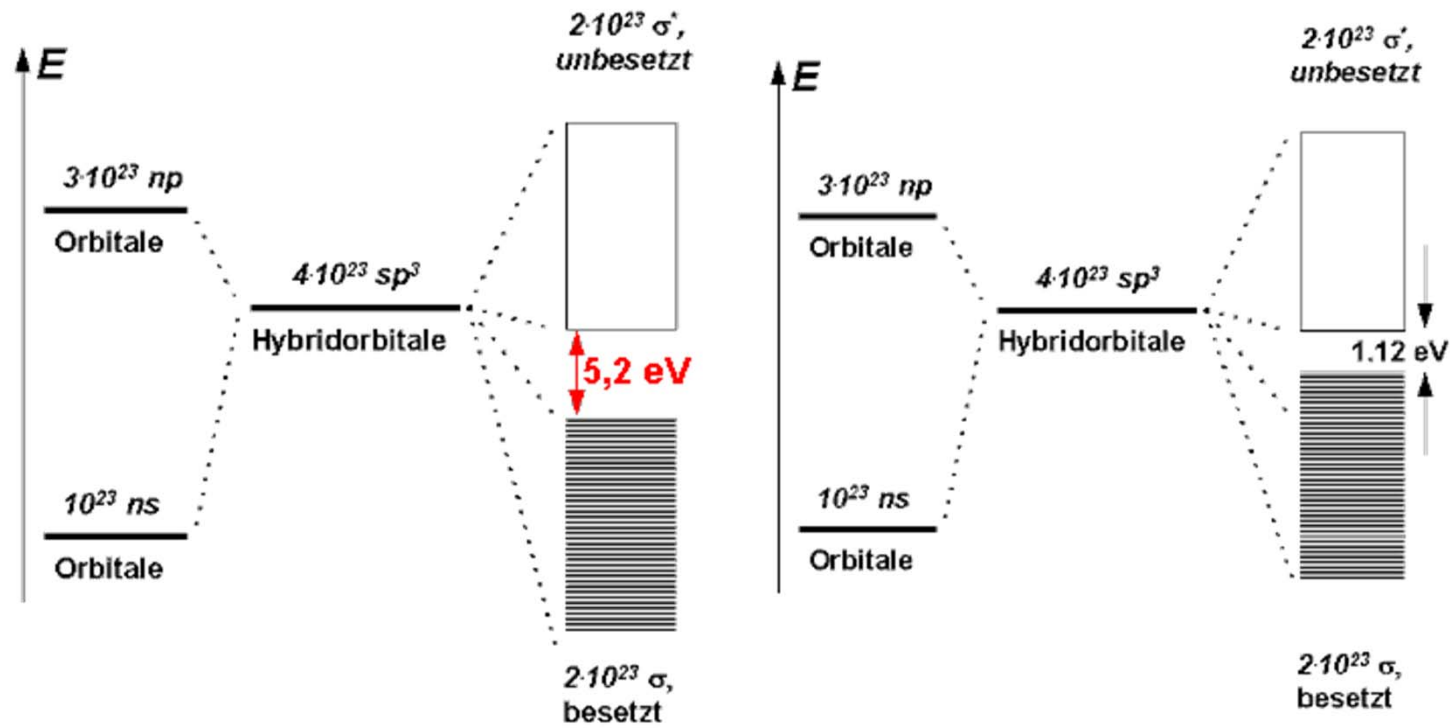
| | |
|--|---|
|  |  |
|  |  |

a) Alkalimetall: Das Valenzband ist teilweise besetzt.

b) Erdalkalimetall: Das Valenzband ist fast aufgefüllt und der untere Teil des Leitungsbandes ist besetzt.

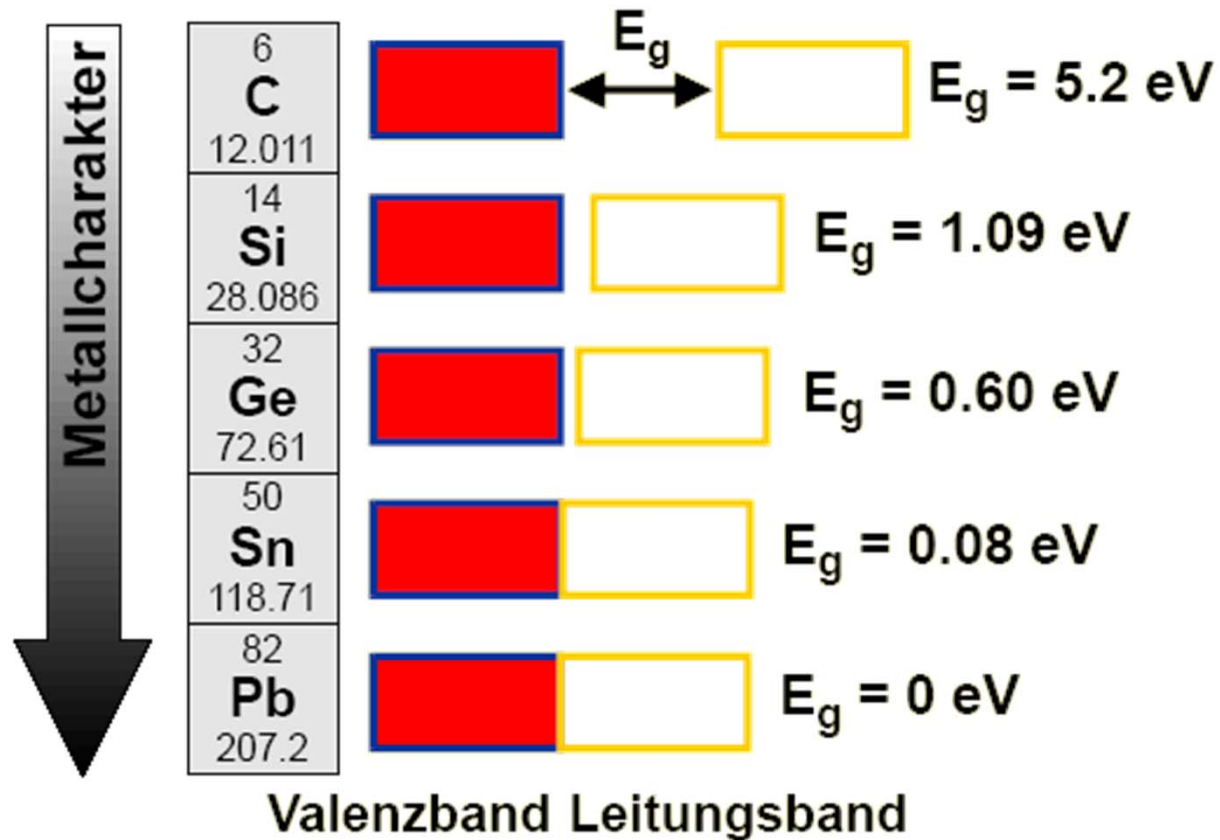
c) Isolator: Das voll besetzte Valenzband ist vom leeren Leitungsband durch eine breite verbotene Zone getrennt.

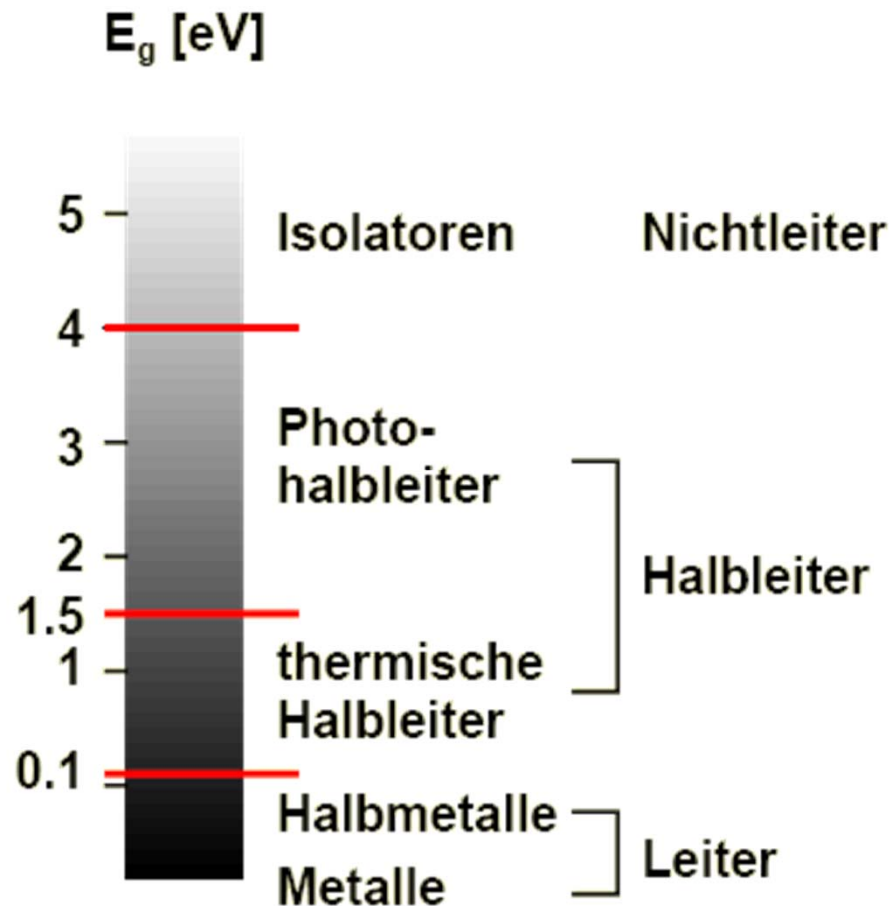
d) Eigenhalbleiter: Die verbotene Zone ist schmal. Elektronen gelangen durch thermische Anregung in das Valenzband. Im Valenzband entstehen Defektelektronen. In beiden Bändern ist elektrische Leitung möglich.



**Isolator
(Diamant)**

**Eigenhalbleiter
(Silicium)**





Die Leitfähigkeit von Halbleitern kann durch gezielte Verunreinigungen ("Dotierung") gesteigert werden. Reines Silizium ist ein schlechter Halbleiter, 1 ppm Bor steigert die Leitfähigkeit um den Faktor 200000 durch "Löcherleitung" (p-Halbleiter). Durch Dotierung mit Spuren von Elementen der 5. Hauptgruppe entsteht ein n-Halbleiter. Das überschüssige Elektron muß vom Leitungsband aufgenommen werden und ist beweglich.



Elektrische Leitfähigkeit von Metallen

| | | | | | | | | | | | | | | |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|--|
| 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 | |

Die elektrischen Leitfähigkeiten einiger Metalle bei 0° C in 10⁶ S/m

S: Siemens; Kehrwert: spezifische Widerstand

Weitere Stoffe: Si: 2.5 10⁻⁴, Wasser: 0.05, destilliertes Wasser: 5 10⁻⁶



Vorkommen von Metallen

Erz: Natürlich vorkommendes Material, aus dem ein Metall mit vertretbarem Aufwand gewonnen werden kann.

Einige Edelmetalle kommen in der Natur gediegen vor.

Die größte Menge der Erze sind Oxide, gefolgt von Sulfiden. Silikate sind zwar häufig, die Gewinnung eines Metalls aus einem Silikat ist aber aufwendig und teuer und wird nur für Metalle angewandt, für die es keine anderen Erze gibt.



Vorkommen von Metallen

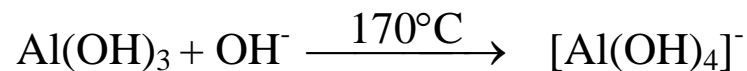
| | |
|------------|---|
| Gediegen | Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, As, Sb, Bi |
| Oxide | AlOOH, Al₂O₃, TiO₂, FeTiO₃, FeCr₂O₄, FeWO₄, Fe(Nb, Ta)O₃, MnO₂, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Cu₂O, ZnO, SnO₂, U₃O₈ |
| Carbonate | MgCO₃, MgCa(CO₃)₂, CaCO₃, SrCO₃, BaCO₃, FeCO₃, Cu₂CO₃(OH)₂, Cu₃(CO₃)₂(OH)₂, ZnCO₃, (La, Ce, Pr ...)CO₃F |
| Sulfide | Cu₂S, CuS, CuFeS₂, Ag₂S, ZnS, CdS, HgS, VS₂, MoS₂, FeS₂, NiS, PbS, Sb₂S₃, Bi₂S₃ |
| Halogenide | NaCl, KCl, KMgCl₃ · 6H₂O, AgCl; NaCl und MgCl₂ im Meerwasser |
| Sulfate | CaSO₄ · 2H₂O, SrSO₄, BaSO₄, PbSO₄ |
| Phosphate | YPO₄, (La, Ce, Pr ...)PO₄ |
| Silicate | Be₃Al₂Si₈O₁₈, Sc₂Si₂O₇, ZrSiO₄, LiAlSi₂O₆ |



Die erforderliche Mindestkonzentration für wirtschaftliche Metallgewinnung schwankt stark: für Al oder Fe mindestens 30 %, für Cu genügt 1 %.

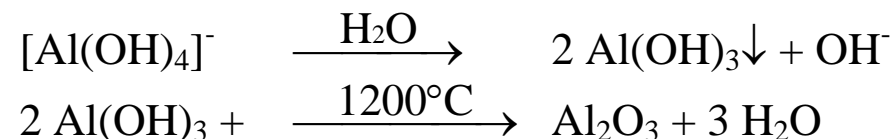
Vor der Metallgewinnung steht in vielen Fällen die **Anreicherung**.

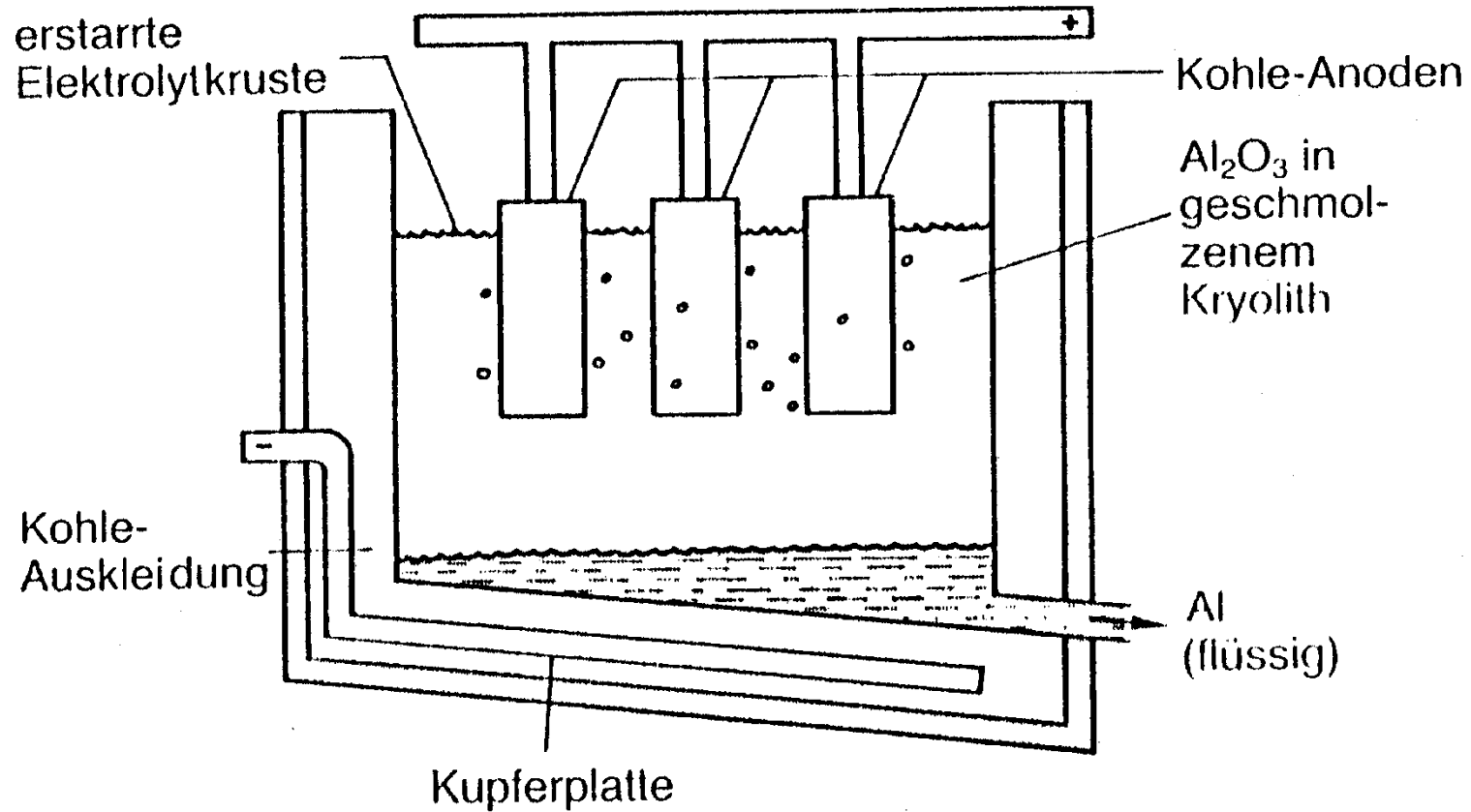
So muß für die Aluminiumherstellung aus Bauxit ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{AlO}(\text{OH})$, bis 30 % Fe_2O_3 , SiO_2) reines Al_2O_3 gewonnen werden. $\text{Al}(\text{OH})_3$ ist amphoter und kann mit NaOH gelöst werden.



Fe_2O_3 löst sich nicht, auch $\text{Fe}(\text{OH})_3$ nicht.

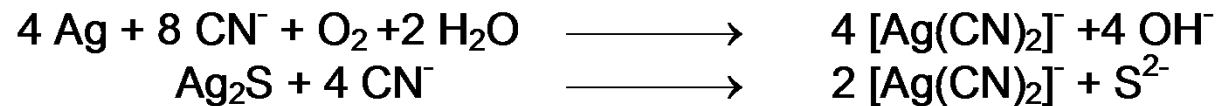
$\text{Al}(\text{OH})_3$ fällt beim Verdünnen der Lösung wieder aus. Das reine Oxid wird durch Glühen des Hydroxids erhalten.



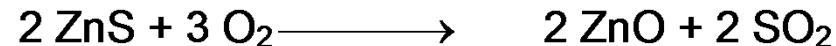




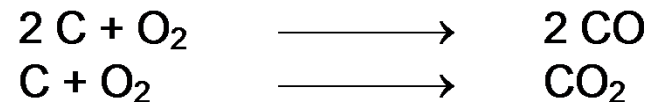
Silber- und Golderze werden durch "Cyanidlaugerei" angereichert. In Gegenwart von Luftsauerstoff werden auch die Metalle gelöst.



"Rösten" ist das Überführen der Sulfide in die Oxide, aus denen sich die Metalle leichter gewinnen lassen:



Aus den Oxiden werden die meisten Metalle durch Reduktionsprozesse bei hoher Temperatur dargestellt. Wichtigstes und billigstes Reduktionsmittel ist Kohlenstoff, der vor allem nach Überführung in Kohlenmonoxid reduzierend wirkt.



Ob aus Kohlenstoff und Sauerstoff CO oder CO₂ entsteht, entscheidet das Boudouard-Gleichgewicht $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ CO}$. Bei hohen Temperaturen (1000°C) ist CO bevorzugt.



Eisengewinnung: Der Hochofenprozess

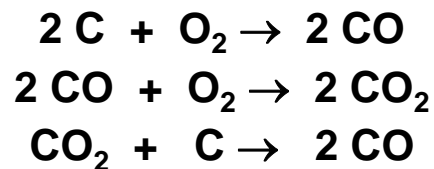
Eisen wird aus Eisenoxid-haltigen Erzen gewonnen.

In einem Hochofen laufen im wesentlichen zwei Prozesse ab:

1. Die Reduktion der Eisenoxide zu Eisen
2. Die Verflüssigung der Gangart zu Schlacke

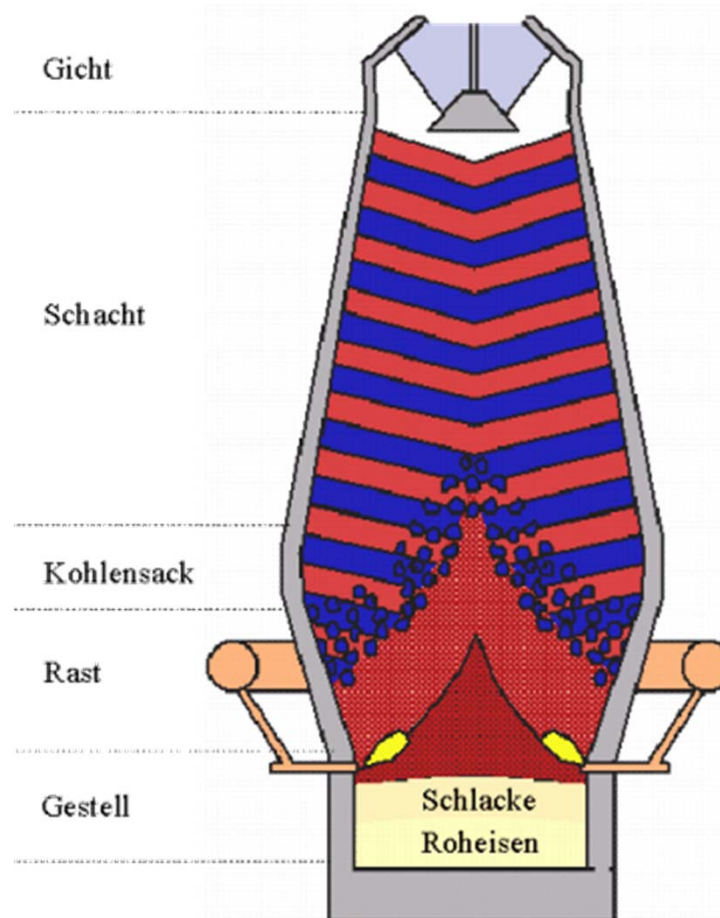
Um die dem Eisenerz anhaftende Gangart zu entfernen, werden dem Erz Zuschläge zugesetzt. Gangart und Zuschläge verbinden sich zu einer flüssigen Schlacke mit niedrigem Schmelzpunkt. Die Zuschläge hängen vom der dem Eisenerz anhaftenden Gangart ab. Dieses Gemisch schmilzt zwischen 1130 und 1280°C.

Der Hochofen wird von oben schichtweise mit der Mischung aus Erz und Zuschlägen (Möller) und Koks beschickt. Von unten wird Heißluft in den Hochofen eingeblasen wodurch der Koks teilweise zu Kohlendioxid und Kohlenmonoxid verbrannt wird.





Eisengewinnung: Der Hochofenprozess





Eisengewinnung: Der Hochofenprozess

Die bei der Verbrennung freiwerdende Energie sorgt im unteren Teil des Hochofens für Temperaturen um 1500°C . Die entstandenen aufsteigenden Gase führen zu einer stufenweisen Reduktion der Eisenoxide zu metallischem Eisen.

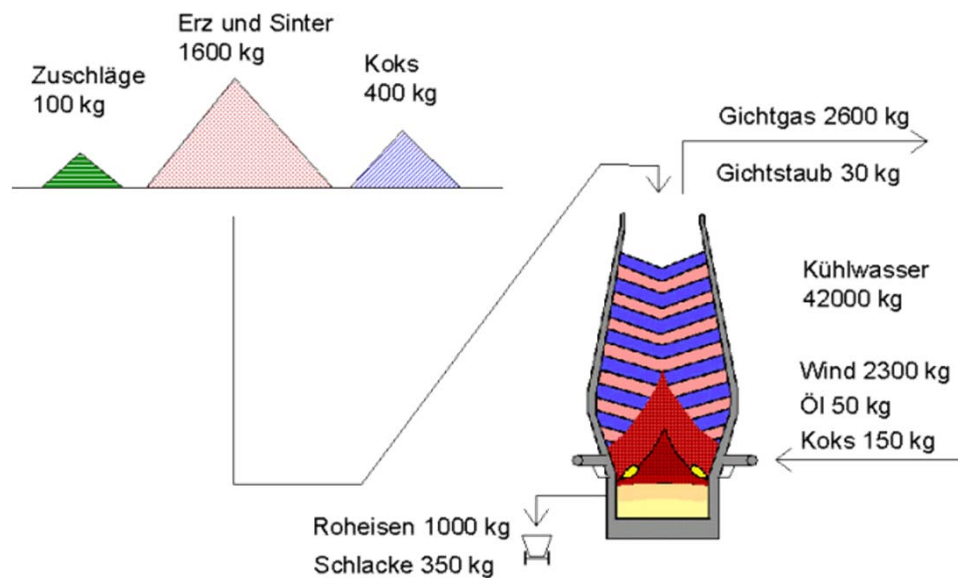
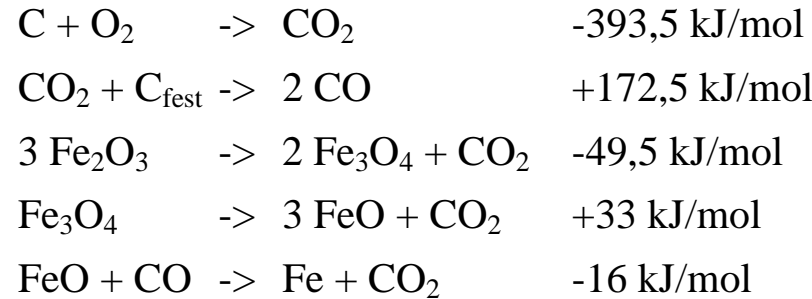
Das flüssige Roheisen sammelt sich schließlich auf dem Boden des Hochofens. Die Schlacke, die sich durch die Umsetzung der Gangart mit den Zuschlägen gebildet hat, schwimmt auf dem Roheisen. Roheisen und Schlacke werden von Zeit zu Zeit abgestochen.

Das von oben nachrutschende Füllgut durchläuft immer wärmere Temperaturzonen und dehnt sich dabei zunächst aus. An der breitesten Stelle des Hochofens, dem sogenannten *Kohlensack*, schmelzen das Roheisen und die Schlacke, das Volumen nimmt ab. Die Hochofenform folgt dieser Entwicklung (s. Abbildung).

Das bei dem Prozess oben entweichende Gichtgas wird unter anderem zur Luftvorwärmung im Winderhitzer und zum Antrieb des Gebläses verwendet.



Eisengewinnung: Der Hochofenprozess



An die Roheisengewinnung schließt sich i.d.R. eine Veredlung z.B. die Stahlerzeugung an.



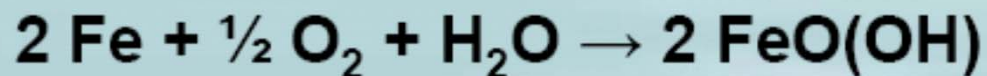
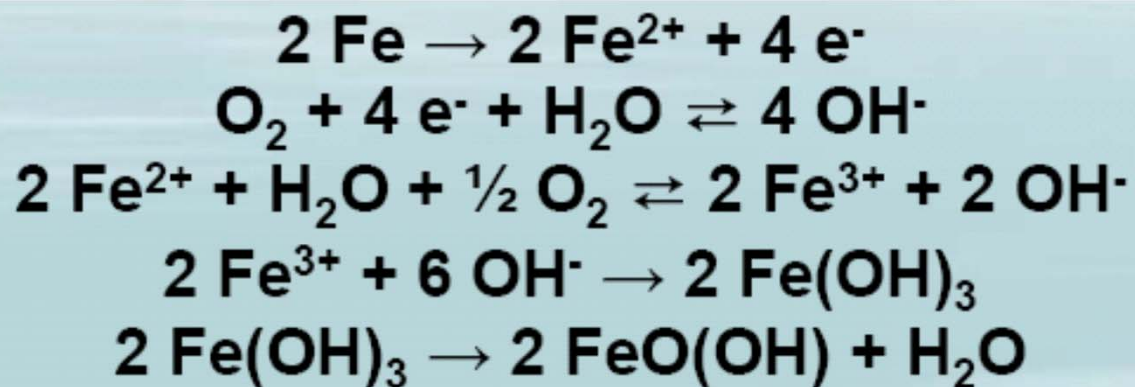
UNIVERSITÄT ROSTOCK







Eisenoxide: Rost





Elektrische Leitfähigkeit von Metallen

| | | | | | | | | | | | | | | |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|--|
| 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 | |

Die elektrischen Leitfähigkeiten einiger Metalle bei 0° C in 10⁶ S/m

S: Siemens; Kehrwert: spezifische Widerstand

Weitere Stoffe: Si: 2.5 10⁻⁴, Wasser: 0.05, destilliertes Wasser: 5 10⁻⁶