

Seminar zu Vorlesung

Anorganische Chemie III

Wintersemester 2013/14

Christoph Wölper

Universität Duisburg-Essen

Metallbindung

Bindungsmodelle

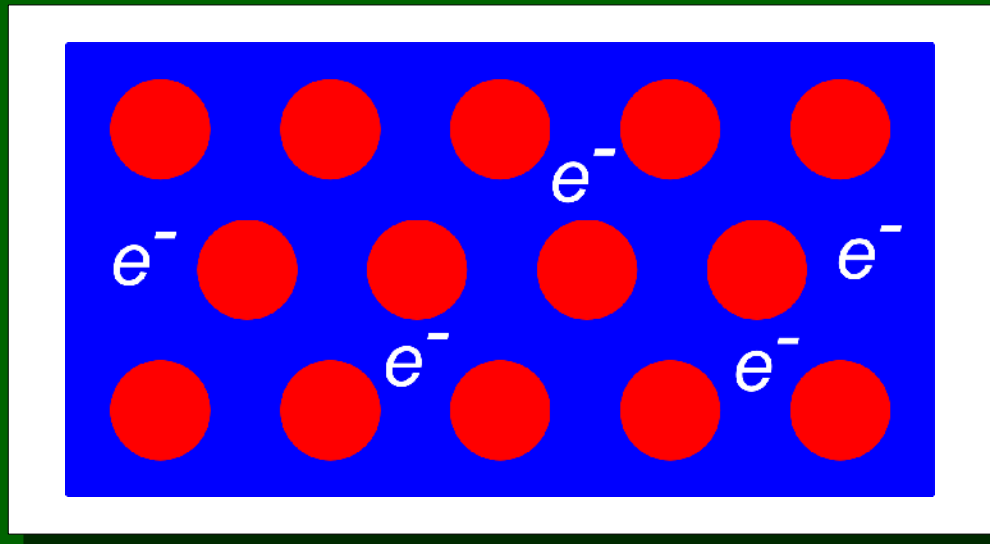
Elektronengas

Bändermodell

Metallbindung

Metallbindung > Bindungsmodelle

Elektronengas



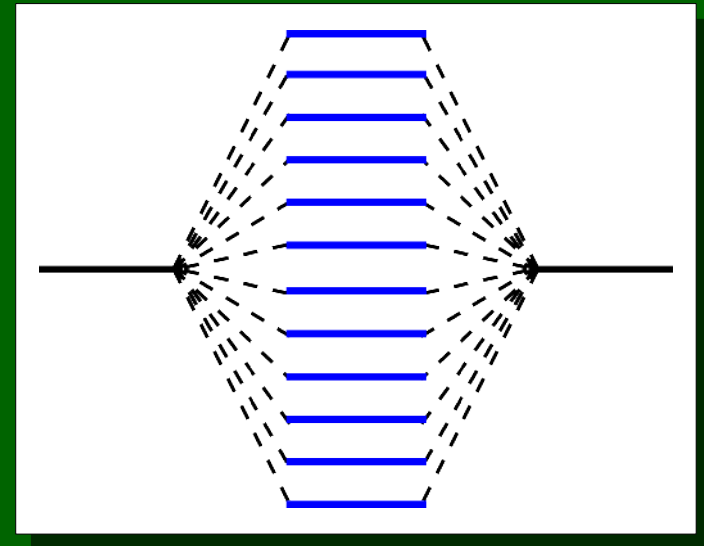
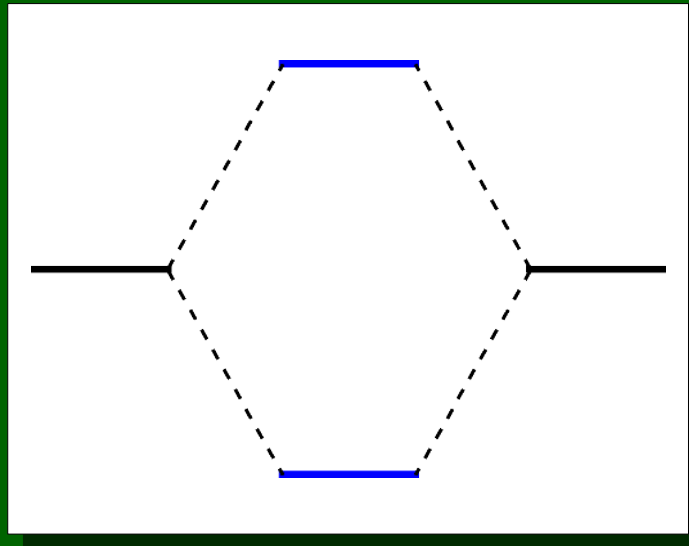
lokalisierte Atomrümpfe
aus Kernen und kern-
nahen Elektronen

freibewegliche Valenz-
elektronen mit Eigen-
schaften eines idealen
Gases

Metallbindung

Metallbindung > Bindungsmodelle

Bändermodell



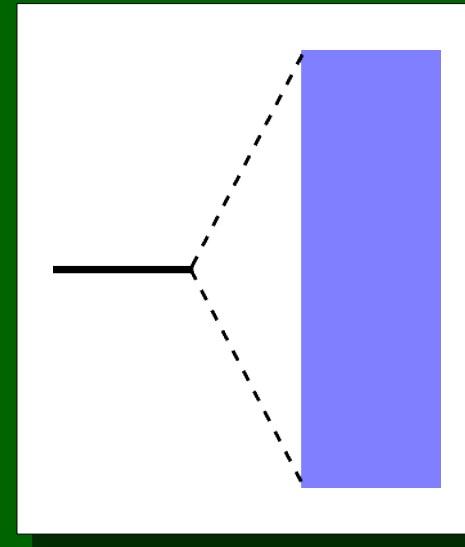
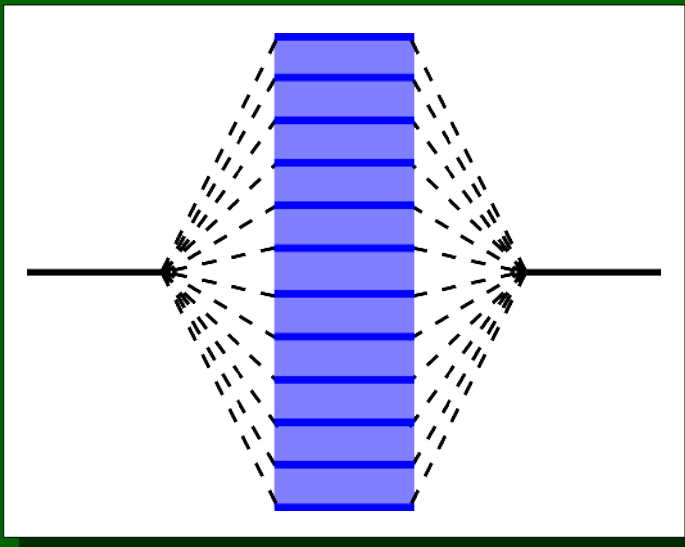
Vergleich zu MO-Theorie für kovalente Bindungen

Kombination von sehr viele Atomorbitalen führt zu 2x sehr vielen Molekülorbitalen

Metallbindung

Metallbindung > Bindungsmodelle

Bändermodell

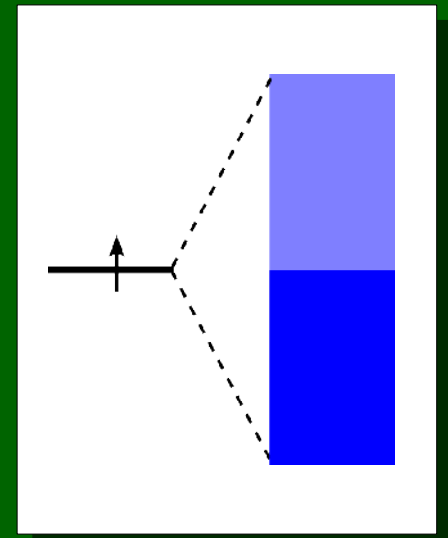
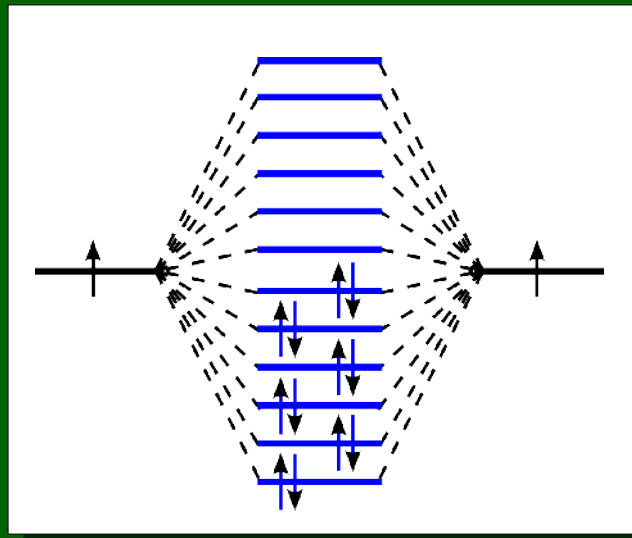
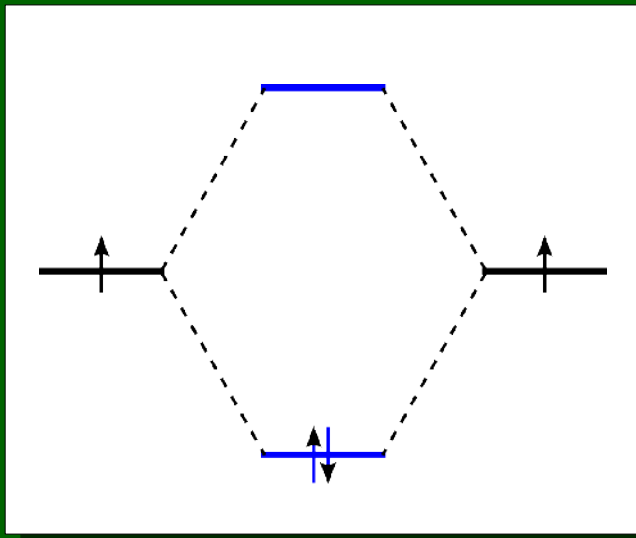


- # für ein makroskopisches Metallstück
- > quasi-kontinuierliches Energieband aus Molekülorbitalen
- > detaillierte Beschreibung durch Zustandsdichten

Metallbindung

Metallbindung > Bindungsmodelle

Bändermodell



Beispiel Li

-> einfach besetztes 2s Orbital

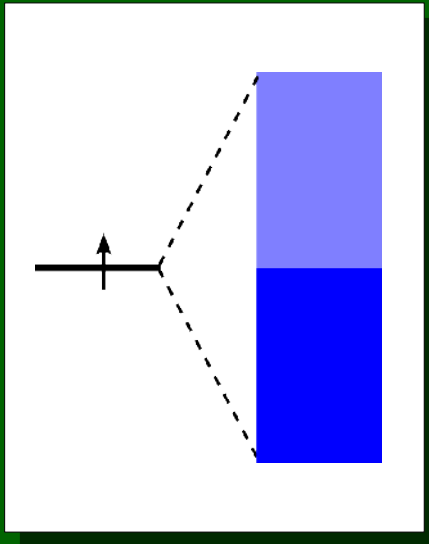
-> Übergang zum Band

=> halb gefülltes Valenzband

Metallbindung

Metallbindung > Bindungsmodelle

Bändermodell



Beispiel Li

- > einfach besetztes 2s Orbital
- > Übergang zum Band
 - => halb gefülltes Valenzband
- > Fermi-Energie ist die Energie des höchsten besetzten Niveaus bei 0 K (Pauli-Prinzip)
- > Boltzmann-Verteilung der Energie (ideales Gas)
- > freie Beweglichkeit der Elektronen durch teilbesetztes Band

Be hat ein vollbesetztes Band ist aber ein Metall!?

Metallbindung

Metallbindung > Bindungsmodelle

Bändermodell

Beispiel Be

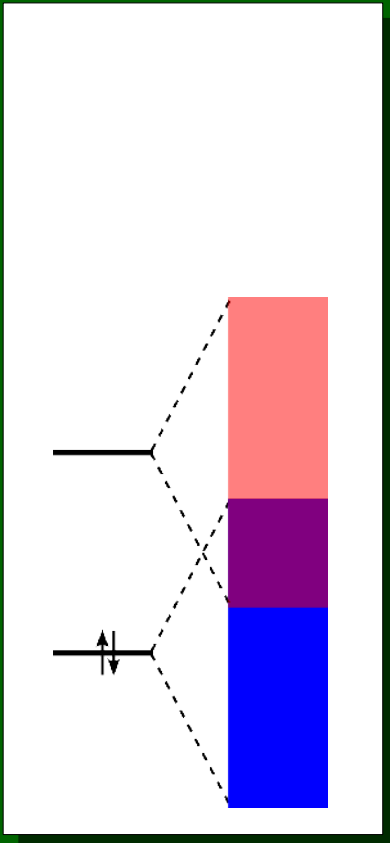
-> Valenzband voll besetzt

=> so keine elektrische Leitfähigkeit
möglich

-> aber: Valenzband und Leitungsband
überlappen

=> direkter Übergang ins Leitungsband
möglich und somit Leitfähigkeit

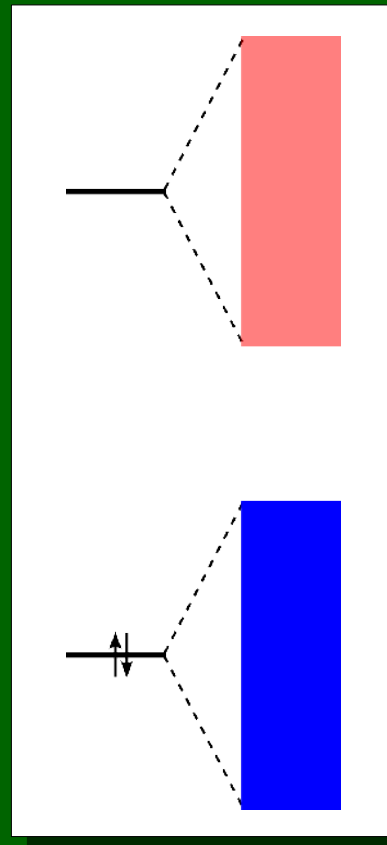
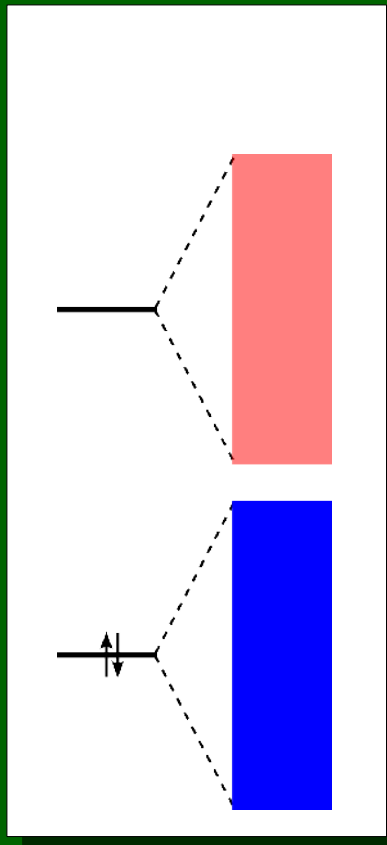
Was ist mit B?



Metallbindung

Metallbindung > Bindungsmodelle

Bändermodell

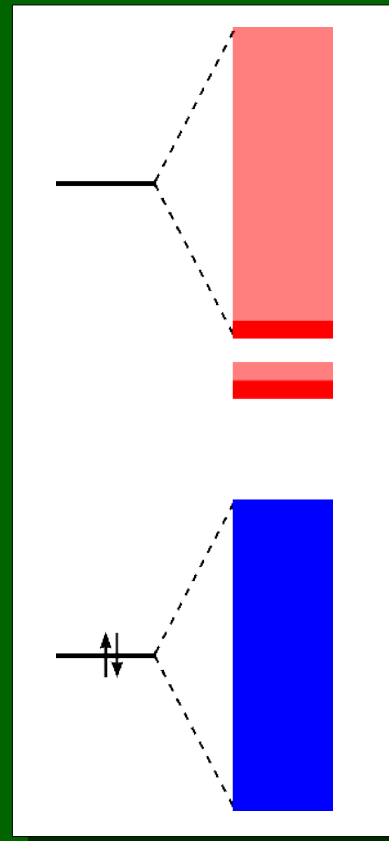
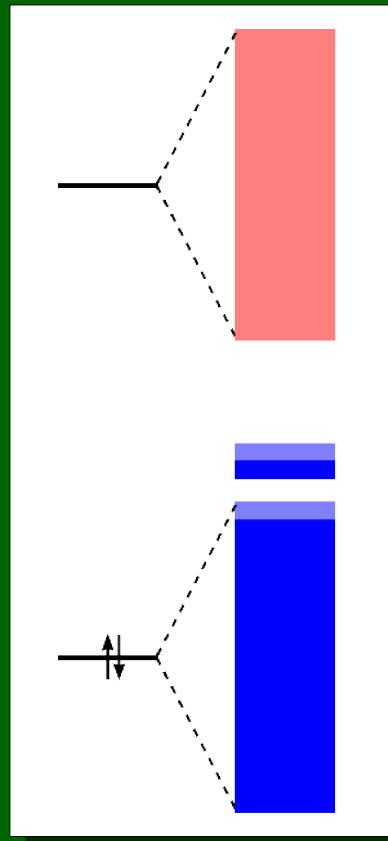
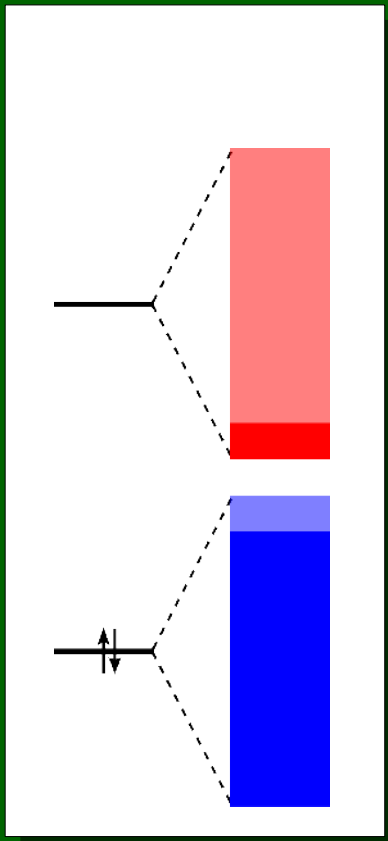


- # Halbleiter (z.B. Si, Ge)
 - > keine Überlappung aber geringe Bandlücke
 - > thermische Anregung ins Leitungsband möglich
- # Isolatoren (z.B. Diamant)
 - > (unüberwindbar) große Bandlücke
 - > keine elektrische Leitfähigkeit

Metallbindung

Metallbindung > Bindungsmodelle > Bändermodell

Halbleiter



Beeinflussung der Bandlücken durch Dotierung

p-Halbleiter

n-Halbleiter

Extraniveaus wegen EN-Differenzen

Metallbindung

Intermetallische Phasen

- # Stochiometrien bei intermetallischen Verbindungen sehr verschieden

- # Einteilung der Metalle in Gruppen
 - > Alkali- und Erdalkalimetalle (T1)
 - > Übergangsmetalle ohne Zn-Gruppe (T2)
 - > Zn-Gruppe und Hauptgruppenmetalle und Halbmetalle (B)
 - => je nach Quelle in zwei Gruppen geteilt

- # Kombinationen aus verschiedenen Gruppen bilden verschiedene Systeme/Strukturtypen aus
 - > Mischkristalle, evtl mit Überstrukturen
 - > Laves-Phasen
 - > Hume-Rothery-Phasen
 - > Zintl-Phasen

Metallbindung

Metallbindung > Intermetallische Phasen

Phasendiagramme

Liquidus-Kurve

-> oberhalb ist alles flüssig

Solidus-Kurve

-> unterhalb ist alles fest

Eutektikum

-> Schmelze erstarrt direkt

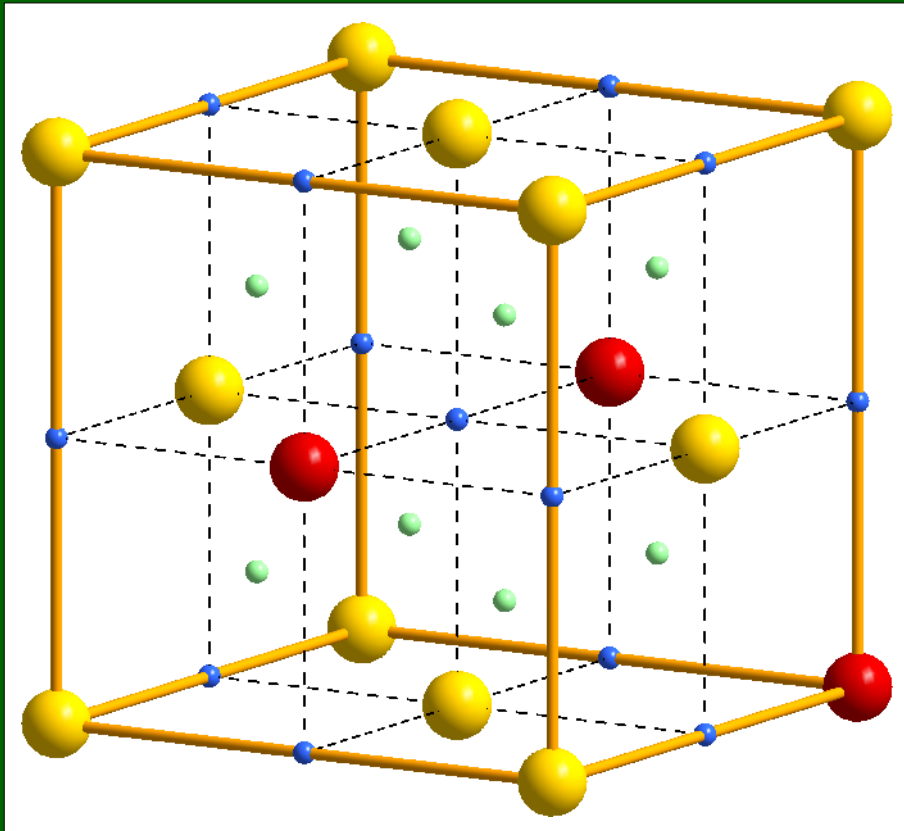
Peritektikum

-> Mischphase zersetzt sich vor vollständigem Aufschmelzen

Metallbindung

Metallbindung > Intermetallische Phasen

Mischkristalle



Stöchiometrie beliebig

zufälliger Austausch

-> Teilbesetzungen, Elementarzelle ist räumliches Mittel der Kristallstruktur

Überstrukturen

-> regelmäßige Besetzung der „Gastatome“

Gitterparameter ändern sich mit der Stöchiometrie

Metallbindung

Metallbindung > Intermetallische Phasen

Laves-Phasen

durch Packungsdichte dominiert

- > Raumerfüllung 0,71 also etwas kleiner als bei dichtester Packung
- > optimaler Radienquotient 1,225
- > Verhältnis von 1:2 von großen zu kleinen Atomen
- > in Relation zu den beiden Elementen hohe Dichte

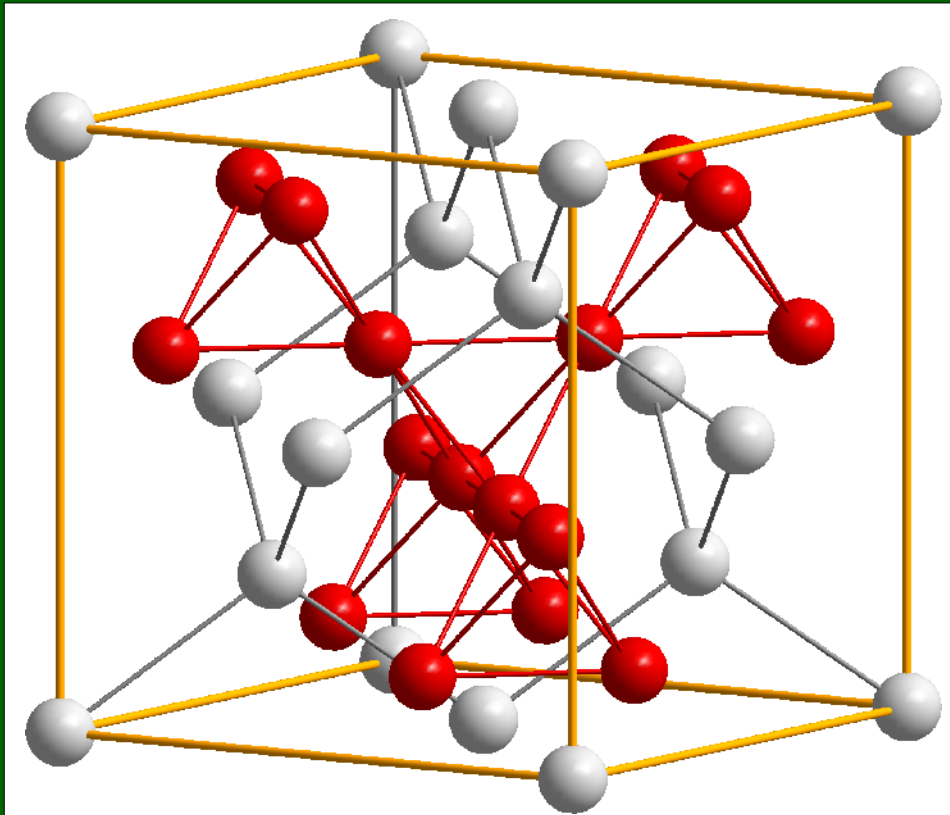
drei Strukturtypen

- > MgCu_2
- > MgZn_2
- > MgNi_2

Metallbindung

Metallbindung > Intermetallische Phasen > Laves-Phasen

MgCu₂-Struktur

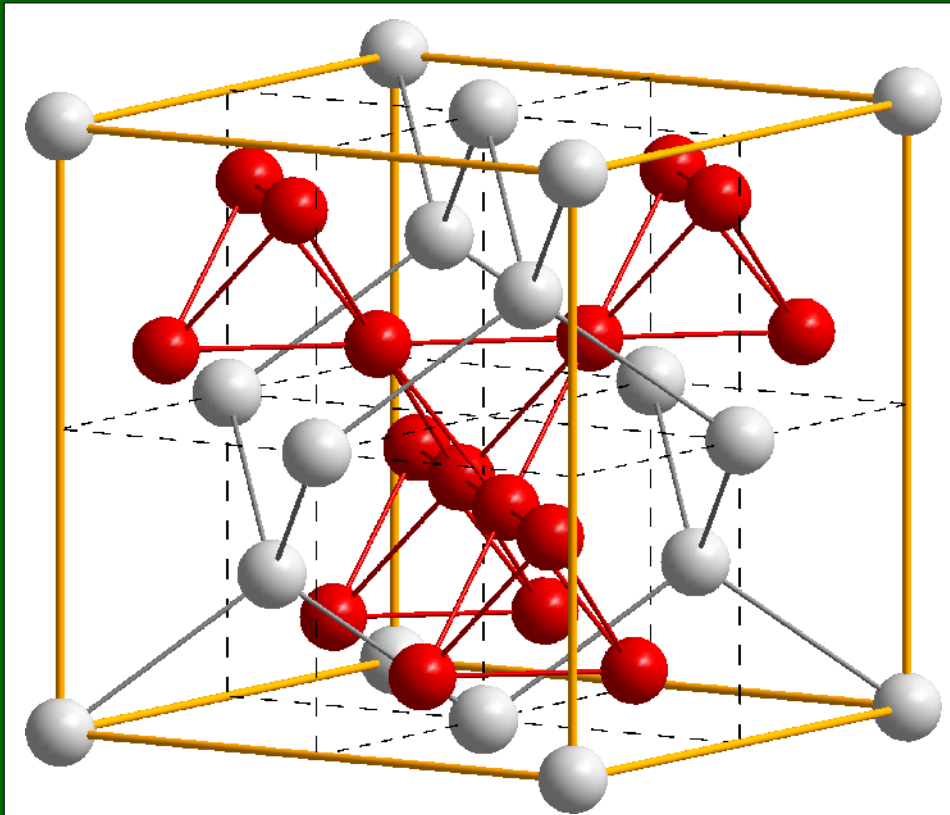


- # Raumgruppe $Fd\bar{3}m$
- > Mg besetzt 8a
- > Cu besetzt 16d
- > klingt irgendwie bekannt...

Metallbindung

Metallbindung > Intermetallische Phasen > Laves-Phasen

MgCu₂-Struktur

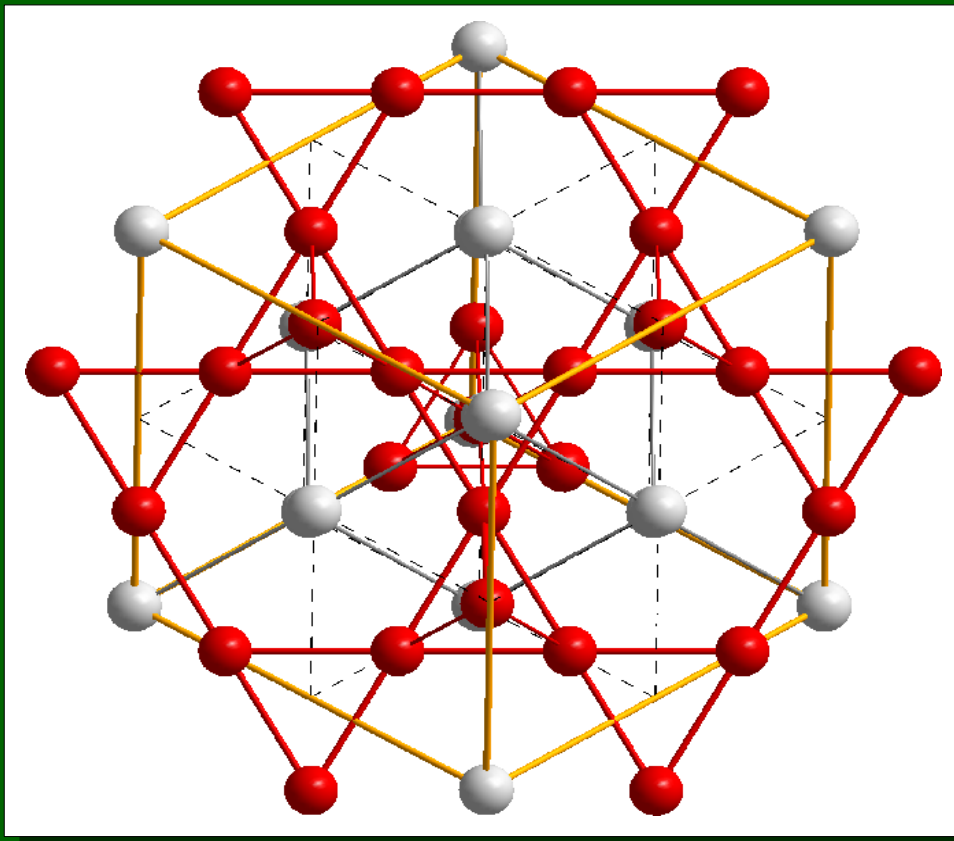


- # Raumgruppe $Fd\bar{3}m$
- > Mg besetzt 8a
- > Cu besetzt 16d
- > Kationenstruktur des Spinells!

Metallbindung

Metallbindung > Intermetallische Phasen > Laves-Phasen

MgCu₂-Struktur



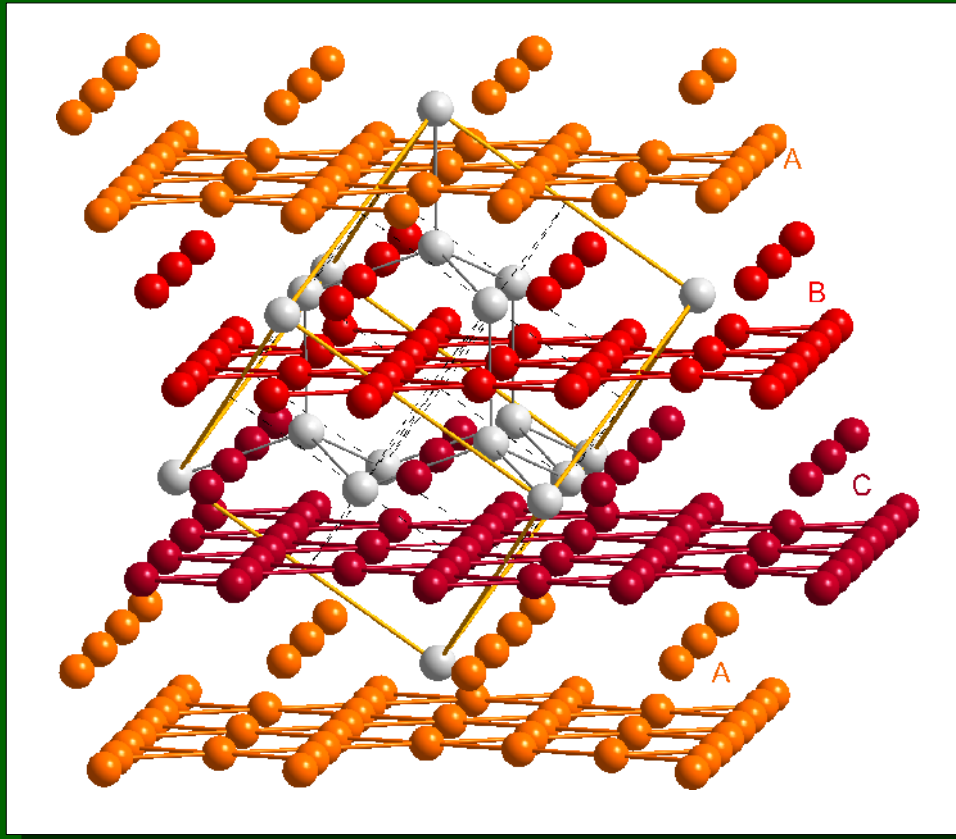
„hexagonal löchrige“
Schichten senkrecht
zu $\langle 111 \rangle$

ABC Stapelung

Metallbindung

Metallbindung > Intermetallische Phasen > Laves-Phasen

MgCu₂-Struktur



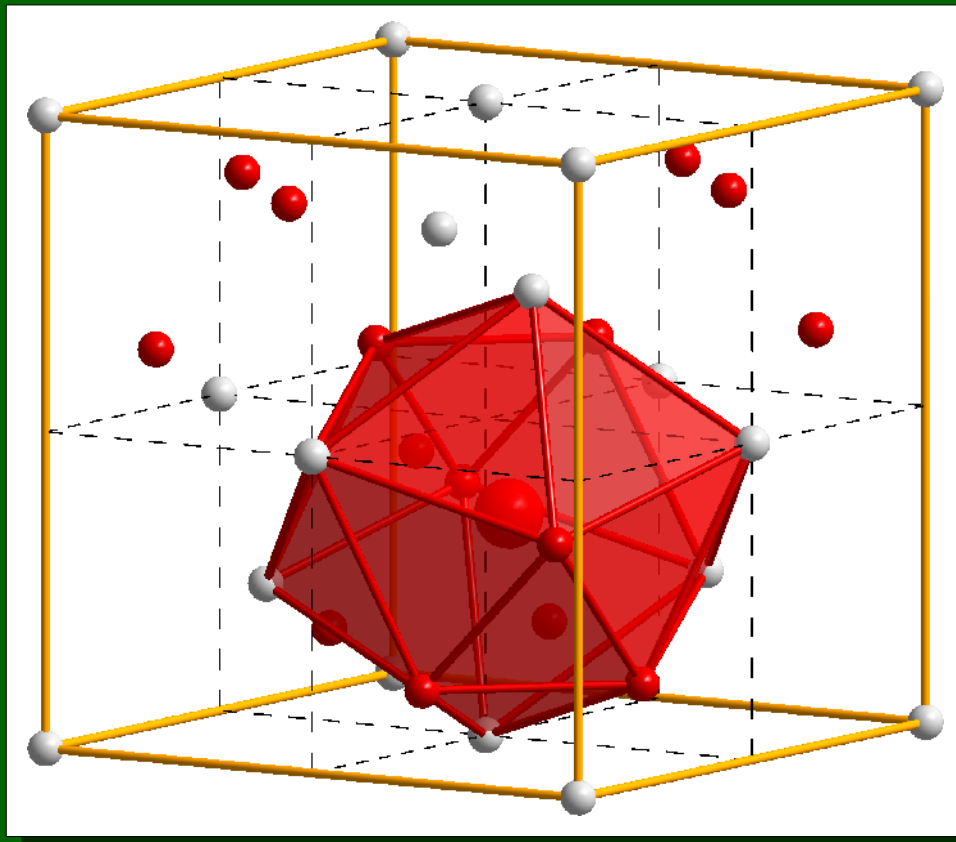
„hexagonal löchrige“
Schichten senkrecht
zu $\langle 111 \rangle$

ABC Stapelung

Metallbindung

Metallbindung > Intermetallische Phasen > Laves-Phasen

MgCu₂-Struktur



- # verzerrt ikosaedrische Koordination
- # Frank-Kasper-Polyeder
 - > nur Dreieckflächen
 - > Oktaederlücken größer
 - => Packungsdichte kleiner
 - > Vierecksflächen verringern Packungsdichte

Metallbindung

Metallbindung > Intermetallische Phasen > Laves-Phasen

Ikosaeder

Umkugelradius

-> entspricht dem Abstand vom Zentrum zu den Ecken

$$R = \frac{a}{4} \sqrt{10 + 2\sqrt{5}} \approx 0,95 \cdot a$$

Volumen kleiner als das des Kuboktaeders

$$\frac{V_{Iko}}{V_{Kubok}} = \frac{\frac{5}{12}(3 + \sqrt{5})a^3}{\frac{5}{3}\sqrt{2}a^3} = \frac{3 + \sqrt{5}}{4\sqrt{2}} \approx 0,926$$