1.7. Die Metallbindung

1.7.1. Die Metallbindung

Metallatome erreichen die Edelgaskonfiguration, indem sie ihre **wenigen** Außenelektronen unter Bildung positiv geladener Ionen **abgeben**. Die abgegebenen Elektronen sind frei beweglich (**Elektronengas**) und halten die positiv geladenen Atomrümpfe im dicht gepackten **Metallgitter** zusammen. Es gibt für über 80 Metalle nur 3 Packungstypen!

Beispiel Natrium:

1.7.2. Eigenschaften der Metalle

- Hohe _____ (meist $\geq 1000^\circ\text{C}$), **Festigkeiten** und _____ (meist $\geq 7 \text{ g/cm}^3$) durch starke Anziehung zwischen _____ geladenen Atomrümpfen und dem Elektronengas. Nur wenige _____ wie Aluminium und Titan haben Dichten von unter 5 g/cm^3 .
- Hohe **Leitfähigkeit** durch _____.
- **Abnahme der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur** durch Behinderung des Elektronenflusses durch _____.
- **Wärmeleitfähigkeit** durch schnelle Übertragung von _____ durch dichte Packung der Atomrümpfe.
- **Metallglanz** durch _____ an der Oberfläche des Elektronengases.
- **Verformbarkeit**, denn beim Verschieben der Gitterebenen gegeneinander _____ die Elektronen mit und die Metallbindung bleibt erhalten:

1.7.3. Die wichtigsten Metalle

- Die **Alkali- und Erdalkalimetalle** stehen in der 1. und 2. Hauptgruppe. Sie sind die **unedelsten** und **reaktivsten** Metalle und kommen ausschließlich in Form ihrer **Ionen** natürlich vor.
- Die **Edelmetalle** stehen in der 8. und 9. Nebengruppe. Sie sind sehr reaktionsträge und daher beständig gegenüber Luft und sogar vielen Säuren. Ihre hohe Biegsamkeit, Beständigkeit und Leitfähigkeit machen sie zu begehrten Materialien für Schmuck und elektronische Geräte:
- **Kupfer Cu** (von lat. **Cuprum**), **Gold Au** (lat. **Aurum**) und **Silber Ag** (lat. **Argentum**) werden aufgrund ihrer ausgeprägten Farbe und Korrosionsbeständigkeit (Glanz!) zur **Schmuckherstellung** verwendet, Cu und Au auch als **Leitermaterialien**.
- **Nickel Ni**, **Palladium Pd** und **Platin Pt** werden aufgrund ihrer extremen chemischen Beständigkeit im Apparatebau eingesetzt, insbesondere in **Katalysatoren** aller Art.
- **Quecksilber Hg** (von **Hydargyrum** (lat.) = bewegliches Silber, Wassersilber) erhält man durch Rösten von Zinnober HgS . Es wird zur Goldgewinnung, als Fungizid (HgCl_2) und in der Elektronikindustrie (Straßenleuchten, Gleichrichter) verwendet. Quecksilberdämpfe führen zu Kopfschmerzen, Tremor, Blasenentzündung und Gedächtnisverlust

1.7.4. Die wichtigsten Legierungen

Eisenlegierungen

- **Stähle** bestehen zum größten Teil aus **Eisen Fe** (von lat. **Ferrum**), dem zur Erhöhung der Festigkeit immer 2 % **Kohlenstoff C** (von lat. **Carbon**) beigemischt ist.
- Verbreitete **Zusätze** sind **Titan Ti** (Stoß- und Schlagfestigkeit), **Vanadium V** (Zähigkeit und Dehnbarkeit), **Chrom Cr** (Hitze und Korrosionsbeständigkeit), **Molybdän Mo** (Zähigkeit und Härte), **Mangan Mn** (Härte) und **Cobalt Co** (Magnetisierbarkeit)

Kupferlegierungen

- Reines Kupfer lässt sich nicht gießen, da es beim Erstarren gelöste Gase abgibt (Spratzen); durch Beimengen von 5-10 % **Zinn Sn** (von lat. **Stannum**) wird dies vermieden und man erhält **Bronzen**.
- **Rotmessing** enthält 20 % **Zink Zn** und ist sehr dehnbar und korrosionsbeständig. Als **unechtes Blattgold** oder **Talmi** dient es auch zum „Vergolden“ von Modeschmuck
- **Gelbmessing** mit 20-40 % Zink ist fester und dient zur Fertigung von Schrauben, Armaturen, u.s.w.
- **Konstantan** enthält 40 % **Nickel** und dehnt sich beim Erwärmen kaum aus.
- **Neusilber** (60 % Cu, 20 % Ni, 20 % Zn) dient als **Apalka** zum „Versilbern“ von Modeschmuck

Gold- und Silberlegierungen

- **Silber** wird zur Erhöhung der Festigkeit grundsätzlich mit Kupfer legiert: Münzen enthalten 10 %, Geschirr 20 % Cu. Der **Silbergehalt** wird in **Promille** angegeben (**Feingehalt** 800 = 80 % Silber)
- **Gold** wird aus dem gleichen Grund mit Kupfer legiert: Goldmünzen enthalten 10 % Cu; **Weißgold** ist eine Legierung mit Cu, Ni und Ag (ca 50 % Gold). Der Goldgehalt wird in **Karat** angegeben; 24 Karat entsprechen 100 % (also 18 Karat = 75 %, usw.). Bei **Edelsteinen** ist Karat dagegen eine **Masseneinheit**: 1 Karat = 0,2 g!

1.7. Die Metallbindung

1.7.1. Die Metallbindung

Metallatome erreichen die Edelgaskonfiguration, indem sie ihre **wenigen** Außenelektronen unter Bildung positiv geladener Ionen **abgeben**. Die abgegebenen Elektronen sind frei beweglich (**Elektronengas**) und halten die positiv geladenen Atomrümpfe im dicht gepackten **Metallgitter** zusammen. Es gibt für über 80 Metalle nur 3 Packungstypen!

Beispiel Natrium:

Übungen: Aufgaben zur Metallbindung Nr. 1

1.7.2. Eigenschaften der Metalle

- Hohe **Schmelzpunkte** (meist $\geq 1000^\circ\text{C}$), **Festigkeiten** und **Dichten** (meist $\geq 7 \text{ g/cm}^3$) durch starke Anziehung zwischen positiv geladenen Atomrümpfen und dem Elektronengas. Nur wenige **Leichtmetalle** wie Aluminium und Titan haben Dichten von unter 5 g/cm^3 .
- Hohe **Leitfähigkeit** durch frei beweglichen Elektronen.
- **Abnahme der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur** durch Behinderung des Elektronenflusses durch die zunehmende Eigenbewegungen der Atomrümpfe.
- **Wärmeleitfähigkeit** durch schnelle Übertragung von Bewegungsenergie durch dichte Packung der Atomrümpfe.
- **Metallglanz** durch Reflektion an der Oberfläche des Elektronengases.
- **Verformbarkeit**, denn beim Verschieben der Gitterebenen gegeneinander fließen die Elektronen mit und die Metallbindung bleibt erhalten.

Übungen Aufgaben zur Metallbindung Nr. 2

Vergleich der Leitfähigkeiten für Wärme und Strom bei Kupfer, Aluminium, Stahl und Messing

1.7.3. Die wichtigsten Metalle

- Die **Alkali- und Erdalkalimetalle** stehen in der 1. und 2. Hauptgruppe. Sie sind die **unedelsten** und **reaktivsten** Metalle und kommen ausschließlich in Form ihrer **Ionen** natürlich vor.
- Die **Edelmetalle** stehen in der 8. und 9. Nebengruppe. Sie sind sehr reaktionsträge und daher beständig gegenüber Luft und sogar vielen Säuren. Ihre hohe Biiegsamkeit, Beständigkeit und Leitfähigkeit machen sie zu begehrten Materialien für Schmuck und elektronische Geräte:
- **Kupfer Cu** (von lat. **Cuprum**), **Gold Au** (von lat. **Aurum**) und **Silber Ag** (von lat. **Argentum**) werden aufgrund ihrer ausgeprägten Farbe und Korrosionsbeständigkeit (Glanz!) zur **Schmuckherstellung** verwendet, Cu und Au auch als **Leitermaterialien**.
- **Nickel Ni**, **Palladium Pd** und **Platin Pt** werden aufgrund ihrer extremen chemischen Beständigkeit im Apparatebau eingesetzt, insbesondere in **Katalysatoren** aller Art.
- **Quecksilber Hg** (von **Hydrargyrum** (lat.) = bewegliches Silber, Wassersilber) erhält man durch Rösten von Zinnober HgS. Es wird zur Goldgewinnung, als Fungizid (HgCl₂) und in der Elektronikindustrie (Straßenleuchten, Gleichrichter) verwendet. Quecksilberdämpfe führen zu Kopfschmerzen, Tremor, Blasenentzündung und Gedächtnisverlust

Übungen: Aufgaben zur Metallbindung Nr. 3

1.7.4. Die wichtigsten Legierungen

Eisenlegierungen

- **Stähle** bestehen zum größten Teil aus **Eisen Fe** (von lat. **Ferrum**), dem zur Erhöhung der Festigkeit immer 2 % **Kohlenstoff C** (von lat. **Carbon**) beigemischt ist.
- Verbreitete **Zusätze** sind **Titan Ti** (Stoß- und Schlagfestigkeit), **Vanadium V** (Zähigkeit und Dehnbarkeit), **Chrom Cr** (Hitze und Korrosionsbeständigkeit), **Molybdän Mo** (Zähigkeit und Härte), **Mangan Mn** (Härte) und **Cobalt Co** (Magnetisierbarkeit)

Kupferlegierungen

- Reines Kupfer lässt sich nicht gießen, da e beim Erstarren gelöste Gase abgibt (Spratzen); durch Beimengen von 5-10 % **Zinn Sn** (von lat. **Stannum**) wird dies vermieden und man erhält **Bronzen**.
- **Rotmessing** enthält 20 % **Zink Zn** und ist sehr dehnbar und korrosionsbeständig. Als **unechtes Blattgold** oder **Talmi** dient es auch zum „Vergolden“ von Modeschmuck
- **Gelbmessing** mit 20-40 % Zink ist fester und dient zur Fertigung von Schrauben, Armaturen, u.s.w.
- **Konstantan** enthält 40 % **Nickel** und dehnt sich beim Erwärmen kaum aus.
- **Neusilber** (60 % Cu, 20 % Ni, 20 % Zn) dient als **Apalka** zum „Versilbern“ von Modeschmuck

Gold- und Silberlegierungen

- **Silber** wird zur Erhöhung der Festigkeit grundsätzlich mit Kupfer legiert: Münzen enthalten 10 %, Geschirr 20 % Cu. Der **Silbergehalt** wird in **Promille** angegeben (**Feingehalt** 800 = 80 % Silber)
- **Gold** wird aus dem gleichen Grund mit Kupfer legiert: Goldmünzen enthalten 10 % Cu; **Weißgold** ist eine Legierung mit Cu, Ni und Ag (ca 50 % Gold). Der Goldgehalt wird in **Karat** angegeben; 24 Karat entsprechen 100 % (also 18 Karat = 75 %, usw.). Bei **Edelsteinen** ist Karat dagegen eine **Masseneinheit**: 1 Karat = 0,2 g!

Übungen: Aufgaben zur Metallbindung Nr. 4

1.7.5. Einige Metalle der Nebengruppen

Titan Ti (**Titan** = griechische Sagengestalt) ist nicht nur auf der Erde (Ilmenit FeTiO_3 , Perowskit CaTiO_3 , Rutil TiO_2) sondern auch auf dem **Mond** sehr verbreitet, der zu 20 % aus Ilmenit besteht. Ti ist sehr leicht, dabei fest und sehr korrosionsbeständig und besitzt daher große Bedeutung für Luft- und Raumfahrt sowie den chemischen Apparatebau. Titanstähle sind besonders stoß- und schlagfest. TiO_2 ist das wichtigste Weißpigment.

Vanadium V (**Vanadis** (Freya) = nordische Göttin der Schönheit und der Jugend, vgl. farbige Oxidationsstufen) macht Stähle (0,2 % reichen aus) zäh und dehnbar, V_2O_5 dient als **Katalysator** beim Kontaktverfahren.

Chrom Cr (**chroma** = Farbe, vgl. Vanadium) ist infolge **Passivierung** korrosionsbeständig (**Verchromen**); Stähle mit über 20 % Chrom sind nichtrostend und sehr hitzebeständig.

Molybdän Mo (**molybdos** = Bleiglanz/Molybdänglanz) erhöht Zähigkeit und Härte von Stahl (CroMo-Stahl für Fahrradrahmen).

Molybdän-Ionen (Letale Dosis 20 mg / Tagesbedarf 0,1 mg) kommen in Weizen, Hafer, Nüssen und Hülsenfrüchten vor und werden für den Aufbau verschiedener **Enzyme** (vor allem Flavin-Enzyme wie z.B. Xanthin-Oxidase) benötigt.

Mangan Mn (Braunstein MnO_2 wurde zunächst mit **Magnetit** Fe_3O_4 verwechselt) ist in fast allen Stählen zur Erhöhung der Härte vorhanden.

Mn^{2+} - Ionen (20 mg / 2 mg) kommen in allen grünen Pflanzen als Elektronendonatoren für das Photosystem II vor und sind ebenfalls Bestandteil vieler Enzyme, z.B. der Pyruvat-Carboxylase in den Mitochondrien.

Eisen Fe (**Ferrum** = Eisen) wird im Hochofen aus Roteisenstein Fe_2O_3 (= Rost) und Magnetit Fe_3O_4 durch **Reduktion** mit Koks gewonnen. Der hohe C-Gehalt wird im Stahlwerk durch **Oxidation** zu CO_2 an der Luft auf 2 % vermindert. Das dabei entstandene Fe_2O_3 muß durch Zugabe von Al oder Mn erneut reduziert werden.

Fe^{2+} - Ionen (5 g / 15 mg) kommen zwar in Gemüse, Fleisch und Getreide gleichermaßen vor, werden aber relativ schlecht resorbiert. 70 % liegen als **Hämoglobin** vor, der Rest in **Cytochromen**, eisenhaltigen Flavoproteiden und Ferredoxinen.

Im Blut geschieht der Transport durch Eisentransferrin; dieses enthält Fe^{3+} , das erst nach Reduktion durch Ascorbinsäure als Fe^{2+} freigesetzt werden kann. In den Zellen wird es durch Hämosiderin und Ferritin als Oxid-Hydroxid gespeichert.

Cobalt Co (**Kobold**: beim Rösten der Sulfide treten wegen des As-Gehaltes unangenehme Gerüche auf) wird für Permanentmagnete (40 %) und Werkzeugstähle (10 %) verwendet.

Co^{2+} - Ionen (10 mg / 0,005 mg) sind in Leber und Hülsenfrüchten vertreten. Sie bilden das aktive Zentrum von **Vitamin B₁₂** (Cobalamin), das als einzige bekannte natürliche metallorganische Verbindung (Co-C-Bindung) als **Coenzym** von Isomerasen zur Umlagerung bestimmter Substrate dient.

Nickel Ni (nach dem Berggeist **Nickel**, der die erwarteten Cu-Erze in wertloses Nickel verwandelte) erhöht Härte, Zähigkeit und Korrosionsbeständigkeit von Stählen. Ni^{2+} - Ionen sind giftig.

Kupfer Cu (**cuprum** von cyprium = Erz aus Zypern) ist nach Eisen und Aluminium das wichtigste Gebrauchsmetall, da es sich durch hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit (Wärmetauscher) und Korrosionsbeständigkeit (Apparatebau) auszeichnet.

Herstellung aus Kupferkies CuFeS_2 durch Abrösten des Eisens (kann nach Zuschlag von SiO_2 als Eisensilicatschlacke FeSiO_3 abgezogen werden) und anschließende Röstreaktion von Cu_2S . Elektrolytische Raffination mit Rohkupferanode und Reinkupferkathode.

Frisches Cu ist hellrot, an der Luft bildet sich eine festhaftende Schicht von Cu_2O bzw. mit CO_2 - oder SO_2 -haltiger Luft $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ und $\text{Cu}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2$ (**Patina**). Mit essigsäuren Dämpfen bildet sich $\text{Cu}_2\text{OAc}_2(\text{OH})_2$ (**Grünspan**).

Rotmessing (20 % Zn) ist sehr dehnbar und korrosionsbeständig (**unechtes Blattgold**, Talmi); **Gelbmessing** (20-40 % Zn) ist fester und dient zur Fertigung von Schrauben, Armaturen, u.s.w.

Reines Cu läßt sich nicht gießen, da e beim Erstarren gelöste Gase abgibt (Spratzen); durch 5-10 % Sn wird dies vermieden und man erhält **Bronzen**.

Neusilber (60 % Cu, 20 % Ni, 20 % Zn) wird versilbert als Alpaka bezeichnet.

Konstantan enthält 40 % Nickel.

Kupfer ist für niedere Organismen (Bakterien, Algen, Pilze) toxisch.

Cu^{2+} - Ionen (100 mg / 2 mg) kommen vor allem in Fisch, Roggen, Eidotter und Leber vor und sind praktisch immer in mehr als ausreichender Menge vorhanden.

Die wichtigsten Cu-haltigen **Enzyme** sind die Cytochrom-Oxidase, die in in den **Mitochondrien** den Sauerstoff aktiviert und zu Wasser reduziert und die Superoxid-Dismutase, die in den **Erythrozyten** für das Abfangen von **Peroxidradikalen** zuständig ist.

Silber Ag (**Argentum** = Silber) wird aus dem Anodenschlamm der Kupferraffination oder bei der Bleigewinnung durch Extraktion mit flüssigem Zink und anschließende Destillation gewonnen.

Das **Anlaufen** von Silber beruht auf der Bildung von Ag_2S mit elementarem S oder auch H_2S (Eierlöffel!). Münzen enthalten 10 %, Geschirr 20 % Cu; der Silbergehalt wird in Promille angegeben (**Feingehalt** 800 = 80 % Silber).

Gold Au (**Aurum** = Gold) wird als Cyanokomplex $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ (Oxidation durch Luftsauerstoff) oder Amalgam aus den Erzen gelöst und mit Zinkstaub (Es entsteht $(\text{Zn}(\text{CN})_4)^{2-}$) ausgefällt bzw. destilliert.

Der Goldgehalt wird in **Karat** angegeben; 24 Karat entsprechen 100 % (also 18 Karat = 75 %, u.s.w.). Goldmünzen enthalten 10 % Cu; **Weißgold** ist eine Legierung mit Cu, Ni und Ag (ca 50 % Gold).

Zink Zn (**Zinken**, bizarre Zacken in erstarrten Zn-Schmelzen) ist infolge **Passivierung** gegenüber Luft und Wasser beständig und bildet im Gegensatz zu Sn oder Ni keine **Lokalelemente** mit Eisen. Es wird durch Eintauchen in Schmelze (**Feuerverzinken**) oder **galvanisch** aufgebracht. Zinkblech wird außerdem für Dächer und Trockenbatterien verwendet.

Zn^{2+} -Ionen (3 g / 12 mg) sind vor allem in Rindfleisch, Leber, Erbsen, Hafer und Weizen enthalten und ist am Aufbau einiger **Enzyme** (Alkohol-Dehydrogenase, Carboxypeptidase A, Carboanhydrase) sowie des **Insulins** beteiligt. Im Gegensatz zu den meisten anderen Spurenelementen ist es sehr gleichmäßig im Körper verteilt.

Cadmium Cd (**Kadmeia** = Cd-haltiger Galmei ZnCO_3) ist in den meisten Zinkerzen enthalten und fällt daher als Nebenprodukt oder auch Abfall (Itai-Itai-Krankheit in der Nähe japanischer Zinkhütten) bei der technischen Zinkgewinnung an. Außerdem wird es in Batterien und als Schutzüberzug (seewasserbeständig im Gegensatz zu Zn) verwendet und gelangt über Müllverbrennungsanlagen in die Nahrungskette.

Cadmium (20 mg / 0,4 mg geschätzt, biologische Halbwertszeit ca. 30 Jahre) wird wie alle Schwermetalle vor allem in Wildpilzen, in Leber und Niere älterer Schweine und Rinder und in Raubfischen sowie Tintenfischen gespeichert.

Cd^{2+} ersetzt in Enzymen Zn^{2+} bzw. blockiert SH-Gruppen von Cysteinresten und führt daher zu schweren Funktionsstörungen vor allem in Leber und Niere, wo es gespeichert wird.

Quecksilber Hg (**Hydrargyrum** = bewegliches Silber, Wassersilber) erhält man durch Rösten von Zinnober HgS ; es wird zur Goldgewinnung, für die **Chloralkalielektrolyse**, in Batterien, zur Papierherstellung, als Fungizid (HgCl_2) und in der Elektronikindustrie (Straßenleuchten, Gleichrichter) verwendet.

Quecksilberdämpfe führen zu Kopfschmerzen, Tremor, Blasenentzündung und Gedächtnisverlust (Goldwäscher, Hutmacher: bei der Filzherstellung werden Tierhaare mit verdünnter Salpetersäure unter Zusatz von Hg^{2+} -Salzen aufgeraut; beim Trocknen gelangte Hg-haltiger Staub in die Luft, "mad as a hatter").

Gefährlicher ist das Methylquecksilber-Ion HgCH_3^+ , das leichter über das Verdauungssystem resorbiert wird und durch Bindung von SH-Gruppen direkter und länger auf Gehirn und Zentralnervensystem wirkt. Die Minamata-Katastrophe (50 Tote und ca. 1500 mißgebildete Kinder) wurde durch Hg^{2+} -Salze hervorgerufen, die als **Katalysatoren** bei der Herstellung von Acetaldehyd aus Acetylen dienten. Diese Salze wurden durch **anaerobe Bakterien** in den Sedimenten der Bucht methyliert (Cobalamin z.B. kann Me auf Hg übertragen) und gelangten als MeHgSMe über den Plankton in die **Nahrungskette**. In Japan ist das Amalgamverfahren seitdem gesetzlich verboten.

Quecksilber reichert sich vor allem in älteren Raubfischen (Ende der Nahrungskette) und Muscheln an.