

1 Metalle mit Ingo

1.1 Eigenschaften metallischer Elemente

Physikalische Eigenschaften

- Leitfähigkeit
 - elektrischen
 - thermische
- Metallischer Glanz
- Duktilität (Formbarkeit)
- Nicht Lichtdurchlässig

Chemische Eigenschaften

- niedrige Elektronegativität
- bildet bevorzugt Kationen
- Meist basische Hydroxide!?
 - niedrige Oxidationsstufe: JA
Beispiel: $\text{Cr}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cr}^{2+} + 2 \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$
 - hohe Oxidationsstufe: NEIN
Beispiel: $\text{Cr}(\text{OH})_6$ (gibt's nicht) wird zu $\text{CrO}_2(\text{OH})_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CrO}_4$
 $\text{H}_2\text{CrO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CrO}_4^{2-} + 2 \text{H}_3\text{O}^+$

1.2 Elektrisches Verhalten

1.2.1 Betrachtung des spezifischen Widerstands

- Metalle: 10^{-4} bis $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$
- Halbleiter: 10^1 bis $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$
- Isolator: $> 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$

1.2.2 Betrachtung der thermischen Verhaltens der Leitfähigkeit

Siehe Folie

1.3 Definition des metallischen Zustands

Phänomenologisch: schwierig, da makroskopische Eigenschaften wie Glanz, Duktilität verändert werden können.

Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit: schwierig, da andere Stoffklassen ähnliche Eigenschaften aufweisen.

1.4 Die chemische Bindung in Metallen

1.4.1 Ketelaar-Diagramm

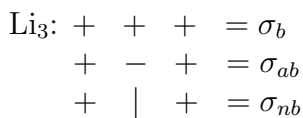
Man stelle sich ein Dreieck vor mit den Eckenbeschriftungen ionische Bindung NaCl, kovalente Bindung Cl₂ und metallisch Na

1.4.2 Das Elektronengasmodell

- Die Metallatome geben eine gewisse Zahl an Valenzelektronen ab, es verbleiben positiv geladene Atomrümpfe
- Die Elektronen sind zwischen den Atomrümpfen frei beweglich, ähnlich eines Gases
 - > Elektronengas (versagt bei der Beschreibung der Wärmekapazität von Metallen)

1.4.3 Das Bändermodell

- Elektronen können nur bestimmte Energien aufweisen
 - > Orbitale (hier Atomorbitale)
- Beim Übergang von Ein- zu Mehratomsystemen
 - > Übergang von Atom- zu Molekülorbitalen



- Beim Übergang von Mehr- zu Vielatomsystemen
 - > Übergang von Molekülorbital zu (Orbital-) Bändern
 - > Valenzband: mit Valenzelektronen besetzt, höchster besetzter Zustand: HOMO
 - > Leitungsband: frei, niedrigster unbesetzter Zustand: LUMO

Fermikante = Ort zwischen Besetzt und Unbesetzt

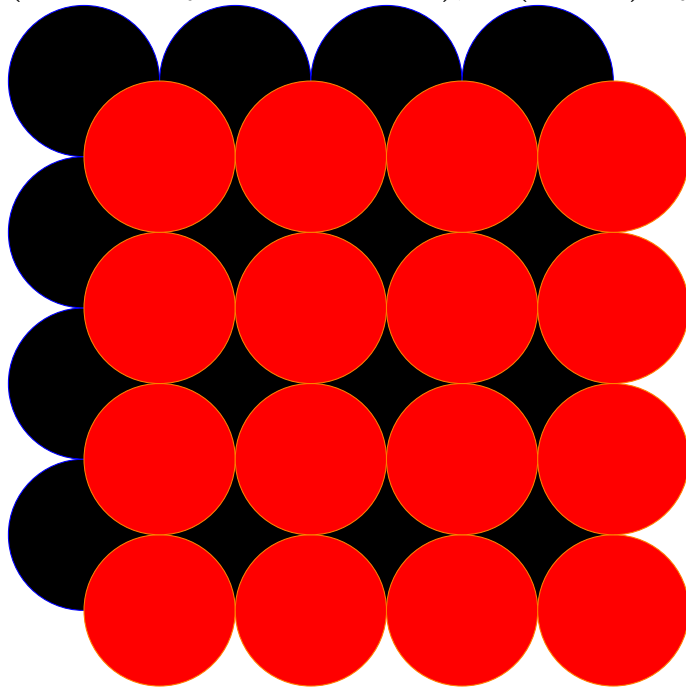
1.5 Strukturen der Metalle

Übersicht:

- kubisch-innenzentriert
- hexagonal dichteste Packung
- kubisch dichteste Packung
- eigener Strukturtyp
- unbekannt

1.5.1 Die kubisch-innenzentrierte Kugelpackung

(bcc = body-centered cubis), W(olfram)-Typ



CoordinationNumber = $8 + 6$

Koordinationspolyeder = Rhombododecaeder

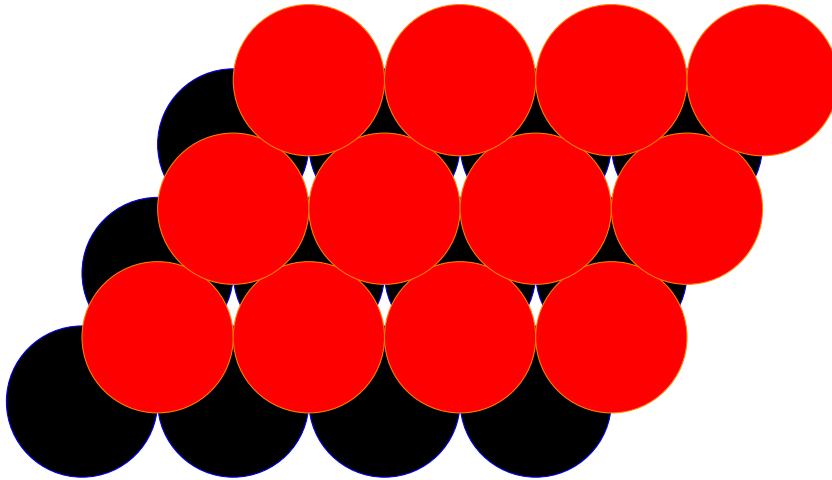
Raumerfüllung = 68%

Siehe Folie für näheres.

1.5.2 Die dichtesten Packungen

Hexagonal-dichteste Kugelpackung

(hcp = hexagonal close packed), M(a)g(nesium)-Typ



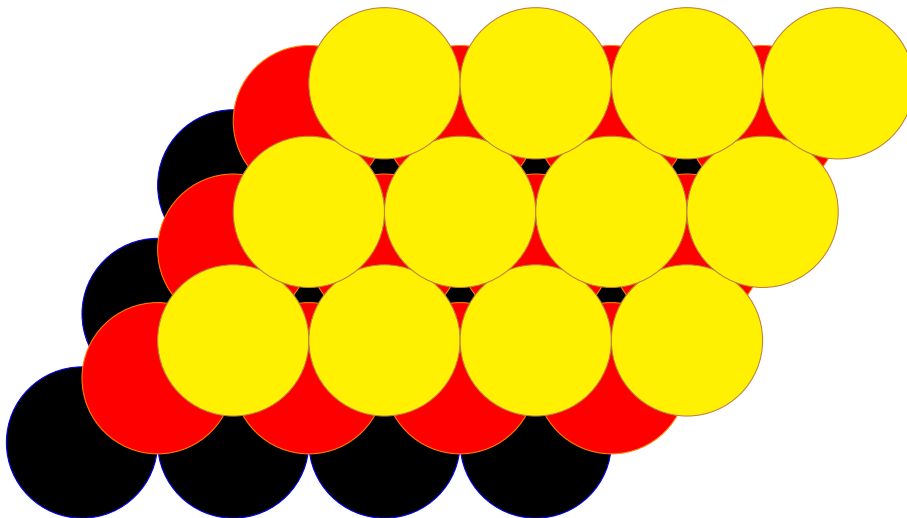
CN=12

Koordinationspolyeder = Antikuboktaeder

Raumerfüllung = 74%

Kubisch-dichteste Kugelpackung

(ccp=cubic close packed), Cu(pfer)-Typ



CN = 12

Koordinationspolyeder = Kuboktaeder

Varianten der dichtesten Kugelpackungen

hc-Typ

hhc-Typ

Kommen vor und nach einer Schicht dieselbe Schicht, so ist diese hexagonal umgeben. (Kurz: h)

Sind die Schichten vor und nach der betrachteten Schicht nicht gleich, so ist die betrachtete Schicht kubisch umgeben. (Kurz: c)

Siehe Folie.

Variation der Kristallstruktur der Metalle. (Abhängig von Druck und Temperatur)

Fe: α (bcc) \longrightarrow γ (ccp) \longrightarrow δ (bcc)

Erster Schritt bei ca. 900°, zweiter schritt bei ca. 1400°

Na: bcc \longrightarrow ccp \longrightarrow \longrightarrow \longrightarrow transparente Modifikation, kein Metall mehr

Dabei läuft der erste Schritt bei 656 Pa ab und der letzte bei > 100 GPa

1.5.3 Aufgefüllte dichteste Packungen

- Oktaederlücken

hcp-Abfolge: A c B (A,B = Schichten, c = Lücken)

$N(\text{Oktaederlücken}) = N(\text{Packungsteilchen})$

ccp Abfolge: A c B a C b A (A,B,C = Schichten, a,b,c = Lücken)

- Tetraederlücken

hcp:Abfolge: A β α B α β A β (A,B = Schichten, α, β = Lücken)

$N(\text{Tetraederlücken}) = 2N(\text{Packungsteilchen})$

Tetraederlücken

ccp:Abfolge: A β c α B γ a β C α b γ A (A,B,C = Schichten, α, β, γ = Tetraederlücken, a, b, c = Oktaederlücken)

1.6 Die Elemente der ersten und elften Periode (-H&Rg)

1. Gruppe Alkalimetalle

11. Gruppe Münzmetalle

1.6.1 Vorkommen

Alkalimetalle :

- kationisch in salzartigen Verbindungen NaCl - Halit, KCl -Sylvin
- kationisch eingelagert in Alumosilicaten ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$)

Münzmetalle :

Kupfer: hauptsächlich sulfidisch: Cu_2S , CuFeS_2 , ...
auch: gediegen (elementar)

Silber: hauptsächlich gediegen
auch: sulfidisch

Gold: hauptsächlich gediegen
selten: Goldtelluride

1.6.2 Herstellung

Alkalimetalle :

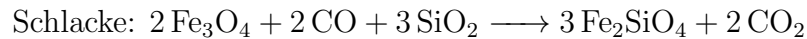
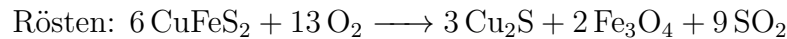
Li und Na: Schmelzflusselektrolyse aus Salz(-mischungen)

K: Reduktion mit metallischem Na

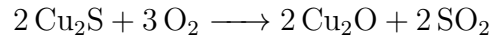
Rb und Cs: Reduktion mit metallischem Ca und anschließender Destillation

Münzmetalle :

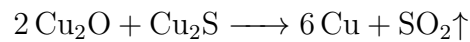
Cu: Rösten der sulfideischen Kupfererze



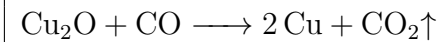
→(Abtrennung des Eisenanteils)



Röstreaktion



Röstreduktion



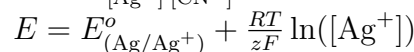
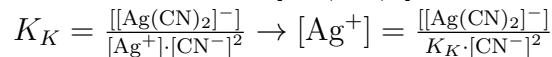
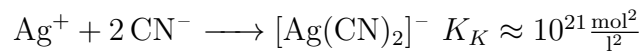
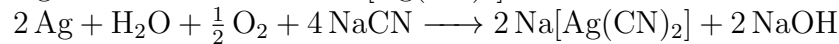
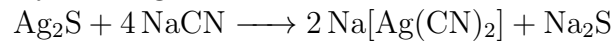
Reinigung des Rohkupfers durch elektrolytische Kupferaffinität

Ag und Au: Reinigung der gediegenen Metalle

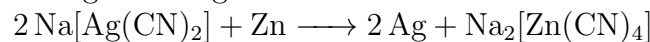
* Recycling aus Anodenschlamm (Reinigung des Rohkupfers)

* Amalgamierung vom Gold, Goldwäsche

* Cyanidlaugerei



Rückgewinnung des Silbers



1.6.3 Verbindungen

Halogenide :

– Alkalimetallhalogenide: A = Li bis Cs → AX ← X = F bis I

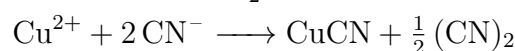
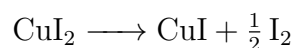
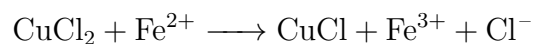
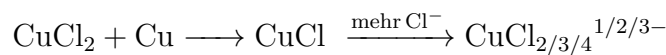
NaCl-Struktur: ccp mit allen Oktaederlücken gefüllt

CsCl-Struktur: kubisch-primitiver Aufbau der Packungsteilchen, Lückensitzer im Zentrum des Würfels

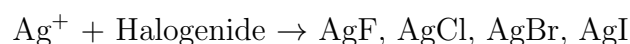
Münzmetalle :

Cu(I)-Halogenide vom Cl — I

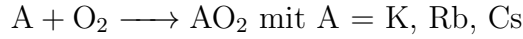
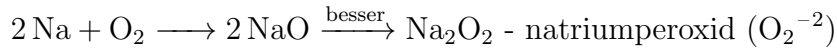
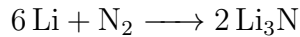
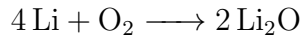
Cu(II)-Halogenide → schwache Oxidationsmittel



Oxidation organischer Verbindungen → Fehling-Probe

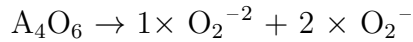


1.6.4 Sauerstoff-Verbindungen



Der Name des AO_2 lautet: "Alkalimetallsuperoxid" $\rightarrow \text{O}_2^-$

Umsetzung mit mehr O_2 :



Umsetzung mit Metallüberschuss \rightarrow Alkalimetallsuboxide

Münzmetalle

Cu_2O rot; CuO schwarz

Ag_2O , AgO aber $\text{Ag}^{\text{I}} \text{Ag}^{\text{II}} \text{O}_2$

AuO -"- Au_2O_3

1.6.5 Hydroxide

- Alkalimetallhydroxide

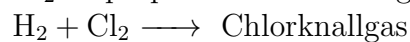
- stark basisch
- ziehen CO_2 aus der Luft

- Herstellung durch Elektrolyse aus NaCl -Lösung

- Chloralkalielektrolyse

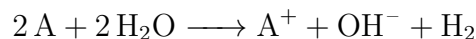


Probleme: Cl_2 disproportioniert in Lauge

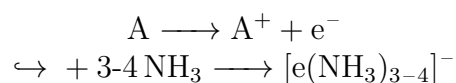


- Münzmetallhydroxide

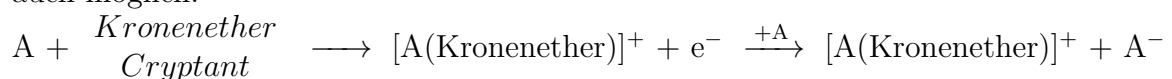
- $\text{Cu}(\text{OH})_2$
- $\text{Au}(\text{OH})_3$



1.6.6 Alkalimetall-Elektrode und Alkalide



auch möglich:



1.6.7 Stickstoffverbindungen

- Nitride N^{3-}
- Imide NH^{2-} (vgl. O^{2-})
- Amide NH_2^- (vgl. OH^- H^-)
- Ammoniak NH_3 (vgl. H_2O HF)
- Ammonium NH_4^+ (vgl. H_3O^+ $\text{H}_2\text{F}^+ \rightarrow \text{CH}_4$)
- Azide N_3^- (isoelektronisch zu N_2O CO_2 NO_2^+)

1.7 Oxidationsstufen der Münzmetalle

1.7.1 Allgemeines

- ↔ Siehe Folie
- Wiederholung der Kristallfeldtheorie
- ↔ Siehe Folie

1.7.2 Verbindungen von Cu und Ag in hohen Oxidationsstufen

CuF_3 , $\text{K}_3[\text{CuF}_6]$, $4\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Supraleiter)
 $\text{K}[\text{AgF}_4]$, $\text{Cs}_2[\text{AgF}_4]$

1.8 Die Chemie der Golds

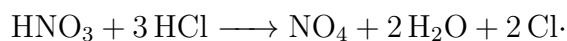
1.8.1 Relativistische Effekte

Kontraktion von 6s und 6p; Expansion von 5d

- $r(\text{Au}) \approx r(\text{Ag}) \rightarrow$ höhere dichte
- höhere Elektronenaffinität $\rightarrow \text{Au}^-$ aber kein Ag^-
- aurophile Wechselwirkungen $\rightarrow \text{Au} \text{---} \text{Au}$ -Bindungen in der Gasphase
- Farbigkeit \rightarrow elektronische Übergänge im sichtbaren Bereich

1.8.2 Goldverbindungen

Oxidation von Gold durch Königswasser



$\text{Cl}\cdot$ ist das naszierende Chlor



- Au^{2+} 5d⁹-System $\rightarrow \text{Au}_2^{4+}$