

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

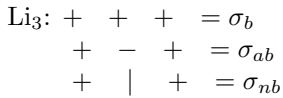
Man stelle sich ein Dreieck vor mit den Eckenbeschriftungen ionische Bindung NaCl, kovalente Bindung Cl_2 und metallisch Na

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 \rightarrow 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, niedrigste 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 = **b**ody-**c**entered **c**ubis), **W**(olfram)-**T**yp 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) \rightarrow γ (ccp) \rightarrow 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)

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

1. Gruppe Alkalimetalle

11. Gruppe Münzmetalle

2.0.1 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

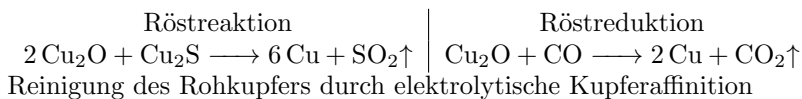
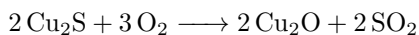
2.0.2 Herstellung

Alkalimetalle :

Li und Na: Schmelzflusselektrolyse aus Salz(-mischungen)
K: Reduktion mit metallischem Na
Rb und Cs: Reduktion mit metallischem Ca und anschließender Destillation

Münzmetalle :

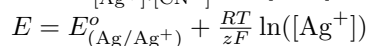
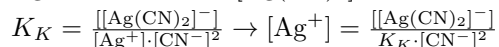
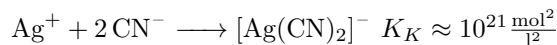
Cu: Rösten der sulfideischen Kupfererze
Rösten: $6 \text{ CuFeS}_2 + 13 \text{ O}_2 \longrightarrow 3 \text{ Cu}_2\text{S} + 2 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + 9 \text{ SO}_2$
Schlacke: $2 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + 2 \text{ CO} + 3 \text{ SiO}_2 \longrightarrow 3 \text{ Fe}_2\text{SiO}_4 + 2 \text{ CO}_2$
→(Abtrennung des Eisenanteils)



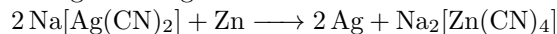
Reinigung des Rohkupfers durch elektrolytische Kupferraffination

Ag und Au: Reinigung der gediegenen Metalle

- * Recycling aus Anodenschlamm (Reinigung des Rohkupfers)
 - * Amalgamierung vom Gold, Goldwäsche
 - * Cyanidlaugerei
- $$\text{Ag}_2\text{S} + 4 \text{ NaCN} \longrightarrow 2 \text{ Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + \text{Na}_2\text{S}$$
- $$2 \text{ Ag} + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{ O}_2 + 4 \text{ NaCN} \longrightarrow 2 \text{ Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + 2 \text{ NaOH}$$



Rückgewinnung des Silbers



2.0.3 Verbindungen

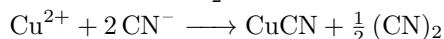
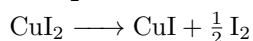
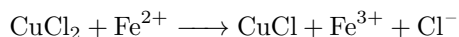
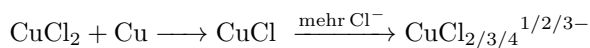
Halogenide :

- 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

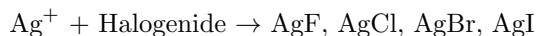
Münzmetalle :

Cu(I)-Halogenide vom Cl — I

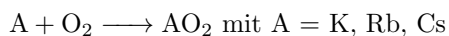
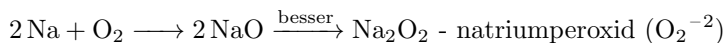
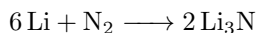
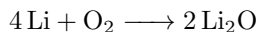
Cu(II)-Halogenide → schwache Oxidationsmittel



Oxidation organischer Verbindungen → Fehling-Probe

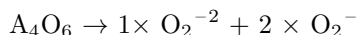


2.0.4 Sauerstoff-Verbindungen



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

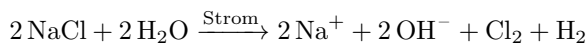
Ag_2O , AgO aber $\text{Ag}^{\text{I}} \text{Ag}^{\text{II}} \text{O}_2$

AuO^{-} - Au_2O_3

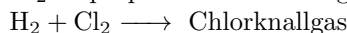
2.0.5 Hydroxide

- Alkalimetallhydroxide
 - stark basisch
 - ziehen CO_2 aus der Luft
- Herstellung durch Elektrolyse aus NaCl -Lösung

– Chloralkalielektrolyse

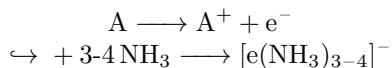


Probleme: Cl_2 disproportioniert in Lauge

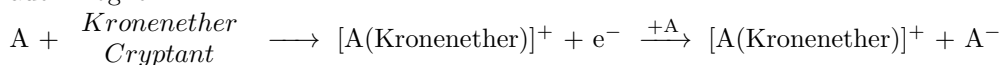


- Münzmetallhydroxide
 - $\text{Cu}(\text{OH})_2$
 - $\text{Au}(\text{OH})_3$
- $$2\text{A} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{A}^+ + \text{OH}^- + \text{H}_2$$

2.0.6 Alkalimetall-Elektrode und Alkalide



auch möglich:



2.0.7 Stickstoffverbindungen

\rightarrow Nitride N^{3-}

\rightarrow Imide NH^{2-} (vgl. O^{2-})

\rightarrow Amide NH_2^- (vgl. $\text{OH}^- \text{H}^-$)

\rightarrow Ammoniak NH_3 (vgl. $\text{H}_2\text{O HF}$)

\rightarrow Ammonium NH_4^+ (vgl. $\text{H}_3\text{O}^+ \text{H}_2\text{F}^+ \rightarrow \text{CH}_4$)

\rightarrow Azide N_3^- (isoelektronisch zu $\text{N}_2\text{O CO}_2 \text{NO}_2^+$)

2.1 Oxidationsstufen der Münzmetalle

2.1.1 Allgemeines

↪ Siehe Folie

Wiederholung der Kristallfeldtheorie

↪ Siehe Folie

2.1.2 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)

$\text{K}[\text{AgF}_4]$, $\text{Cs}_2[\text{AgF}_4]$

2.2 Die Chemie der Golds

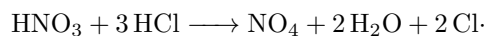
2.2.1 Relativistische Effekte

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 $\rightarrow \text{Au} - \text{Au}$ -Bindungen in der Gasphase
- Farbigkeit \rightarrow elektronische Übergänge im sichtbaren Bereich

2.2.2 Goldverbindungen

Oxidation von Gold durch Königswasser



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



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

3 Elemente der 2. und 12. Gruppe

3.1 Vorkommen

3.1.1 Erdalkalimetalle

Be: in (Alumo-)Silicaten: z.B. $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$

Mg + Ca:

- Carbonate z.B. CaCO_3
- Sulfate
- Halogenide

Sr + Ba:

- Carbonate
- Sulfate

3.1.2 Elemente der Zink-Gruppe

Zn⁺Cd:

- Sulfide
- Carbonate (untergeordnet)

Hg

- Sulfide (Farben durch ostwaldsche Stufenregel)
- Gediegen

3.2 Herstellung

3.2.1 Erdalkalimetalle

Be: $\text{BeF}_2 + \text{Mg} \longrightarrow \text{Be} + \text{MgF}_2$

Mg: Schmelzflusselektrode

Ca, Sr, Ba: Aluminothermie: $4 \text{MO} + 2 \text{Al} \longrightarrow 3 \text{M} + \text{MAl}_2\text{O}_4$

3.2.2 Zinkgruppe

$\text{M} = \text{Zn} + \text{Cd}$: $\text{MS} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{MO} + \text{SO}_2$

1. Röstreduktion: $\text{ZnO} + \text{CO} \longrightarrow \text{Zn} + \text{CO}_2$

2. "Im Nassen": $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

$2 \text{HgS} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{Hg} + \text{SO}_2$

3.3 Verbindungen

3.3.1 Halogenide MX_2

Metall in Tetraederlücken aus X

z.B. BeCl_2 oder $\text{ZnCl}_2 \rightarrow$ siehe Folie

Metall in Oktaederlücke aus X:

z.B. $\text{CaCl}_2, \text{MgI}_2, \text{CdCl}_2 \rightarrow$ siehe Folie

Metall in kubischen Lücken aus X

z.B. $\text{CaF}_2 \rightarrow$ siehe Folie

3.3.2 Chalkogenide

ZnS in Zinkblende und Wurzit-Typ \rightarrow siehe Folie

Kalk: CaCO_3 (Kalkstein)

$\text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

CaO ist gebrannter Kalk

$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca(OH)}_2$

Ca(OH)_2 ist gelöschter Kalk

$\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Gips: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$

$\cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ nennt man Hemihydrat

Anhydrit: CaSO_4 wasserfrei

EINSCHUB: Wasserhärte: Gesamtmenge an zweiwertiger Kationen im Wasser.

Temporäre Härte:

$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^- + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

$\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^-$

Edukte schwerlöslich, Produkte leichtlöslich
Enthärtung von H_2O :

- Ionenaustausch: Harz mit Sulfonsäuregruppen, belegt mit $\text{Na}^+ \rightarrow$ Austausch gegen Ca^{2+}
- Komplexbildner: EDTA, Zeolith
- Umkehrosmose
- Kristallisationskeim

Grimm-Sommerfeld-Verbindungen

Kation aus der $N-k$ -ten Gruppe + Anion aus der $N+k$ -ten Gruppe = Struktur, die einen Element aus der N -ten Gruppe des PSE

Beispiele:

1. $\text{BN} \rightarrow$ Struktur von C (Diamant, Graphit) (14. Gruppe)
2. $\text{CdSn} \rightarrow$ Struktur von C (Diamant) (14. Gruppe)
3. $\text{GeSe} \rightarrow$ Struktur von As (auch möglich: Struktur von P oder Sb) (15. Gruppe)

Wichtige Vertreter:

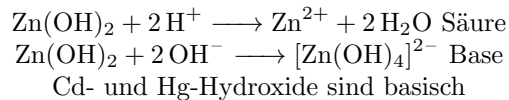
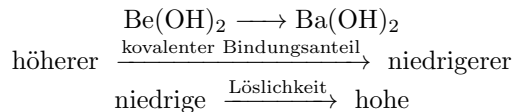
CdS, CdSe und $\text{CdTe} \rightarrow$ wichtige Farbpigmente

$\text{ZnSe}, \text{CdSe}, \text{CdTe} \rightarrow$ Halbleitermaterialien

$\text{CdS} \rightarrow$ Fotohalbleiter

$\text{ZnS:M} \rightarrow$ Phosphoreszenzmaterial (:M heißt dotiert mit M)

Hydroxide



3.4 Die Chemie des Quecksilbers

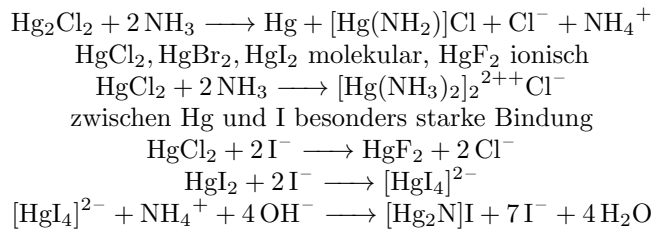
3.4.1 Besonderheiten

- relativistische Effekte
 \hookrightarrow keine " sp^3 -Hybridisierung", maximal sp \rightarrow lineare Koordination
- pseudo-Edelgaskonfiguration
 \hookrightarrow schwache Bindungskräfte zwischen den Atomen \rightarrow flüssig bei Zimmertemperatur
- Ox-Stufe +1 in Form von Hg_2^{2+} -Kationen

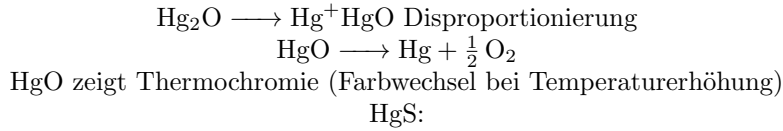
3.4.2 Halogenide

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}_2\text{Br}_2, \text{Hg}_2\text{I}_2$ molekular aufgebaut

Kalomel-Reaktion:



3.4.3 Chalkogenide



- Metacinnabarit (ZnS-Struktur, schwarz)
- Cinnabarit/Zinnoger (HgS, rot)

3.4.4 Amalgame

Metallverbindungen mit Quecksilberbeteiligung

1. Stöchiometrische Amalgame (intermet. Verbindungen)
z.B. NaHg₂; BaHg₁₁
2. Amalgame mit Phasenbreiten (intermet. Verbindung)
HgIn_{1+x}
3. Amalgame mit Löckenlose Mischbarkeit (farbe Lösung)
Hg_xAu_{1-x}

4 Die Metalle des p-Blocks

4.1 Eigenschaften

4.1.1 Tabelle

4.1.2 Grnzbereich Metalle-Nichtmetalle

- Al → ccp
- Ga → spezieller Strukturtyp
- In → verzerrte ccp
- Tl → hcp
- Sn → verzerrte dichteste Kugelpackung
- Pb → verzerrte dichteste Kugelpackung
- Sb → Arsenstruktur
- Bi → Arsenstruktur

4.2 Vorkommen

4.2.1 Erdmetalle

Al: 3.häufigstes Element in der Erdkrust

↪ Al-Oxiden, - Hydroxiden, - Silcaten, -Alumosilcaten

Ga, In, Tl

- Ga Begleiter von Al
- In, Tl Begleiter von Sn, Pb

4.2.2 Zinn,Blei,Actino-,Bismut

Sn, Pb: oxidisch (Sn) und sulfidisch (Pb)

Sb: Sb_2S_3 (Grauspießerglanz)

Bi: Bi_2S_3 aber auch Bi_2O_3