

Contents

1	Metalle mit Ingo	3
1.1	Eigenschaften metallischer Elemente	3
1.2	Elektrisches Verhalten	3
1.2.1	Betrachtung des spezifischen Widerstands	3
1.2.2	Betrachtung der thermischen Verhaltens der Leitfähigkeit	3
1.3	Definition des metallischen Zustands	3
1.4	Die chemische Bindung in Metallen	3
1.4.1	Ketelaar-Diagramm	3
1.4.2	Das Elektronengasmodell	3
1.4.3	Das Bändermodell	4
1.5	Strukturen der Metalle	4
1.5.1	Die kubisch-innenzentrierte Kugelpackung	4
1.5.2	Die dichtesten Packungen	5
1.5.3	Aufgefüllte dichteste Packungen	5
2	Die Elemente der ersten und elften Periode (-H&Rg)	5
2.0.1	Vorkommen	5
2.0.2	Herstellung	6
2.0.3	Verbindungen	6
2.0.4	Sauerstoff-Verbindungen	7
2.0.5	Hydroxide	7
2.0.6	Alkalimetall-Elektrode und Alkalide	7
2.0.7	Stickstoffverbindungen	7
2.1	Oxidationsstufen der Münzmetalle	8
2.1.1	Allgemeines	8
2.1.2	Verbindungen von Cu und Ag in hohen Oxidationsstufen	8
2.2	Die Chemie der Golds	8
2.2.1	Relativistische Effekte	8
2.2.2	Goldverbindungen	8
3	Elemente der 2. und 12. Gruppe	8
3.1	Vorkommen	8
3.1.1	Erdalkalimetalle	8
3.1.2	Elemente der Zink-Gruppe	9
3.2	Herstellung	9
3.2.1	Erdalkalimetalle	9
3.2.2	Zinkgruppe	9
3.3	Verbindungen	9
3.3.1	Halogenide MX_2	9
3.3.2	Chalkogenide	9
3.4	Die Chemie des Quecksilbers	10
3.4.1	Besonderheiten	10
3.4.2	Halogenide	10
3.4.3	Chalkogenide	11
3.4.4	Amalgame	11
4	Die Metalle des p-Blocks	11
4.1	Eigenschaften	11
4.1.1	Tabelle	11
4.1.2	Grenzgebiet Metalle-Nichtmetalle	11
4.2	Vorkommen	12
4.2.1	Erdmetalle	12
4.2.2	Zinn,Blei,Actino-,Bismut	12
4.3	Herstellung	12
4.3.1	Erdmetalle	12

4.3.2	Zinn, Blei, Antimon, Bismut	12
4.4	Verbindungen	12
4.4.1	Halogenide	12
4.4.2	Chalkogenide	13
4.4.3	Aquakomplexe von Aluminium	13
4.4.4	Zintl-Phasen	13
5	Grundzüge der Komplexchemie	13
5.1	Allgemeines	13
5.2	Komplexliganden	13
5.3	Arten der Donor-Bindung und Ligandenverbrückung	14
5.3.1	Arten der Donor-Bindung	14
5.3.2	Haptizität (π -Komplexe) η	14
5.3.3	Verbrückung μ	14
5.4	Geometrien in Komplexen	14
5.5	Isomerie in Komplexen	14
5.5.1	Geometrische Isomere	14
5.5.2	Konstitutionsisomere	14
5.6	Die Kristallfeld- bzw. Ligandenfeldtheorie	15
5.6.1	Allgemeines	15
5.6.2	Die Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE)	15
5.6.3	Die spektrochemischen Reihen	16
5.7	Physikalische Eigenschaften	16
5.7.1	Optische Eigenschaften	16
5.7.2	Magnetismus in Komplexen	16
6	Übergangsmetalle	16
6.1	Allgemeines	16
6.1.1	Verschiedene Trends im Vergleich Hauptgruppenmetalle / Übergangsmetalle	16
6.2	Die vierte Gruppe	16
6.2.1	Vorkommen	16
6.2.2	Herstellung	17
6.2.3	Verbindungen	17
6.3	Die fünfte Gruppe	17
6.3.1	Vorkommen	17
6.3.2	Herstellung	17
6.3.3	Verbindungen	17
6.4	Die sechste Gruppe	18
6.4.1	Vorkommen	18
6.4.2	Herstellung	18
6.4.3	Verbindungen	18
6.4.4	Struktur von Molybdänblau	18
6.4.5	Komplexe mit M-M.Vierfach- und Fünffachbindung	19
6.4.6	Die siebte Gruppe	19
6.4.7	Vorkommen	19
6.4.8	Herstellung	19
6.4.9	Verbindungen	19
6.4.10	Technische Verwendung	19
6.5	Die achte, neunte und zehnte Gruppe, Eisen Cobalt und Nickel	20
6.5.1	Vorkommen	20
6.5.2	Herstellung	20

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

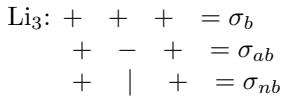
Man stelle sich ein Dreieck vor mit den Eckenbeschriftungen ionische Bindung NaCl, kovalente Bindung Cl_2 und metallisch Na

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

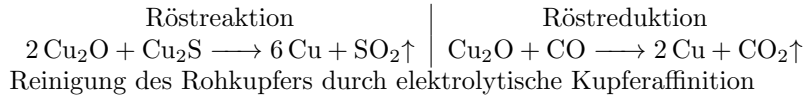
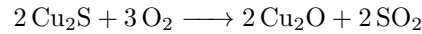
2.0.2 Herstellung

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)



Ag und Au: Reinigung der gediegenen Metalle

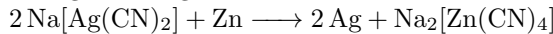
- * Recycling aus Anodenschlamm (Reinigung des Rohkupfers)
 - * Amalgamierung vom Gold, Goldwäsche
 - * Cyanidlaugerei
- $$\text{Ag}_2\text{S} + 4 \text{ NaCN} \longrightarrow 2 \text{ Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + \text{Na}_2\text{S}$$
- $$2 \text{ Ag} + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{ O}_2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

$$\text{Ag}^+ + 2 \text{ CN}^- \longrightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \quad K_K \approx 10^{21} \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}$$

$$K_K = \frac{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} \rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]}{K_K \cdot [\text{CN}^-]^2}$$

$$E = E_{(\text{Ag}/\text{Ag}^+)}^o + \frac{RT}{zF} \ln([\text{Ag}^+])$$

Rückgewinnung des Silbers



2.0.3 Verbindungen

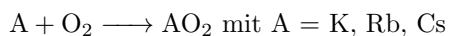
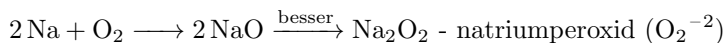
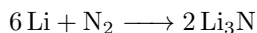
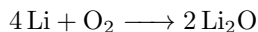
Halogenide :

- Alkalimetallhalogenide: A = Li bis Cs $\rightarrow \text{AX} \leftarrow \text{X} = \text{F bis I}$
NaCl-Struktur: ccp mit allen Oktaederlücken gefüllt
CsCl-Struktur: kubisch-primitiver Aufbau der Packungsteilchen, Lückensitzer im Zentrum des Würfels

Münzmetalle :

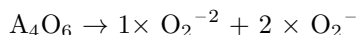
Cu(I)-Halogenide vom Cl — I
Cu(II)-Halogenide \rightarrow schwache Oxidationsmittel
 $\text{CuCl}_2 + \text{Cu} \longrightarrow \text{CuCl} \xrightarrow{\text{mehr Cl}^-} \text{CuCl}_{2/3/4}^{1/2/3-}$
 $\text{CuCl}_2 + \text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{CuCl} + \text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^-$
 $\text{CuI}_2 \longrightarrow \text{CuI} + \frac{1}{2} \text{ I}_2$
 $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{ CN}^- \longrightarrow \text{CuCN} + \frac{1}{2} (\text{CN})_2$
Oxidation organischer Verbindungen \rightarrow Fehling-Probe
 $\text{Ag}^+ + \text{Halogenide} \rightarrow \text{AgF}, \text{AgCl}, \text{AgBr}, \text{AgI}$

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

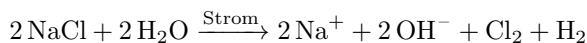
Ag_2O , AgO aber $\text{Ag}^{\text{I}} \text{Ag}^{\text{II}} \text{O}_2$

AuO^{-} - Au_2O_3

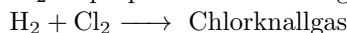
2.0.5 Hydroxide

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

– Chloralkalielektrolyse

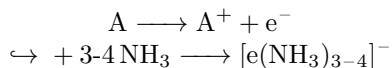


Probleme: Cl_2 disproportioniert in Lauge



- 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

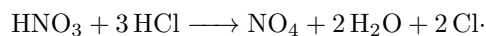
2.2.1 Relativistische Effekte

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



- $\text{Au}^{2+} \text{ } 5\text{d}^9$ -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:

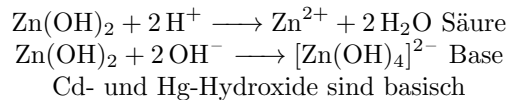
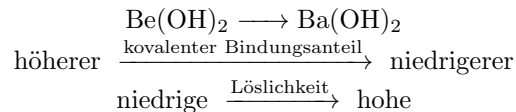
CdS, CdSe und $\text{CdTe} \rightarrow$ wichtige Farbpigmente

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

$\text{CdS} \rightarrow$ Fotohalbleiter

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

Hydroxide



3.4 Die Chemie des Quecksilbers

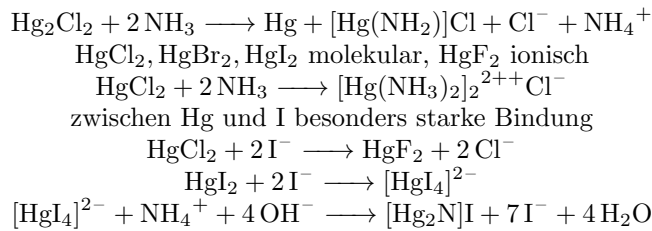
3.4.1 Besonderheiten

- 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

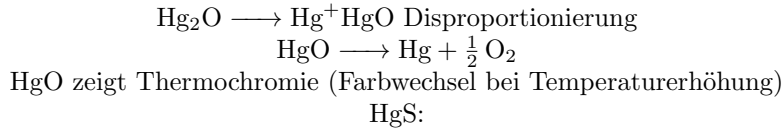
3.4.2 Halogenide

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}_2\text{Br}_2, \text{Hg}_2\text{I}_2$ 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. NaHg_2 , BaHg_{11}
2. Amalgame mit Phasenbreiten (intermet. Verbindung)
 $\text{HgIn}_{1+-x}\text{Hg}_{2+-x}\text{Tl}$
3. Amalgame mit Löckenlose Mischbarkeit (farbe Lösung)
 $\text{Hg}_x\text{Au}_{1-x}$

4 Die Metalle des p-Blocks

4.1 Eigenschaften

4.1.1 Tabelle

4.1.2 Grnzbereich Metalle-Nichtmetalle

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

4.2 Vorkommen

4.2.1 Erdmetalle

Al: 3.häufigstes Element in der Erdkrust

↔ Al-Oxiden, - Hydroxiden, - Silcaten, -Alumosilcaten

GaInTl

- Ga Begleiter von Al
- InTl Begleiter von SnPb

4.2.2 Zinn,Blei,Actino-,Bismut

SnPb: oxidisch (Sn) und sulfidisch (Pb)

Sb: Sb₂S₃ (Grauspießerglanz)

Bi: Bi₂S₃ aber auch Bi₂O₃

4.3 Herstellung

4.3.1 Erdmetalle

Aluminiumherstellung:

1. $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ (löslich)
Fe, Ti, Si-Verbindungen unlöslich
2. $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + \text{NaOH}_{(\text{aq})}$
Dieses $\text{Al}(\text{OH})_3$ ist nun rein
3. $2 \text{Al}(\text{OH})_3 \xrightarrow{\text{Temperatur}} \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$
4. $\text{Al}_2\text{O}_3 \longrightarrow 2 \text{Al}^+ \frac{3}{2} \text{O}_2$
 $3 \text{C} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \longrightarrow 3 \text{CO}$
 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{C} \longrightarrow 2 \text{Al} + 3 \text{CO}$

Galliumherstellung*: Reichert sich im ersten Schritt der Aluminiumherstellung an.

Indium- / Thalliumherstellung*: Aus den Röstgasen bei der Pb-Herstellung

* Urban-Mining

4.3.2 Zinn, Blei, Antimon, Bismut

Zinn: $\text{SnO}_2 + 2 \text{C} \longrightarrow \text{Sn} + 2 \text{CO}$, Reinigung über "seigen" Blei, Antimon, Bismut: Rösten.

4.4 Verbindungen

4.4.1 Halogenide

↔ Trihalogenide z.B. AlCl_3 ↔ Auch fpr Gallium, Indium

ABER → Thallium am liebsten einwertig: TlX

Quizfrage: TlI₃ stabil? Nö, reagiert zu TlI · I₂

Zinn + Blei: SnX₄ und PbX₄ sind leicht flüchtige und moderat hydrolyseempfindliche Moleküle, aber nur für X = Cl, Br, I

SnF₄ und PbF₄ siehe Folie

für Pb → PbX₂

$\text{PbI}_2 + 2 \text{I}^- \longrightarrow [\text{Pb}(\text{I})_4]^{2-}$

Sb, Bi: $\text{SbX}_3 + \text{X}^- \longrightarrow [\text{SbX}_4]^-$ und $\text{BiX}_3 + \text{X}^- \longrightarrow [\text{BiX}_4]^-$:

Bei den Zinnverbindungen sind lonepairs vorhanden, es gibt Lonepairaktivität, Stereochemisch aktiv.

Bismutverbindungen sind über Kanten Verknüpft und Pentagonale Dipyramiden, das lonepair ist nicht visualisierbar, nicht stereochemisch aktiv

4.4.2 Chalkogenide

Aluminium: Al_2O_3

Korun, sehr stabil. Passivierung von metallischem Aluminium.

$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Rubin}$

$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Saphir}$

$\hookrightarrow \text{Ga}_2\text{O}_3; \text{In}_2\text{O}_3$; aber Tl_2O

Zinn und Blei:

$\text{SnO}_2, \text{PbO}_2, \text{SnO}, \text{PbO}$

$\text{PbO}_2 \longrightarrow \text{Pb}_{12}\text{O}_{19} \longrightarrow \text{Pb}_{12}\text{O}_{17} \longrightarrow \text{Pb}_3\text{O}_4 \longrightarrow \text{PbO}$ Antimon und Bismut: $\text{Sb}_2\text{O}_3, \text{Bi}_2\text{O}_3$

$\text{Sb}_2\text{S}_3, \text{Bi}_2\text{S}_3$

\downarrow

$[\text{SbS}_3]^{3-}$

4.4.3 Aquakomplexe von Aluminium

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \longrightarrow [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} + \text{H}_{(\text{aq})}^+$ Al^{3+} ist klein hart und hoch geladen, somit schafft es die Elektronenhülle von Sauerstoff leicht zu polarisieren.

Dadurch entsteht eine kovalente Bindung zwischen einem Wassermolekül und dem Al^{3+} , wodurch ein H^+ abgespalten werden muss!

Danach nimmt der Effekt ab.

$\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Al}_{(\text{aq})}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$

$\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \longrightarrow [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$

Amphoterer Verhalten.

4.4.4 Zintl-Phasen

Anionen ab der 13. Gruppe sind isoelektronisch zu Elementen derselben Elektronenzahl.

$\text{Te}^- \rightarrow \text{Te}_2^{2-}$ isoelektronisch zu I_2

$\text{Si}^- \rightarrow \text{Si}_4^{4-}$ isoelektronisch zu P_4

$\text{Tl}^- \rightarrow \text{Tl}_4^{4-}$ isoelektronisch zu C_4

5 Grundzüge der Komplexchemie

5.1 Allgemeines

Besteht aus einem Zentralatom, um welches einige Liganden liegen.

Zentralatom meist metallisch, die Liganden sind meist nichtmetallisch oder besitzen einen nichtmetallischen Anteil.

Komplexbildung \rightarrow Lewis-Säure (Zentralatom) - Base (Liganden) - Reaktion.

Die Liganden müssen freie Elektronenpaare mitbringen, das Zentralatom freie Orbitale, so viele, damit es für die Liganden reicht.

$$\text{Freie Orbitale} = \text{Ligandenanzahl}$$

Freie Orbitale müssen Valenzorbitale sein (äußersten)

Übergangsmetallkationen:

- Valenzorbitale: $n s$ (1 s-Orbital) ($n = 2, 5, 6, 7$), und $(n - 1) d$ Orbitale (5 d-Orbitale), und $n p$ (3 p-Orbitale) $\rightarrow 9$ Orbitale mit 18 Elektronen \Rightarrow Edelgasschale
- homoleptische Komplexe: Selbe Art von Liganden
- heteroleptische Komplexe: Unterschiedliche Liganden

5.2 Komplexliganden

Unterschieden durch Anzahl an Koordinationsstellen:

- Einzählige Liganden - eine Koordinationsstellen

- Mehrzählige Liganden - mehrere Koordinationsstellen zum gleichen Zentralatom (Monoatomare Liganden fallen hier aus)
Chelatliganden! Bsp: EDTA - EthylenDiamminTetraAcetat

CO_3^{2-}	vs.	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
An den Zwei Sauerstoffen mit 3 freien Elektronenpaaren an das gleiche Zentralatom		
90 ° Winkel am Zentralatom		
120 ° am Molekül am C-Atom		
105 ° Winkel am Sauerstoff zwischen den zwei Bindungen (zum Zentralatom und C)		
$\sum(\text{Winkel})$ sollte 360° sein ist aber 420		$\sum(\text{Winkel})$ sollte 540 ° sein ist es auch.

5.3 Arten der Donor-Bindung und Ligandenverbrückung

5.3.1 Arten der Donor-Bindung

n -Komplex : $\text{Z} \text{---} \text{L}$

π -Komplex : $\text{Z} \text{---} \text{BENZOL}$

σ -Komplex : Sigmapbindung wird zum Zentralatom hinverlagert, schwächt die Sigmapbindung, nur bei Elektronenarmen Bindungen.

5.3.2 Haptizität (π -Komplexe) η

Definition: Wie viele Orbitale des Liganden- π -Systems tragen zur Koordination zum Zentralatom bei

5.3.3 Verbrückung μ

Definition: Wie viele Zentralatome kann der Ligand miteinander Verbinden, bzw. zu wie vielen verschiedenen Zentralatomen kann er koordinieren

WICHTIG: NOMENKLATUR VON LIGANDEN LERNEN

5.4 Geometrien in Komplexen

SIEHE FOLIE

Ab der Koordinationszahl CN=5 gibt es Äquatorial- und Axial-Liganden

5.5 Isomerie in Komplexen

5.5.1 Geometrische Isomere

SIEHE FOLIE

5.5.2 Konstitutionsisomere

- Ionisationsisomere:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$	vs.	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
An den Zwei Sauerstoffen mit 3 freien Elektronenpaaren an das gleiche Zentralatom		
90 ° Winkel am Zentralatom		
120 ° am Molekül am C-Atom		
105 ° Winkel am Sauerstoff zwischen den zwei Bindungen (zum Zentralatom und C)		
$\sum(\text{Winkel})$ sollte 360° sein ist aber 420		$\sum(\text{Winkel})$ sollte 540 ° sein ist es auch.

5.6 Die Kristallfeld- bzw. Ligandenfeldtheorie

Kristallfeldtheorie Elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem Ligand (negativ geladen) und dem Zentralatom (positiv geladen) **Ligandenfeldtheorie** Kristallfeldtheorie + die Erklärung der Bindung mit der Molekülorbitaltheorie (MO-Theorie)

5.6.1 Allgemeines

Energetische Aufspaltung der d-Orbitale im Feld der Liganden → elektrostatische Gründe

Tetraeder: immer Lowspin, da Ligandenfeldaufspaltungsenergie geringer als Spinpaarungsenergie.

Oktaeder: Lowspin oder Highspin, je nach Verhältnis von Ligandenfeldaufspaltungsenergie zu Spinpaarungsenergie.

Bei einem quadratischen planaren Feld immer Lowspin, da Ligandenfeldaufspaltungsenergie doppelt so groß wie beim Oktaeder, limitiert auf d^8 , manchmal auch d^9 , hier aber verzerrt

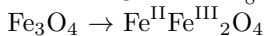
5.6.2 Die Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE)

= **Ligandenfeldaufspaltungsenergie** Beispiel: MgAl_2O_4 - Spinell

Kubisch-dichteste-Kugelpackung aus O^{2-}

Dreiwertiges Ion in der Hälfte der Oktaederlücke

Zweiwertiges Ion in $\frac{1}{8}$ der Tetraederlücken



Tetraeder:

3 Orbitale (3 e) werden um 4 Dq angehoben, 2 (3 e) Orbitale werden um -6 Dq abgesenkt:

$$3 \cdot -6 + 3 \cdot 4 = -6 \mid \cdot \frac{4}{9} \text{ da Tetraeder}$$

$$\hat{=} -\frac{24}{9} = 2.\bar{6}$$

Oktaeder:

2 (2 e) Anheben um 6 Dq, 3 (3 e) Absenken um -4 Dq:

$$3 \cdot -4 + 2 \cdot 6 = 0$$

Gesamterenergiegewinn: $-2.\bar{6}$

Inverser Spinell:

Zweiwertige Ionen besetzen $\frac{1}{4}$ der Oktaderlücken

Dreiwertige Ionen besetzen $\frac{1}{4}$ der Oktaderlücken

Dreiwertige Ionen besetzen $\frac{1}{8}$ der Tetraederlücken

Beim Oktaeder:

3 Orbitale (4 e) abgesenkt um -4 Dq, 2 Orbitale (2 e) um 6 Dq angehoben:

$$= -4$$

Tetraeder:

3 Orbitale (3 e) anheben um 4 Dq, 2 (2 e) absenken um -6 Dq

$$= 0$$

Gesamtgewinn: -4 Dq

Somit eher im inversen Spinell.
Oxidationsstufen werden NICHT verändert.

5.6.3 Die spektrochemischen Reihen

1. Größe des Zentralatoms

LFSE groß $5d > 4d > 3d$ LFSE klein
bei 4d & 5d kein Highspin

2. Oxidationsstufe des Zentralatoms

LFSE groß $+5 > +4 > +3 > +2 > +1$ LFSE klein

3. Ligandenstärke

$I^- < Br^- < Cl^- < F^- < O^{2-} < OH^- < H_2O < NH_3 \ll CN^- < CO$

Bis O^{2-} schwach

5.7 Physikalische Eigenschaften

5.7.1 Optische Eigenschaften

1. Wellenlänge $\hat{=}$ Energie

Bei Komplexen: LFSE

2. Intensität (wie oft findet der Prozess statt?)

d - d Übergänge sind verboten (quantenmechanisch)

Übergang mit Spinumkehr sind verboten (quantenmechanisch)

Laporte-Verbot \rightarrow Übergänge unter Inversionssymmetrie sind verboten.

5.7.2 Magnetismus in Komplexen

Alle Elektronen gepaart \rightarrow Diamagnetismus, Lowspin gerade Anzahl an Elektronen

Ungepaarte Elektronen \rightarrow Paramagnetismus

\hookrightarrow Je mehr ungepaarte Elektronen, desto höher das magnetische Moment*

* - Gilt nur in der ersten Übergangsmetallreihe, da die sogenannte "Spin-Bahn-Kopplung" vernachlässigt wird.

6 Übergangsmetalle

6.1 Allgemeines

6.1.1 Verschiedene Trends im Vergleich Hauptgruppenmetalle / Übergangsmetalle

Siehe Folie.

6.2 Die vierte Gruppe

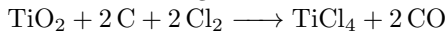
6.2.1 Vorkommen

Titan: \rightarrow oxidisch: TiO_2 , Perowskit-Strukturtyp: $CaTiO_3$

Zirkonium und Hafnium: oxidisch $\rightarrow ZnO_2$ / HfO_2 , $ZrSiO_4$

6.2.2 Herstellung

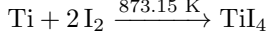
Carbochlorierung:



Kroll-Prozess:



van Arlid-de Boer

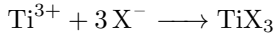
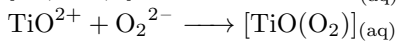
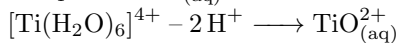
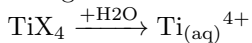


Chemische Transport

Siehe Folie

6.2.3 Verbindungen

Halogene:

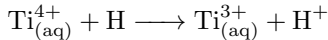
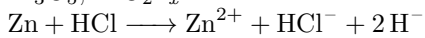


→ fest, BiI_3 -Struktur.

Chalkogenide:

$\text{TiO}_2 \rightarrow$ Rutil, Anatas, Brookit

Ti_3O_5 ; TiO_{2-x}



Percowsit CaTiO_3

Siehe Folie

6.3 Die fünfte Gruppe

6.3.1 Vorkommen

Vanadium:

Vanadit: $\text{Pb}_5\text{Cl}[\text{VO}_4]_3$

Patronit: VS_4

Niob + Tantal: $(\text{Fe}, \text{Mn})[\text{NbO}_3]$ bzw. $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{TaO}_3$

6.3.2 Herstellung

Vanadium: $\text{V}_2\text{O}_5 + 5 \text{Ca} \longrightarrow 2 \text{V} + 5 \text{CaO}$ metallothermisch

Niob / Tantal: $\text{MsO}_5 + 5 \text{C} \longrightarrow 2 \text{M} + 5 \text{CO}$

6.3.3 Verbindungen

Halogenide: VX_5 ; NbX_5 ; TaX_5

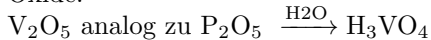
verknüpfte Aktaeder in der Kristallstruktur

niedrigere Oxidationsstufen bei Nb und Ta

Nb_6X_8 oder Nb_6X_{12}

Linkes ist ein Cluster, **siehe Folie**

Oxide:



VO_2 Rutil-Typ

V_2O_3 Korund-Struktur

VO NaCl-Typ

Nach unten hin immer dunkler Richtung schwarz

$2 \text{VO}_4^{3-} \xrightarrow{2 \text{ Protonen}} \text{V}_2\text{O}_3^{4-} \longrightarrow \text{V}_3\text{O}_{10}^{5-} \dots \text{V}_2\text{O}_5$ Bei den Punkten handelt es sich um isopolysäuren.

6.4 Die sechste Gruppe

6.4.1 Vorkommen

Chrom:

+ III: Chromeisenstein FeCr_2O_4 , Chromocker Cr_2O_3

+ VI: Krokoit $\text{Pb}[\text{CrO}_4]$

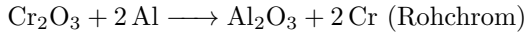
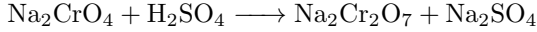
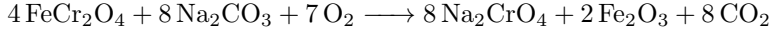
Molybdän & Wolfram:

+ VI: Powellit $\text{Ca}[\text{MoO}_4]$, Scheelit $\text{Ca}[\text{WO}_4]$, Wulferit $\text{Pb}[\text{MoO}_4]$, Wolfrenit $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$

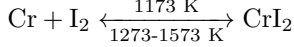
+ IV: Molybdänglanz MoS_2

6.4.2 Herstellung

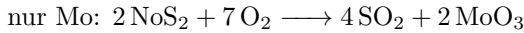
Chrom:



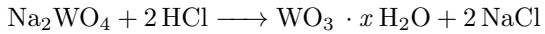
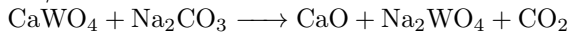
van Arhd-de Boer



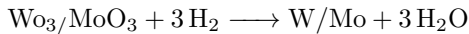
Molybdän/Wolfram:



Mo/W:



Reduktion:



6.4.3 Verbindungen

Halogene:

Siehe Folie

Sauerstoffverbindungen des Chroms:

CrO mit Cr^{2+} schwarz, NaCl-Typ \rightarrow halbleitend

Cr_2O_3 mit Cr^{3+} grün, Korund-Typ

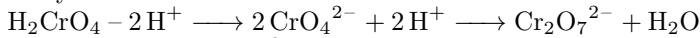
CrO_2 mit Cr^{4+} schwarz, Rutil-Typ, ferromagnetisch

Cr_2O_5 mit Cr^{5+} molekular

CrO_3 mit Cr^{6+} molekular (siehe SO_3)

\downarrow

Anhydrid der Schromsäure



Umsetzung von $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ mit $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CrO}_5 = \text{Cr}(\text{O}_2)_2\text{O}$

Stoffverbindungen von Mo und W:

MoO_3	und	WO_3
H_2MoO_4	(waren Anhydride werden zu diesen)	H_2WO_4
MoO_4^{2-}	und	WO_4^{2-}
Kondensation zu z.B. Heteropolysäuren		
z.B. $\text{P}[\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]$		

$\text{MoO}_3 / \text{WO}_3 \rightarrow$ Reduktion mit Wasserstoff \rightarrow Wolfram Braun

\rightarrow Reduktion mit Alkalimetallen \rightarrow Wolfram Bronze

Sulfide: $\text{MoS}_2 \longrightarrow$ **Siehe Folie**

6.4.4 Struktur von Molybdänblau

Siehe Folie

6.4.5 Komplexe mit M-M.Vierfach- und Fünffachbindung

σ -Bindung: **siehe Folie**

π -Bindung: **siehe Folie**

δ -Bindung: **siehe Folie**

6.4.6 Die siebte Gruppe

6.4.7 Vorkommen

Mangan: Oxide: $\text{MnO}_2, \text{Mn}_2\text{O}_3, \text{Mn}_3\text{O}_4$

Technetium: vom Kernbrennstab

Rhenium: vergesellschaftet mit MoS_2

6.4.8 Herstellung

Mangan: Aluminothermisch aus Mn_3O_4

Technetium: $^{89}\text{Mo} + {}^1_0\text{n} \longrightarrow {}^{99}\text{Mo} - \beta^- \longrightarrow {}^{99*}\text{Tc} - \gamma \longrightarrow {}^{99}\text{Tc}$

Rhenium: Nebenprodukt in den Röstgasen der Molybdänherstellung aus $\text{MoS}_2 \rightarrow \text{Re}_2\text{O}_7 \rightarrow$ Reduktion mit H_2

6.4.9 Verbindungen

Halogene:

Mn - Halogenide nur in den niedrigen Oxidationsstufen des Mangans.

Tc- und Re- Halogenide auch für höhere Oxidationsstufen (TcF_6 oder TcCl_4); bei Re: Clusterbildung

Sauerstoffverbindung:

Mn^{2+} : $\text{Mn}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{MnO}$

Mn^{3+} : Mn_2O_3

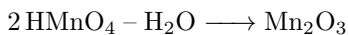
Mn^{4+} : MnO_2 oder $\text{MnO}(\text{OH})_2$

Mn^{5+} : MnO_4^{3-} nur im stark alkalischen, hellblau

Mn^{6+} : MnO_4^{2-} lakalisch, dunkelgrün

Mn^{7+} : MnO_4^- violett

$\text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{HMnO}_4$



Technetium und Rhenium:

hohe Ox-Stufen $\text{Tc}_2\text{O}_7, \text{Re}_2\text{O}_7, \text{ReO}_3$

6.4.10 Technische Verwendung

Léclanché-Element \rightarrow **siehe Folie**

Zinkbecher: $\text{Zn} + 4\text{NH}_4^+ \longrightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{e}^- + 4\text{H}^+$

oder $\text{Zn} + 4\text{OH}^- \longrightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + 2\text{e}^- + 4\text{H}^+$

Braunsteinpulver: $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \longrightarrow \text{MnO}(\text{OH}) + \text{OH}^-$

Ergibt ca. 1.5 V

6.5 Die achte, neunte und zehnte Gruppe, Eisen Cobalt und Nickel

6.5.1 Vorkommen

Eisen: Fe_2O_3 (Hämatit); $\text{FeO}(\text{OH})$ (Goethit); Fe_3O_4 (Magnetit); FeS_2 (Pyrit/ Markasit)

Cobalt und Nickel: CoAsS , CoAs_3 , NiAs , $(\text{Ni/Fe})_9\text{S}_8$, NiS

NiAs ist hexagonal Analog zur NaCl -Struktur

6.5.2 Herstellung

Hochofenprozess von Eisen und Stahl von Fe_2O_3 zu Roheisen \rightarrow **siehe Folie**

Roheisen enthält bis zu 4 % C

Aufarbeiten mit "Schrott" \rightarrow Rost Fe_2O_3

Eisen veredler mit Cr, Mo, V, ...

Cobalt/Nickel: Rösten

Reinigung von Nickel \rightarrow Mond-Verfahren

