

# Contents

<b>1</b>	<b>Metalle mit Ingo</b>	<b>3</b>
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
<b>2</b>	<b>Die Elemente der ersten und elften Periode (-H&amp;Rg)</b>	<b>5</b>
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
<b>3</b>	<b>Elemente der 2. und 12. Gruppe</b>	<b>8</b>
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
<b>4</b>	<b>Die Metalle des p-Blocks</b>	<b>11</b>
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
<b>5</b>	<b>Grundzüge der Komplexchemie</b>	<b>13</b>
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 ( $\pi$ -Komplexe) $\eta$ . . . . .	14
5.3.3	Verbrückung $\mu$ . . . . .	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
<b>6</b>	<b>Übergangsmetalle</b>	<b>16</b>
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

# 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

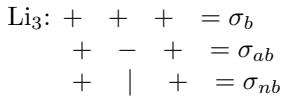
Man stelle sich ein Dreieck vor mit den Eckenbeschriftungen ionische Bindung NaCl, kovalente Bindung  $\text{Cl}_2$  und metallisch Na

### 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:  $\alpha$  (bcc)  $\rightarrow$   $\gamma$  (ccp)  $\rightarrow$   $\delta$  (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  $\beta$   $\alpha$  B  $\alpha$   $\beta$  A  $\beta$  (A,B = Schichten,  $\alpha, \beta$  = Lücken)

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

Tetraederlücken

ccp:Abfolge: A  $\beta$  c  $\alpha$  B  $\gamma$  a  $\beta$  C  $\alpha$  b  $\gamma$  A (A,B,C = Schichten,  $\alpha, \beta, \gamma$  = 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:  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuFeS}_2$ , ...

auch: gediegen (elementar)

Silber: hauptsächlich gediegen  
auch: sulfidisch  
Gold: hauptsächlich gediegen  
selten: Goldtelluride

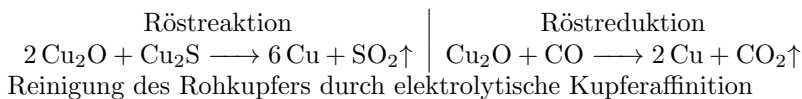
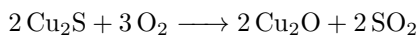
## 2.0.2 Herstellung

Alkalimetalle :

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

Münzmetalle :

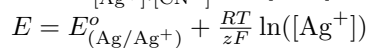
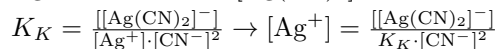
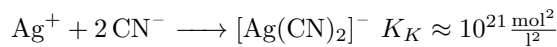
Cu: Rösten der sulfideischen Kupfererze  
Rösten:  $6 \text{ CuFeS}_2 + 13 \text{ O}_2 \longrightarrow 3 \text{ Cu}_2\text{S} + 2 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + 9 \text{ SO}_2$   
Schlacke:  $2 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + 2 \text{ CO} + 3 \text{ SiO}_2 \longrightarrow 3 \text{ Fe}_2\text{SiO}_4 + 2 \text{ CO}_2$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



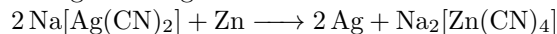
Reinigung des Rohkupfers durch elektrolytische Kupferraffination

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

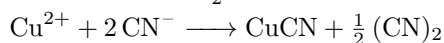
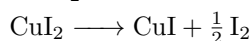
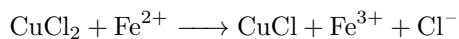
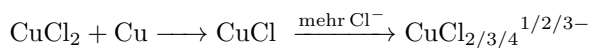
Halogenide :

- 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

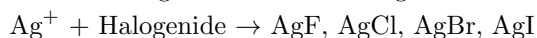
Münzmetalle :

Cu(I)-Halogenide vom Cl — I

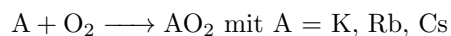
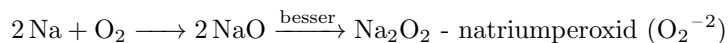
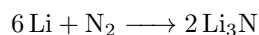
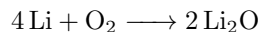
Cu(II)-Halogenide → schwache Oxidationsmittel



Oxidation organischer Verbindungen → Fehling-Probe

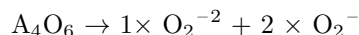


## 2.0.4 Sauerstoff-Verbindungen



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

Umsetzung mit mehr  $\text{O}_2$ :



Umsetzung mit Metallüberschuss  $\rightarrow$  Alkalimetallsuboxide

Münzmetalle

$\text{Cu}_2\text{O}$  rot;  $\text{CuO}$  schwarz

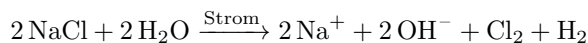
$\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{AgO}$  aber  $\text{Ag}^{\text{I}} \text{Ag}^{\text{II}} \text{O}_2$

$\text{AuO}^{-}$  -  $\text{Au}_2\text{O}_3$

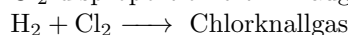
## 2.0.5 Hydroxide

- Alkalimetallhydroxide
  - stark basisch
  - ziehen  $\text{CO}_2$  aus der Luft
- Herstellung durch Elektrolyse aus  $\text{NaCl}$ -Lösung

– Chloralkalielektrolyse

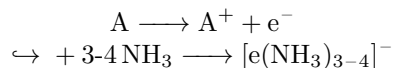


Probleme:  $\text{Cl}_2$  disproportioniert in Lauge



- 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  $\text{N}^{3-}$
- $\rightarrow$  Imide  $\text{NH}^{2-}$  (vgl.  $\text{O}^{2-}$ )
- $\rightarrow$  Amide  $\text{NH}_2^-$  (vgl.  $\text{OH}^- \text{H}^-$ )
- $\rightarrow$  Ammoniak  $\text{NH}_3$  (vgl.  $\text{H}_2\text{O HF}$ )
- $\rightarrow$  Ammonium  $\text{NH}_4^+$  (vgl.  $\text{H}_3\text{O}^+ \text{H}_2\text{F}^+ \rightarrow \text{CH}_4$ )
- $\rightarrow$  Azide  $\text{N}_3^-$  (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

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

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

## 2.2 Die Chemie der Golds

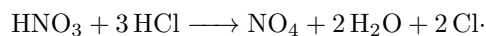
### 2.2.1 Relativistische Effekte

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  $\text{Ag}^-$
- 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



- $\text{Au}^{2+} \text{ } 5d^9$ -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.  $\text{CaCO}_3$
- Sulfate
- Halogenide

Sr + Ba:

- Carbonate
- Sulfate



### 3.1.2 Elemente der Zink-Gruppe

Zn<sup>+</sup>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 $\text{MX}_2$

Metall in Tetraederlücken aus X

z.B.  $\text{BeCl}_2$  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

$\text{ZnS}$  in Zinkblende und Wurzit-Typ  $\rightarrow$  siehe Folie

Kalk:  $\text{CaCO}_3$  (Kalkstein)

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

CaO ist gebrannter Kalk

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

$\text{Ca(OH)}_2$  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:  $\text{CaSO}_4$  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  $\text{H}_2\text{O}$ :

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

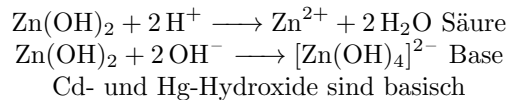
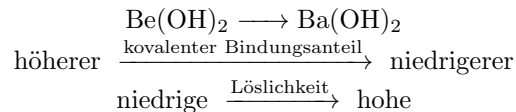
$\text{CdS}, \text{CdSe}$  und  $\text{CdTe} \rightarrow$  wichtige Farbpigmente

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

$\text{CdS} \rightarrow$  Fotohalbleiter

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

### Hydroxide



## 3.4 Die Chemie des Quecksilbers

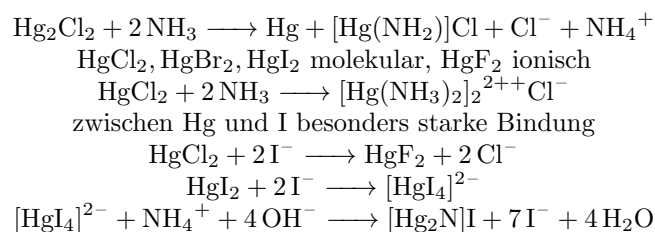
### 3.4.1 Besonderheiten

- 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  $\text{Hg}_2^{2+}$ -Kationen

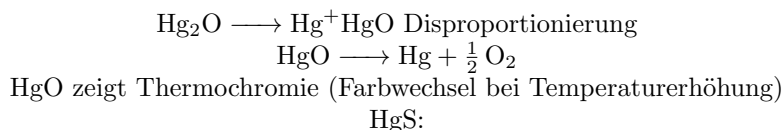
### 3.4.2 Halogenide

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}_2\text{Br}_2, \text{Hg}_2\text{I}_2$  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.  $\text{NaHg}_2$ ,  $\text{BaHg}_{11}$
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: Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Grauspießerglanz)

Bi: Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> aber auch Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## 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.  $\text{AlCl}_3$  ↔ Auch fpr Gallium, Indium

ABER → Thallium am liebsten einwertig: TlX

Quizfrage:  $\text{TlI}_3$  stabil? Nö, reagiert zu  $\text{TlI} \cdot \text{I}_2$

Zinn + Blei:  $\text{SnX}_4$  und  $\text{PbX}_4$  sind leicht flüchtige und moderat hydrolyseempfindliche Moleküle, aber nur für  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

$\text{SnF}_4$  und  $\text{PbF}_4$  siehe Folie

für Pb →  $\text{PbX}_2$

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

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:  $\text{Al}_2\text{O}_3$

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  $\text{Tl}_2\text{O}$

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

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \longrightarrow [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} + \text{H}_{(\text{aq})}^+$   $\text{Al}^{3+}$  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  $\text{Al}^{3+}$ , wodurch ein  $\text{H}^+$  abgespalten werden muss!

Danach nimmt der Effekt ab.

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

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

Amphoteres 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  $\text{I}_2$

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

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

## 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

$\text{CO}_3^{2-}$	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 :  $\text{Z} \text{---} \text{L}$

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

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

### 5.3.2 Haptizität ( $\pi$ -Komplexe) $\eta$

**Definition:** Wie viele Orbitale des Liganden- $\pi$ -Systems tragen zur Koordination zum Zentralatom bei

### 5.3.3 Verbrückung $\mu$

**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:  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  - Spinell

Kubisch-dichteste-Kugelpackung aus  $\text{O}^{2-}$

Dreiwertiges Ion in der Hälfte der Oktaederlücke

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

$\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$

Tetraeder:

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

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

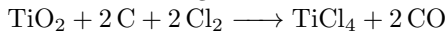
Titan:  $\rightarrow$  oxidisch:  $TiO_2$ , Perowskit-Strukturtyp:  $CaTiO_3$

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



### 6.2.2 Herstellung

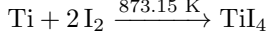
Carbochlorierung:



Kroll-Prozess:



van Arlid-de Boer

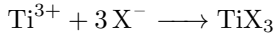
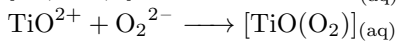
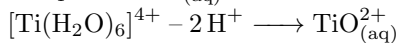
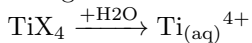


Chemische Transport

**Siehe Folie**

### 6.2.3 Verbindungen

Halogene:

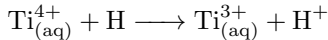
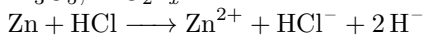


→ fest,  $\text{BiI}_3$ -Struktur.

Chalkogenide:

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

$\text{Ti}_3\text{O}_5$ ;  $\text{TiO}_{2-x}$



Percowsit  $\text{CaTiO}_3$

**Siehe Folie**

## 6.3 Die fünfte Gruppe

### 6.3.1 Vorkommen

Vanadium:

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

Patronit:  $\text{VS}_4$

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:  $\text{VX}_5$ ;  $\text{NbX}_5$ ;  $\text{TaX}_5$

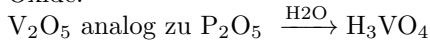
verknüpfte Aktaeder in der Kristallstruktur

niedrigere Oxidationsstufen bei Nb und Ta

$\text{Nb}_6\text{X}_8$  oder  $\text{Nb}_6\text{X}_{12}$

Linkes ist ein Cluster, **siehe Folie**

Oxide:



$\text{VO}_2$  Rutil-Typ

$\text{V}_2\text{O}_3$  Korund-Struktur

$\text{VO}$  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.