

# 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

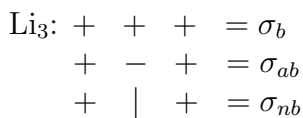
Man stelle sich ein Dreieck vor mit den Eckenbeschriftungen ionische Bindung NaCl, kovalente Bindung Cl<sub>2</sub> und metallisch Na

### 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

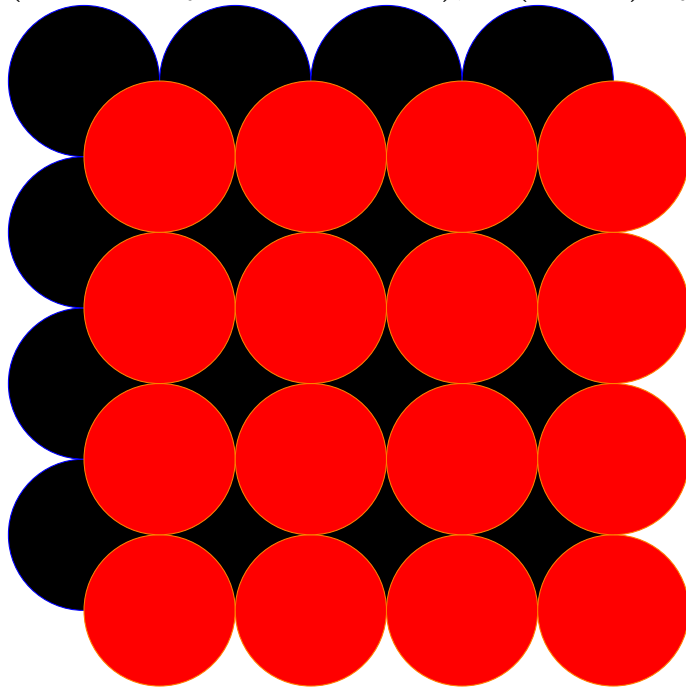
## 1.5 Strukturen der Metalle

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

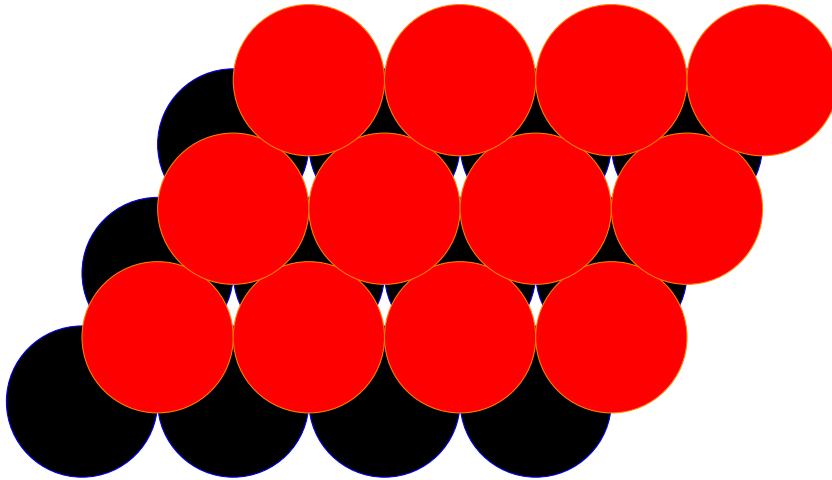
Raumerfüllung = 68%

Siehe Folie für näheres.

### 1.5.2 Die dichtesten Packungen

#### Hexagonal-dichteste Kugelpackung

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



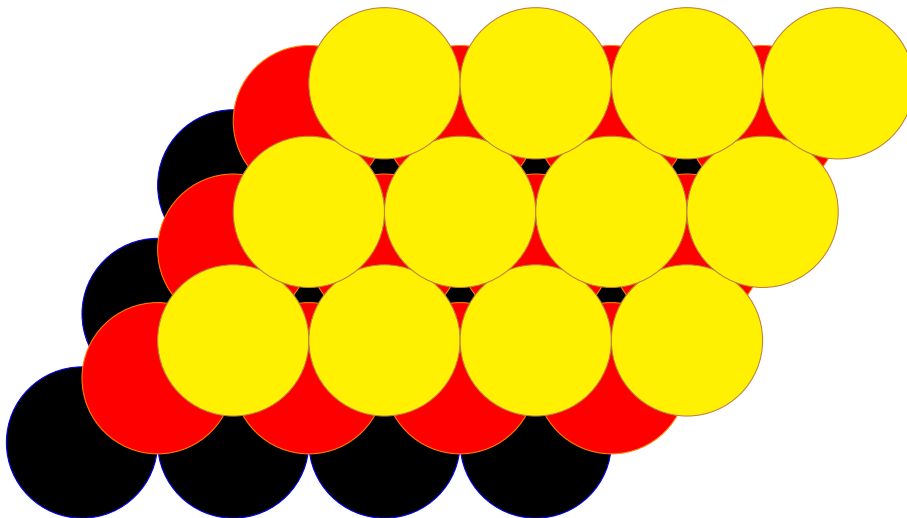
CN=12

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:  $\alpha$  (bcc)  $\longrightarrow$   $\gamma$  (ccp)  $\longrightarrow$   $\delta$  (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)

## 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:  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuFeS}_2$ , ...  
auch: gediegen (elementar)

Silber: hauptsächlich gediegen  
auch: sulfidisch

Gold: hauptsächlich gediegen  
selten: Goldtelluride

### 1.6.2 Herstellung

Alkalimetalle :

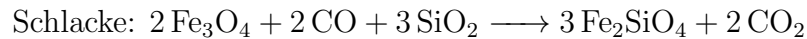
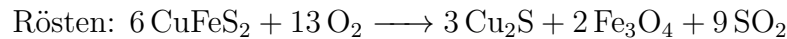
Li und Na: Schmelzflusselektrolyse aus Salz(-mischungen)

K: Reduktion mit metallischem Na

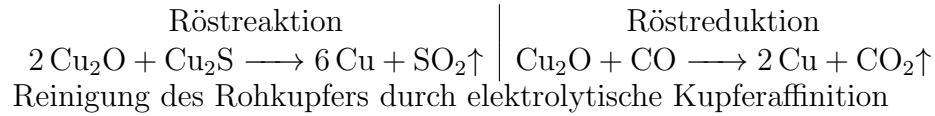
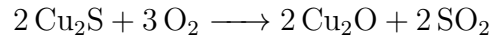
Rb und Cs: Reduktion mit metallischem Ca und anschließender Destillation

Münzmetalle :

Cu: Rösten der sulfideischen Kupfererze



→(Abtrennung des Eisenanteils)

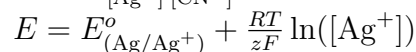
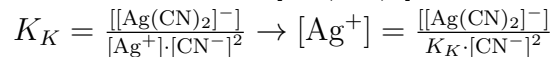
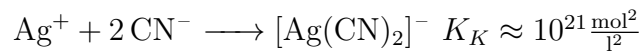
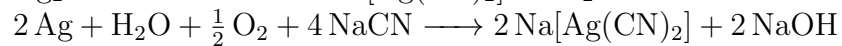
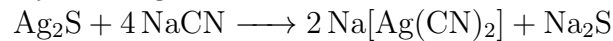


Ag und Au: Reinigung der gediegenen Metalle

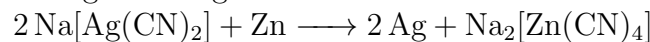
\* Recycling aus Anodenschlamm (Reinigung des Rohkupfers)

\* Amalgamierung vom Gold, Goldwäsche

\* Cyanidlaugerei



Rückgewinnung des Silbers



### 1.6.3 Verbindungen

Halogenide :

– Alkalimetallhalogenide:  $\text{A} = \text{Li bis Cs} \rightarrow \text{AX} \leftarrow \text{X} = \text{F bis I}$

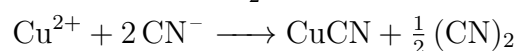
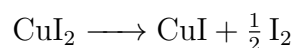
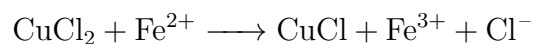
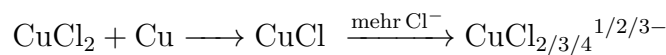
NaCl-Struktur: ccp mit allen Oktaederlücken gefüllt

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

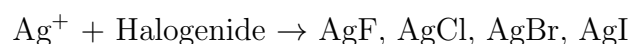
Münzmetalle :

Cu(I)-Halogenide vom Cl — I

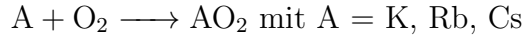
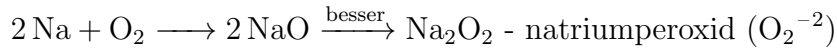
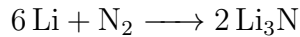
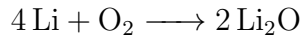
Cu(II)-Halogenide → schwache Oxidationsmittel



Oxidation organischer Verbindungen → Fehling-Probe

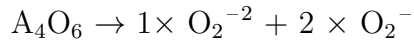


#### 1.6.4 Sauerstoff-Verbindungen



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  $\text{Ag}^{\text{I}} \text{Ag}^{\text{II}} \text{O}_2$

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

#### 1.6.5 Hydroxide

- Alkalimetallhydroxide

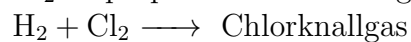
- stark basisch
- ziehen  $\text{CO}_2$  aus der Luft

- Herstellung durch Elektrolyse aus  $\text{NaCl}$ -Lösung

- Chloralkalielektrolyse



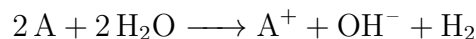
Probleme:  $\text{Cl}_2$  disproportioniert in Lauge



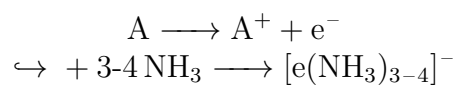
- Münzmetallhydroxide

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

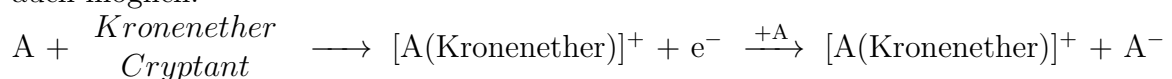
- $\text{Au}(\text{OH})_3$



#### 1.6.6 Alkalimetall-Elektrode und Alkalide



auch möglich:



### 1.6.7 Stickstoffverbindungen

- Nitride  $\text{N}^{3-}$
- Imide  $\text{NH}^{2-}$  (vgl.  $\text{O}^{2-}$ )
- Amide  $\text{NH}_2^-$  (vgl.  $\text{OH}^- \text{H}^-$ )
- Ammoniak  $\text{NH}_3$  (vgl.  $\text{H}_2\text{O HF}$ )
- Ammonium  $\text{NH}_4^+$  (vgl.  $\text{H}_3\text{O}^+ \text{H}_2\text{F}^+ \rightarrow \text{CH}_4$ )
- Azide  $\text{N}_3^-$  (isoelektronisch zu  $\text{N}_2\text{O CO}_2 \text{NO}_2^+$ )

## 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

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

## 1.8 Die Chemie der Golds

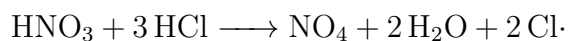
### 1.8.1 Relativistische Effekte

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  $\text{Ag}^-$
- 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



- $\text{Au}^{2+} \text{ } 5\text{d}^9$ -System  $\rightarrow \text{Au}_2^{4+}$