

3. Anorganische Chemie

3.1 Nichtmetalle

3.1.1 Edelgase

VIII. Hauptgruppe

Helium (He), Neon (Ne), Argon (Ar), Krypton (Kr), Xenon (Xe), Radon (Rn)

- vollständig besetzte s- und p-Niveaus
- reaktionsträge
- Bestandteile der Luft:

	Volumen-%	Siedepunkt (°C)
Stickstoff	78,09	– 195,8
Sauerstoff	20,95	– 183,0
Argon	0,92	– 185,9
Kohlenstoffdioxid	0,03	(sublimiert bei – 78,5)
Neon	0,001 8	– 246,1
Helium	0,000 52	– 268,9
Krypton	0,000 1	– 152,2
Wasserstoff	0,000 05	– 252,77
Xenon	0,000 008	– 108,0

- Helium (He):**
- in Erdgasen und Sonne vorkommend
 - Kühlmittel (l), Ballons ($\rho_{\text{He}} \approx 14\% \rho_{\text{Luft}}$), Inertgas (chemisch nicht aktiv)

- Argon (Ar):**
- aus Luft gewinnbares, preiswertes Edelgas
 - Inertgas, Schutzgas beim Schweißen, Leuchtmittel

- Xenon (Xe):**
- geht selten Verbindungen ein, z.B. XeF_4 , XeO_3

- Radon (Rn):**
- aus radioaktivem Zerfall des Radiums ${}^{236}_{88}\text{(Ra)}$, selbst radioaktiv
 - α -Strahler in Medizin verwendet

3.1.2 Halogene (Salzbildner)

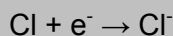
VII. Hauptgruppe

Fluor (F), Chlor (Cl), Brom (Br), Jod (I), Astat (At)

Versuch: Ampullen gefüllt mit den einzelnen Halogenen

Es werden 4 Ampullen, gefüllt mit F₂, Cl₂, Cl₂ und I₂ gezeigt. Man erkennt die in der unten wiedergegebenen Tabelle beschriebene Vertiefung der Farbe.

- Elektronenaffinität: Energie, die bei der Aufnahme eines Elektrons im Gaszustand umgesetzt wird (siehe unten)



- 2 s und 5 p-Elektronen
- zweiatomige Moleküle, Cl₂
- sehr reaktionsfähig, insbesondere F, Cl
- weit verbreitet in der Natur (außer At)
- Verbindungen (Halogenide) sehr vielfältig
- salzartige (NaCl (Steinsalz), KCl (Sylvin), CaF₂ (Flussspat)) Ionenverbindungen
- Halogenwasserstoffe (HCl, HF, HI)
- Interhalogene (ClF, IF₃, BrCl, ...); kovalente Bindung

	Fluor	Chlor	Brom	Jod
Aussehen	schwach gelbliches Gas	grünes Gas	braunschwarze Flüssigkeit (Dampf rotbraun)	metallisch glänzende blauschwarze Schuppen (Dampf violett)
Smp. (°C)	-220	-101	-7,3	113
Sdp. (°C)	-188	-34,6	58	184
Elektronenaffinität (kJ · mol ⁻¹)	-376,5	-387,0	-364,4	-331,4
EN	4,0	3,0	2,8	2,4
E ⁰ _{2X⁻/X₂ (Volt)}	+2,85	+1,36	+1,07	+0,58
Bindungsenthalpie X ₂ (kJ · mol ⁻¹)	159	242	193	151

- Fluor (F):**
- Herstellung elektrolytisch: $2 \text{HF} \rightarrow \text{H}_2 + \text{F}_2$
↑ aus Flussspat (CaF₂)
 - Kühlmedium (FCKW, CCl₂F₂, heute: F₃C-CH₂F)
 - Teflon (Polytetrafluorethylen; F₂C=CF₂)
 - UF₆ für Isotopentrennung von Uran
 - NaF (Zahnschutz)

- Chlor (Cl):**
- Herstellung durch Chloralkali-Elektrolyse von NaCl

- Verwendung in Kunststoffen (PVC), Pflanzenschutzmitteln, Lösungsmitteln, Medikamenten, Farbstoffen, Kühlmitteln, Bleichmitteln, Desinfektion, in chemischen Synthesen (HCl)

Jod/Iod (J/I): • Zugabe von KI zu Speisesalz

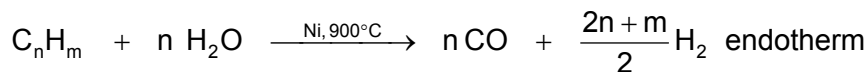
3.1.3 Wasserstoff

- 1 s-Elektron
- vorkommend als Molekül, H₂
- Kosmisch häufigstes Element (90%)
- farb-, geruchs- und geschmacklos
- Sdp.: -252,8°C, Smp.: -259,2°C
- mit Luft explosionsfähig (Knallgas)
- diffundiert leicht durch poröse Wände und auch durch Metalle, z.B. durch Pd (Palladium)
- tritt auf als ¹H, ²H (Deuterium, D), ³H (Tritium, spielt bei der Kernfusion eine Rolle)
- schweres Wasser: D₂O (Deuteriumoxid) als Moderator in Kernreaktoren verwendet
- Verhältnis: ¹H : ²H : ³H 1 : 1,6*10⁻⁴ : 10⁻¹⁸
- H₂: hohe Bindungsenergie (436 kJ/mol) ⇔ reaktionsträge, aber großer Energiespeicher:

$$\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \quad (\text{g}): \Delta_{\text{R}}\text{H} = -242 \text{ kJ/mol} \quad (\text{l}) \Delta_{\text{R}}\text{H} = -286 \text{ kJ/mol}$$
- heute als Energieträger diskutiert
- Herstellung:

a) aus Kohlenwasserstoffen: C_nH_m:

- Wasserdampfreformierung (steam reforming; SR)

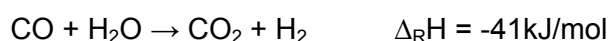


- Partialoxidation (POX) $\text{C}_n\text{H}_m + \frac{n}{2} \text{O}_2 \xrightarrow{\text{Rh}, 1000^\circ\text{C}} n \text{CO} + \frac{m}{2} \text{H}_2$

schwach exotherm

Synthesegas (Zwischenprodukt für viele chemische Synthesen): CO, H₂

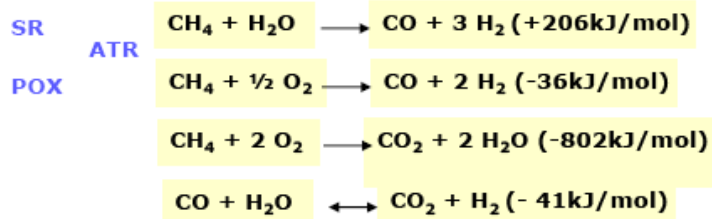
Steigerung der H₂-Ausbeute durch Wassergasshiftreaktion (WGS, Kohlenmonoxid-Konvertierung):



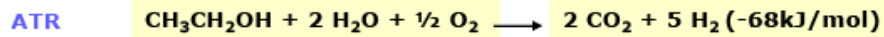
- ATR = Autotherme Reformierung (Kombination aus SR und POX)

Beispiele (in Klammern Reaktionsenthalpie):

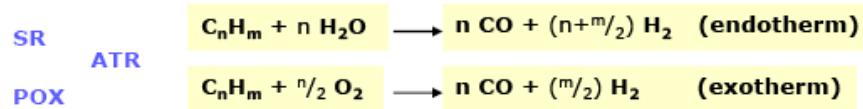
Erdgas (Methan)



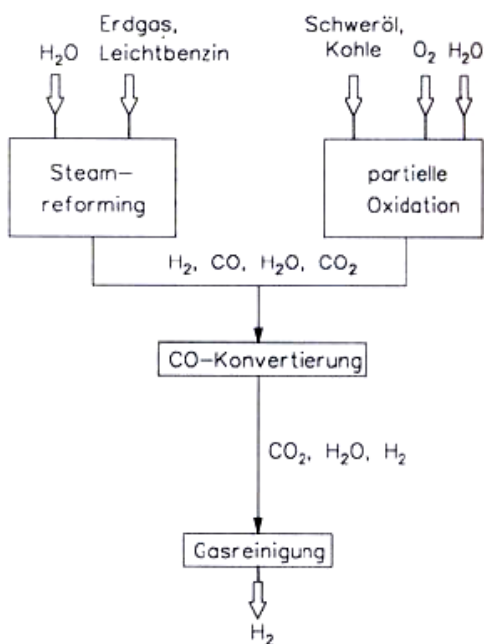
Methanol / Ethanol



Erdöl



Kohle



	Steamreforming von		Wasser- elektrolyse
	Erdgas ¹	Leichtbenzin ²	
Edukte	CH ₄ / H ₂ O	-CH ₂ - / H ₂ O	H ₂ O
Heizwert [kJ kg ⁻¹]	50 050 / -	44 300 / -	-
Rohstoffverbrauch [kg pro 1000 Nm ³ H ₂]	309 / -	357 / -	-
Energieverbrauch im Prozess [MJ/1000 Nm ³ H ₂]			
minimal	2 300 ³	2 160 ³	12 800
real	6 500	6 800	17 000
Energieverbrauch insgesamt [MJ/1000 Nm ³ H ₂]	15 500 ⁴	15 800 ⁴	17 000
Energiezufuhr	thermisch		elektrochemisch
Investitionskosten	hoch		niedrig
Produktreinigung	aufwändig		einfach

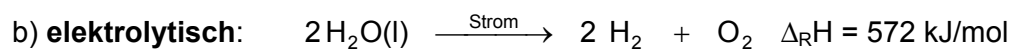
¹ gerechnet als CH₄

² gerechnet als CH₂

³ Reaktionswärme beim Steamreforming (Gl. 11.27 u. 11.28) bezogen auf 100 % Ausbeute an Wasserstoff (einschließlich der CO-Konvertierung, Gl. 11.33)

⁴ Energieinhalt (= Heizwert) des Rohstoffs

Abb. aus Onken/Behr: Technische Chemie



Elektrolyse zu energieaufwändig

Zukunft: H₂-Gewinnung durch Solarenergie

Versuch: Wasserelektrolyse mit Zündung des entstandenen Knallgases

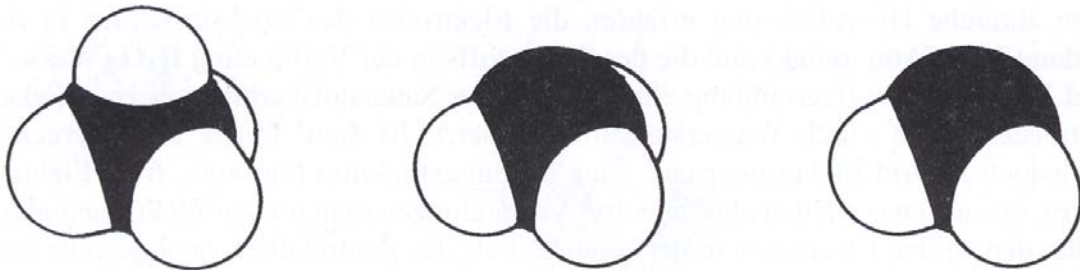
Wasser wird durch Elektrolyse in H_2 und O_2 gespalten. Das entstehende Gas wird in einem Reagenzglas aufgefangen und entzündet. Die heftige Reaktion zwischen H_2 und O_2 ist durch einen deutlich hörbaren Knall zu erkennen.

Speicherung von H_2 (als Energieträger)

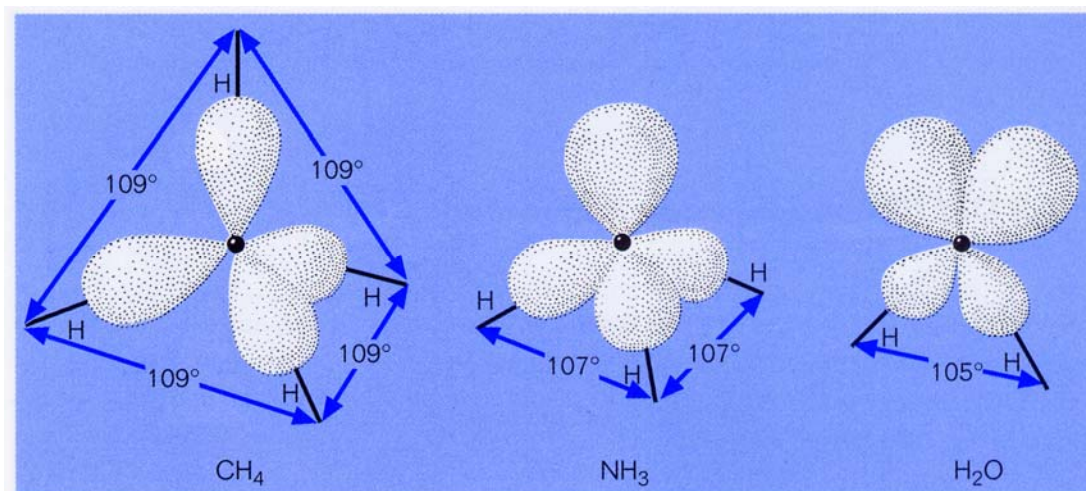
- wirtschaftlich und sicherheitstechnisch problematisch
- **Druckspeicherung**; heute bis zu 700 bar in Tanks
Probleme: Materialien, Kompression benötigt 15% der in H_2 gespeicherten Energie
- **Flüssigspeicherung ($T \leq 20,4^\circ K$)**
Probleme: Wärmedämmung, Verdunstungsverluste, Dampfdruck (Verlust an Wasserstoff: 3% pro Tag im Kfz- Tank)
- **Metallhydridspeicher** z. B. $LaNi_5H_x$, $TiFeH_x$, $MgNiH_x$ aktive Forschung
Probleme: Gewicht, Dynamik

Wasserstoffverbindungen (Hydride) mit Nichtmetallen:

HF, HCl, H_2O , H_2O_2 (Wasserstoffperoxid), H_2S , NH_3 , CH_4



Molekülmodelle von Methan (links), Ammoniak (Mittel) und Wasser (rechts)



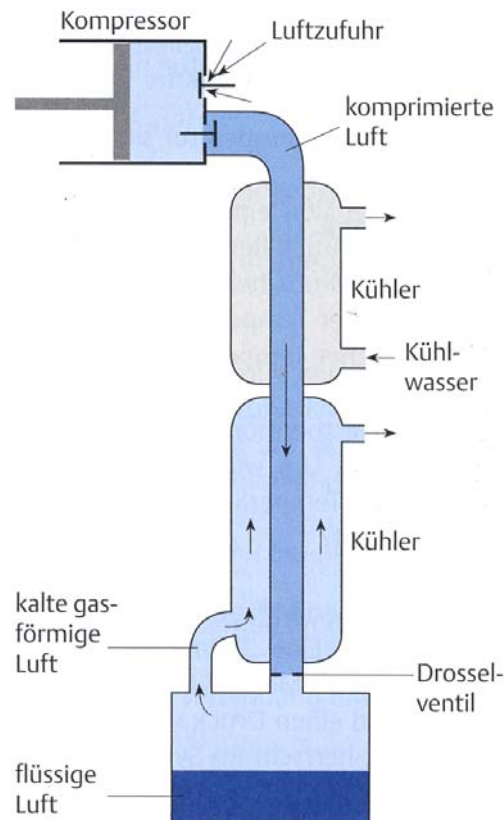
Bindungsrichtungen und freie Elektronenpaare in den Molekülen CH_4 , NH_3 und H_2O

3.1.4 Sauerstoff und Sauerstoffverbindungen

Versuch: Flüssiger Sauerstoff

Flüssiger O_2 wird in ein Becherglas gegossen und man erkennt seine bläuliche Farbe. Das von der Flüssigkeit aufsteigende Gas ist in der Projektion durch Schlierenbildung zu erkennen und man sieht, dass es in das inhomogene Feld eines über der Flüssigkeit angebrachten Elektromagneten hineingezogen wird: O_2 ist paramagnetisch.

- Valenzelektronen: $2s^2 2p^4$ (VI. Hauptgruppe)
- häufigstes Element der Erde (in Erdrinde: 49% O in Verbindung)
- Freier Sauerstoff: molekular als O_2 ; geruch- und geschmacklos
- Sdp.: $-183\text{ }^\circ\text{C}$, Smp.: $-219\text{ }^\circ\text{C}$; in Wasser gering löslich (7 mg/l bei $0\text{ }^\circ\text{C}$, 1bar)
- bildet mit (fast) allen Elementen **Oxide**
- **Herstellung** von O_2 : aus flüssiger Luft nach dem Lindeverfahren aufgrund des Joule-Thompson-Effekts (= Abkühlung realer Gase beim Entspannen von hohem auf niedrigem Druck)



Schema der Luftverflüssigung nach Linde

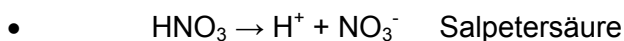
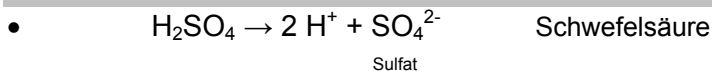
- O₂ paramagnetisch: wird in Magnetfeld hineingezogen; ⇨ Ursache zwei ungepaarte Elektronen (Spins: ↑↑)
- Sauerstoffverbindungen der Nichtmetalle

alle Nichtmetalle bilden Oxide (SO₂, NO, P₄O₁₀, CO, CO₂, SiO₂)
+2 -2 +4 -2

- Sauerstoffsäuren

mit Halogenen (HClO₄ → H⁺ + ClO₄⁻)

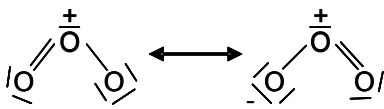
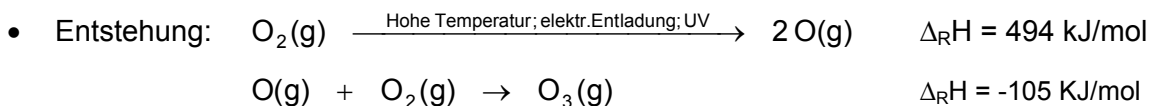
	Perchlorsäure	Perchlorat-Komplex
•	H ₂ SO ₄ → 2 H ⁺ + SO ₄ ²⁻ <small style="margin-left: 100px;">Sulfat</small>	Schwefelsäure
•	HNO ₃ → H ⁺ + NO ₃ ⁻	Salpetersäure



Ozon O₃:

Versuch: Herstellung und Reaktion von Ozon (O₃)

Ozon wird mit Hilfe eines Ozonisators gebildet und auf ein Ag-Blech geleitet. Das Blech verfärbt sich schwarz. Leitet man hingegen O₂ auf das Blech, wird keine Veränderung des Blechs beobachtet.

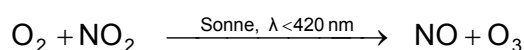


Bindende Elektronenpaare sind über alle 3 Atome delokalisiert.

diamagnetisch (alle Elektronen sind gepaart): O₃ wird von Magnetfeld schwach abgestoßen.

blassblaues, giftiges Gas

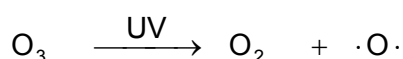
- **O₃-haltiger Smog** „Los Angeles-Smog“, „Sommer-Smog“
NO_x-Emissionen (Fahrzeuge, Verbrennung, Industrie)

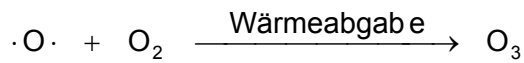
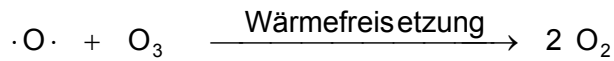
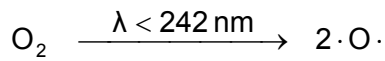


- **Ozon in Stratosphäre:**

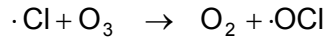
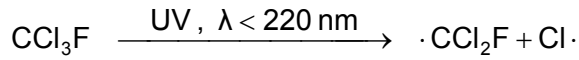
in 10-25 km Höhe: Ozonschicht

O₃ absorbiert kurzwelliges (energiereiches, UV-) Licht





Abbau der Ozonschicht durch FCKW

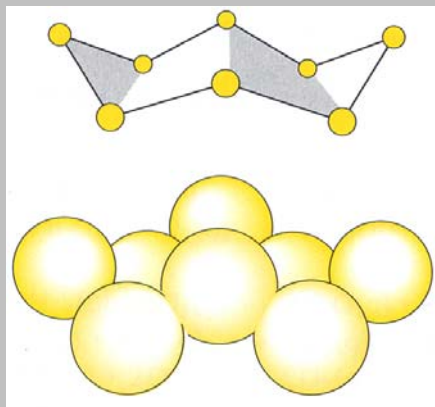


Ozonloch entsteht im Frühjahr, wenn durch die Sonne HOCl und Cl₂ gespalten werden; im Sommer Reaktionen von NO₂ mit Radikalen

⇒ saisonale Vergrößerung bzw. Verkleinerung des Ozonlochs

3.1.5 Schwefel und Verbindungen

fest, kristallisiert in gelben Kristallen bestehend aus S₈-Molekülen



	Schwefel	Phosphor	Kohlenstoff
Modifikationen	rhombischer S: S ₈ monokliner S: S ₈	roter P: P _∞ weißer P: P ₄ schwarzer P: P _∞	Graphit } Atomgitter Diamant }
Umwandlung	S _{rhomb.} $\xrightleftharpoons{96 \text{ }^\circ\text{C}}$ S _{monokl.}	P _{rot} → Dampf (P ₄) P _{weiß} ←	Diamant $\xrightleftharpoons{\text{Druck!}}$ Graphit
Smp. (°C)	S _{rhomb.} 113 S _{monokl.} 119	P _{rot} 620 P _{weiß} 44	3547
Sdp. (°C)	445	P _{weiß} 280	3900
Elektronegativität	2,5	2,1	2,5

S₈- Molekül des Schwefels (oben) und Eigenschaften von Schwefel, Phosphor und Kohlenstoff (unten)

Versuch: 1. S-Probe

Ein mit S- Blume (S₈) gefülltes Reagenzglas wird den Studenten zur Ansicht übergeben.

2. S₈-Ring Modell

Die oben gezeigte Struktur des S₈- Rings ist auch in einem Gittermodell zu erkennen.

3. Versuche mit S

Schwefel wird auf einem langen Löffel entzündet, dabei bildet sich SO₂. Der brennende Schwefel wird in ein zur Hälfte mit H₂O gefülltes Becherglas gehalten. Es bildet sich schwefelige Säure, die man durch den Farbumschlag eines Indikators erkennen kann.

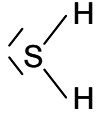
Vorkommen:

- elementar in Gesteinen
- Sulfide FeS₂ (Pyrit), PbS (Bleiglanz)
- Sulfate CaSO₄·2 H₂O (Gips), CaSO₄ (Anhydrit), MgSO₄·7H₂O (Bittersalz)
- in organischen Verbindungen
- im Erdgas (H₂S)
- Proteine (Flora, Fauna)

Gewinnung:

- Gesteine unterirdischer Lagerstätten
- H₂S im Erdgas (Claus-Prozess)

Verbindungen:

- H₂S 
- SO₂, SO₃ (muss aus Rauchgasen entfernt werden, z. B. trockenchemisch)
 $2 \text{CaO(s)} + 2 \text{SO}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{CaSO}_4\text{(s)}$
- H₂SO₄: Größte Produktionsmenge aller Substanzen in chemischer Industrie (80% des „produzierten“ Schwefels liegt als Schwefelsäure vor)
Herstellung: S → SO₂ → SO₃ (Kontaktverfahren)
- Verwendung: zur Herstellung von Chemikalien, Düngemitteln, Pigmenten, Stahl und Eisen
- Elektrolyt, Entfernung von Oxiden (Beizen von Metallen)

- S (elementar) Vulkanisation von Kautschuk u. a.

3.1.6 Stickstoff (N) und Verbindungen

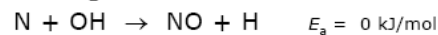
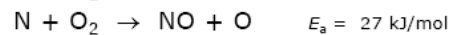
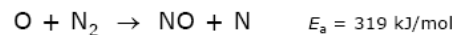
V. Hauptgruppe; bildet zweiatomiges Molekül

N₂:

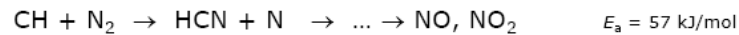
- flüchtig, |N≡N| 1s² 2s² 2p³ Bindungsenthalpie 945 kJ/mol
- sehr reaktionsträge
- Herstellung: Fraktionierung der Luft
- Mineralische Stickstoffvorkommen: NaNO₃ (Chile-Salpeter)
- Verbindungen: Oxide (^{+1 -2}N₂O, ^{+2 -2}NO, ^{+3 -2}N₂O₃, ^{+4 -2}NO₂, ^{+5 -2}N₂O₅)

Ein großer Teil stammt aus der motorischen Verbrennung:

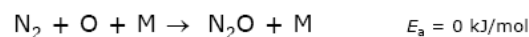
Thermisches NO (Zeldovich, 1946) ~1000 ppm



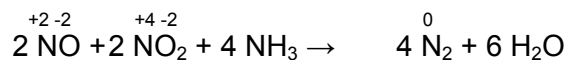
Promptes NO (Fenimore, 1979) ~100 ppm



NO - Bildung über N₂O (Wolfrum, 1972; Malte, Pratt, 1974) ~10 ppm



seit etwa 1990 in Kraftwerken: NH₃-SCR (selective catalytic reduction)



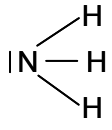
Entfernung von NO_x aus Kraftfahrzeugemissionen wurde in Kapitel 2 behandelt.

Versuch: NO₂-Herstellung

Als Versuchsanordnung dient ein mit Luft gefüllter Rundkolben, durch dessen Wand zwei Elektroden durchgeführt sind. Zwischen den Elektroden wird ein Lichtbogen gezündet und es entsteht NO₂, das an seiner intensiven braunen Farbe erkannt werden kann.

Ammoniak (NH₃)

trigonal-pyramidal



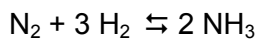
charakteristisch riechendes, farbloses giftiges Gas, Smp. -77 °C; Sdp. -37,5 °C

- in H₂O sehr gut löslich $\left(\frac{700 \text{ l NH}_3}{1 \text{ l H}_2\text{O}} \text{ bei } 20 \text{ °C} \right)$, Lösung: Salmiakgeist (pH 10 -12)

Vorkommen:

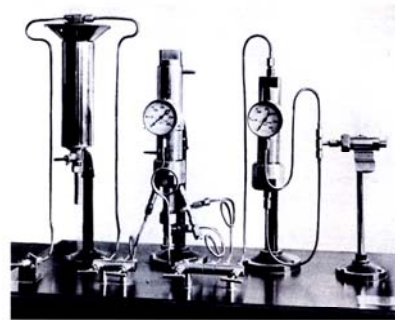
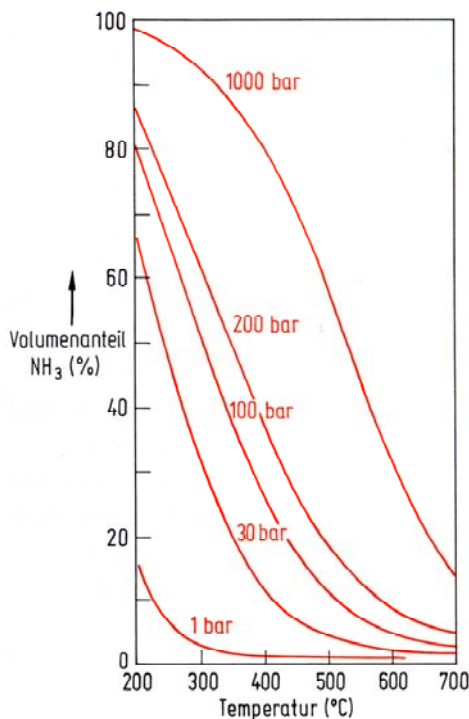
- Fäulnis von Eiweißen
- Hydrolyse von Harnstoff
- Atmosphäre des Jupiters

Herstellung: Synthese aus Luftstickstoff und Wasserstoff

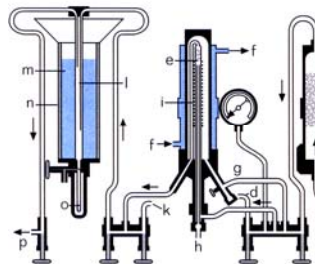


$$\Delta_R H = -46 \text{ kJ/mol}$$

- bei Raumtemperatur (RT) liegt das Gleichgewicht auf NH₃-Seite
- Temperaturerhöhung \Rightarrow Verschiebung des Gleichgewichts zu Edukten
- Aber: Reaktionsgeschwindigkeit bei tiefer Temperatur sehr klein
- Druckerhöhung \Rightarrow Verschiebung des Gleichgewichts zu NH₃

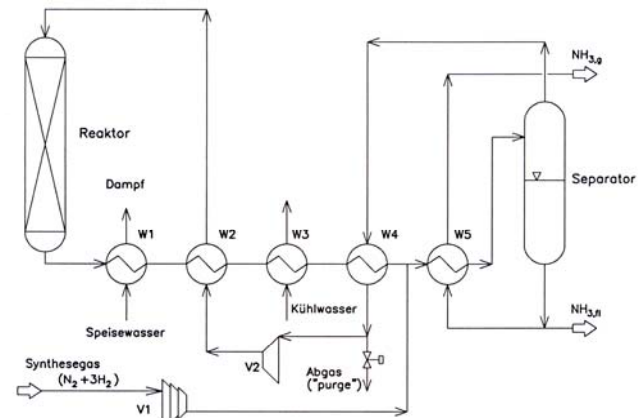
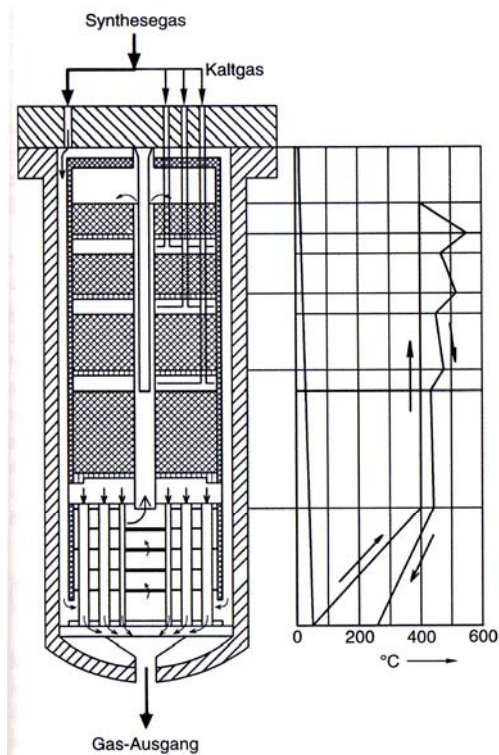


Schnittbild:
a Zufuhr des Druckgases von der Umlaufpumpe (Stickstoff und Wasserstoff mit Spuren an Sauerstoff),
b erhitzter Platinasbest als Katalysator für die Reaktion $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$,
c Trockner,
d Probenahme des Frischgases,
e Reaktionsraum mit Katalysator,
f Kühlwasser,
g Druckausgleichsrohr,
h Thermoelement,
i elektrische Heizung,
k Probenahme des ammoniakhaltigen Gases,
l Verflüssiger, m Kühlbad,
n Wärmeschutz,
o Abscheider für flüssiges Ammoniak,
p Rückkehr des Hochdruckgases zur Umlaufpumpe
(aus Chemie-Ingenieur-Technik 35 [1963] 817-823)



Temperaturabhängigkeit des Ammoniak- Gleichgewichts (links) und Apparatur von F. Haber (rechts oben) sowie Fließschema (rechts unten)

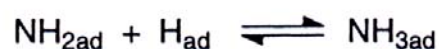
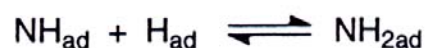
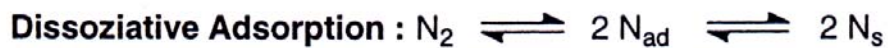
- Fritz Haber (1868-1910, Arbeiten zu NH_3 1905-1908 in Karlsruhe, Prof. für Physikalische Chemie, Nobelpreis 1918):
- Katalysator benötigt, zunächst **Osmium**
- **Katalysator (heute):** Fe_2O_3 mit Zusätzen von Al_2O_3 , K_2O , MgO , CaO (Mittasch, BASF, 1920 ...)
- technische Realisierung (1913) durch Carl Bosch (BASF, Nobelpreis 1930)
- \Rightarrow Haber-Bosch-Verfahren
- 500°C , 200 bar: 17% NH_3 im ausströmenden Gas



Verfahrensfließschema der Ammoniaksynthese. W1–W5 Wärmetauscher, V1 Frischgaskompressor, V2 Kreislaufkompressor.

Schematische Darstellung eines Ammoniak- Ofens (links) und Verfahrensfließbild der Ammoniak- Synthese (rechte)

Aufklärung des Reaktionsmechanismus der NH_3 - Synthese über Fe- Katalysator, Untersuchungen der Oberflächenchemie des Fe- Katalysators: G. Ert. (*1936, Nobelpreis 2007)

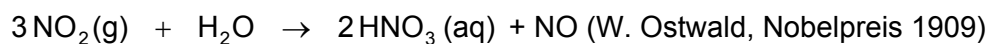
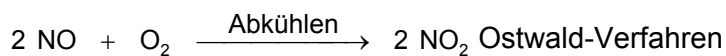


Bindung des Stickstoffs wird bei der Adsorption gelockert

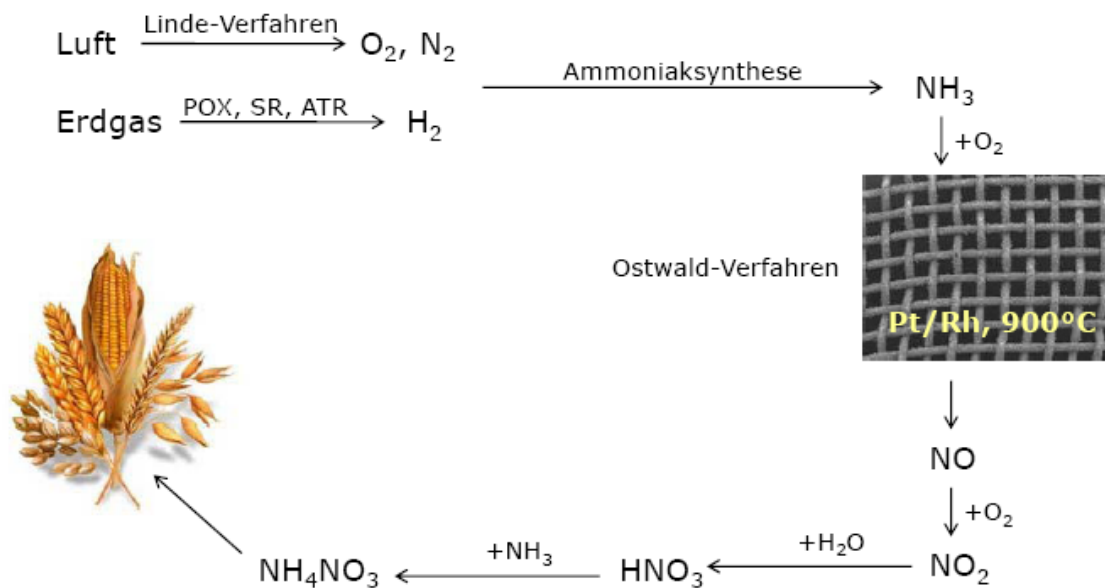
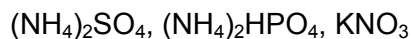
- Übergang von Elektronen aus dem Metall an Stickstoff
- Aufbrechen der N₂- Bindung (Dissoziation von Stickstoff) ist der geschwindigkeitsbestimmende (langsamste) Schritt.
- Bindung N an die Oberfläche ist stark genug zur Verhinderung der Rekombination, aber schwach genug, um Reaktion mit H-Atomen zu erlauben

Verwendung:

- hauptsächlich Düngemittel (Stickstoffdünger u.a.)
- Schlüsselstellung zur Welternährung



Andere als Düngemittel eingesetzte Ammoniumsalze:



Belastung von Gewässern durch Mineralien/Düngemittel

- Normal: O₂ in Wasser gelöst für den aeroben Stoffwechsel von Mikroorganismen, die pflanzliche Substanzen in Gewässern abbauen
- Düngemittelleintrag (N, P) ins Gewässer
 - ⇒ Überproduktion pflanzlicher Biomasse („Algenblüte“)
 - ⇒ zunehmender Verbrauch von O₂(aq) bei deren Abbau; O₂ kann durch Atmosphäre nicht nachgeliefert werden

- ⇒ "Umkippen" des Gewässers in anaeroben Stoffwechsel (anaerobe Mikroorganismen)
- ⇒ Bildung von Faulgasen $2(\text{CH}_2\text{O})_n \rightarrow n\text{CH}_4 + n\text{CO}_2$ (Faulgas); auch H_2S entsteht
- Eutrophierung (Nährstoffüberangebot)

Bildung von Faulgas läuft überall dort ab, wo Biomasse ohne O_2 - Zufuhr gelagert wird.

3.1.7 Phosphor (P) und Verbindungen

P: fest, verschiedene Modifikationen

weiß: fest, P_4 -Moleküle



rot, schwarz: Makromolekül

	Weiß	Rot	Schwarz
Dichte	1,83	2,36	2,67
Smp. (°C)	44	620	587
Sdp. (°C)	287	subl.	
Entzündungstemperatur (°C)	60	300–400	
	sehr giftig	ungiftig	ungiftig
	leuchtet an der Luft im Dunkeln	leuchtet nicht	leuchtet nicht
	in CS_2 löslich energiereicher	in CS_2 unlöslich energieärmer	in CS_2 unlöslich stabile Form

Verwendung: Düngemittel über Phosphorsäure (H_3PO_4) hergestellt

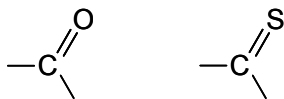
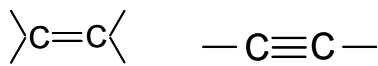
3.1.8 Kohlenstoff

IV. Hauptgruppe,

Valenzelektronen: $1s^2 2s^2 2p^2 \Rightarrow$ Vielzahl von Verbindungen, insbesondere auch Verknüpfung mit C- Atomen

Bindung	Bindungsenergie [kJ/mol]
C-C	~ 347
C-H	~ 414
C-O	~ 335
C-Cl	~326

- Mehrfachbindungen:



- elementarer Kohlenstoff:

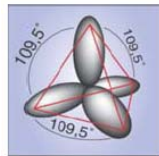
Diamant sp^3 jedes C mit 4 anderen verbunden, kovalente Bindungen. Extrem hart, transparent, sehr stabil (Smp. 3750 °C), Nichtleiter.

Versuch: Diamant-Gittermodell

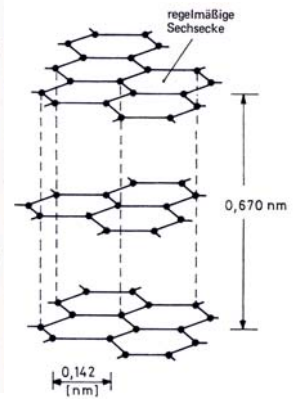
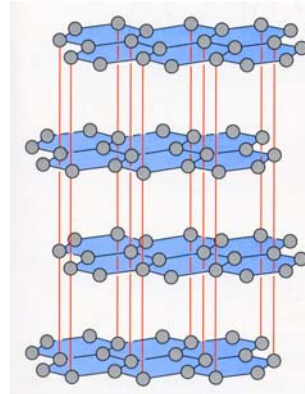
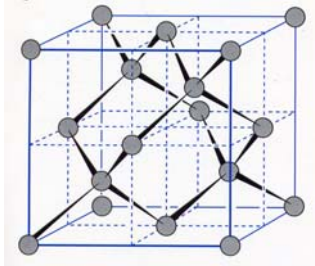
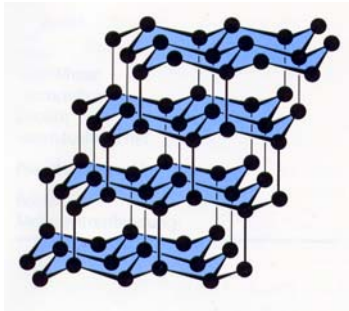
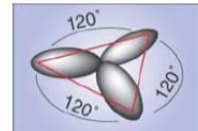
Im Gittermodell ist die unten gezeigte kubsiche Elementarzelle des Diamanten gut zu erkennen

Graphit sp^2 , weich, schwarz, Leiter. C sind in Schichten angeordnet, nur schwache Kräfte zwischen Schichten, verschiebbar (Schmiermittel)

Diamant



Graphit



Fullerene: käfigartiges Molekül aus C-Sechs- und Fünfecken. C_{60} (Buckminsterfulleren, $12 \times C_5 + 20 \times C_6$, entstehen in rußenden Flammen

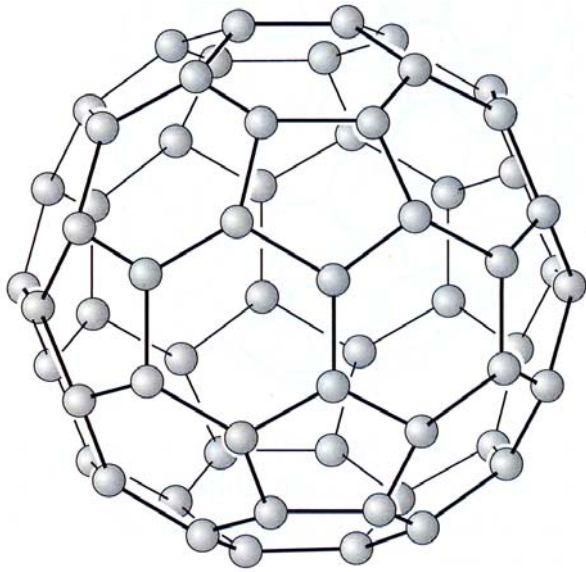
Nanoröhren: nahtlose, rohrförmige Moleküle aus C-Atomen

C-Sechsecke + C-Fünfecke (in Kappe)

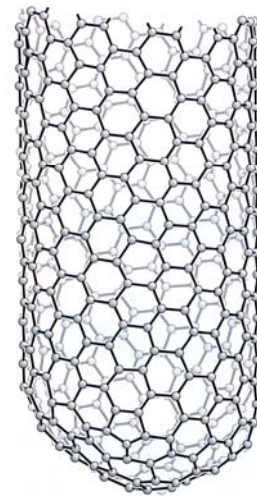
einwandige (**SWNT**) und mehrwandige (**MWNT**)

$d = 1-2 \text{ nm}$ 2-50 Wände

entstehen mittels Fe, Co, Ni- Katalysatoren



Fulleren



Nanoröhre

Vorkommen von Kohlenstoff: 0,03 Massen% in Erdkruste, 0,038 Vol% in Atmosphäre (CO₂), 0,005 Massen% in Meerwasser

- Mineralien (Carbonate): CaCO₃, BaCO₃
- Kohle (Steinkohle 75-90% C, Braunkohle <75% C)

weitere Formen von C:

Pyrokohlenstoff: Werkstoff aus der Zersetzung von Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen,

Kohlenstofffasern: Erhitzen organischer Fasern auf hohe Temperatur,

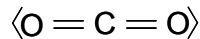
Aktivkohle: poröser Kohlenstoff mit großer Oberfläche,

Ruß: durch unvollständige Verbrennung; Makromoleküle

Verbindungen:

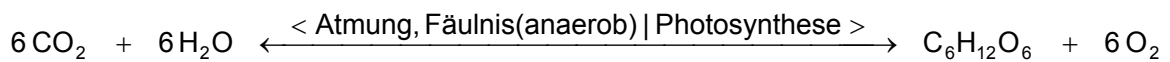
- **Carbide:** CaC_2 , MoC
- **Oxide:** CO $|\text{C}\equiv\text{O}|^+$ farbloses, geruchloses, giftiges Gas, Zwischenprodukt der Verbrennung

CO_2 : Produkt der vollständigen Verbrennung Farb- und geruchloses Gas, sublimiert bei -78°C



Linear, daher unpolares Molekül

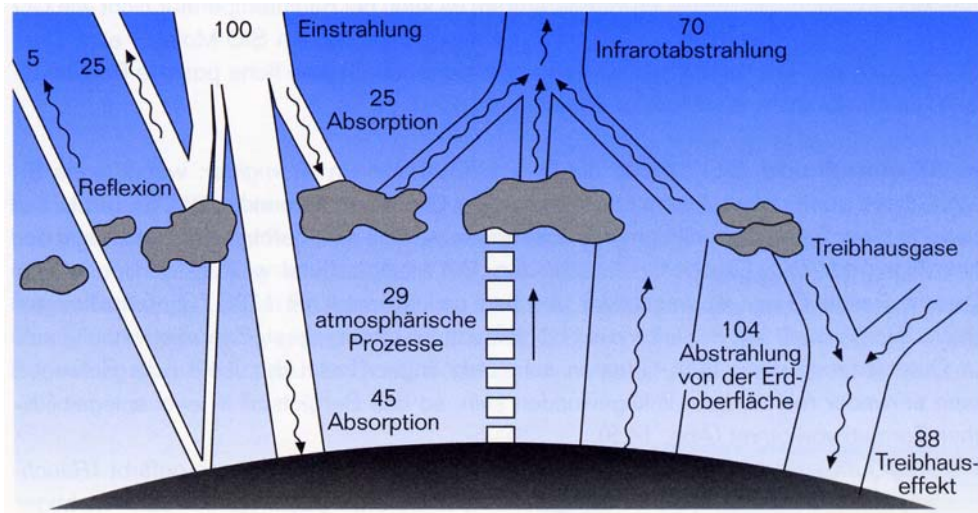
O_2 - CO_2 -Zyklus:



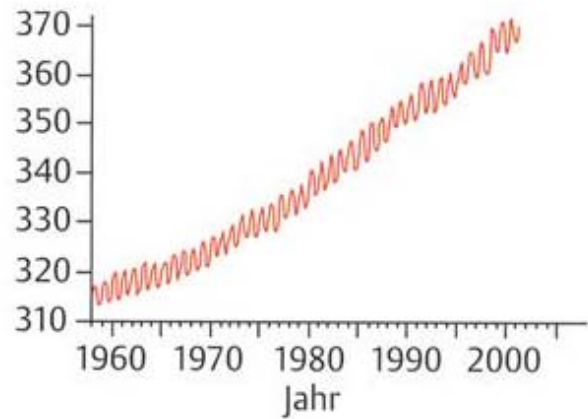
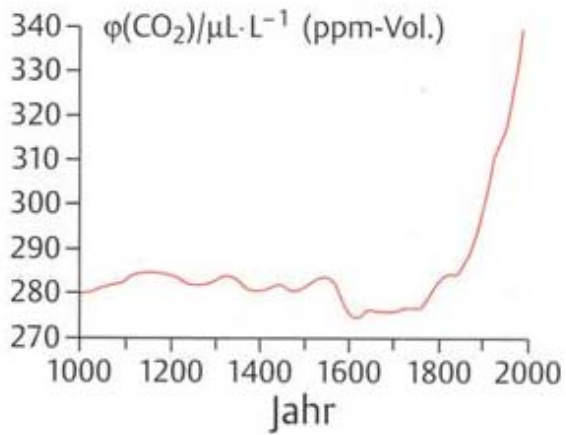
- **Kohlensäure:** H_2CO_3
 $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$ (langsam)
 $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ (schnell)
- **Carbonate (Salze):** Na_2CO_3 (Soda), CaCO_3 , NaHCO_3 (Natriumhydrogencarbonat)
 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$

Einfluss der CO_2 -Emission auf das Klima:

CO_2 absorbiert Infrarotstrahlung, die dann nicht mehr von der Erde in das Weltall abgestrahlt wird, was zur Erwärmung der Atmosphäre führen kann (Treibhauseffekt)



Zum Treibhauseffekt: Rund 30 % der Sonnenergie werden durch Wolken, Teilchen in der Atmosphäre und von der Erdoberfläche reflektiert. Die verbleibenden 70 % werden von der Atmosphäre und der Erdoberfläche in Form von Wärme gespeichert, die nachts als Infrarotstrahlung in den Weltraum abgegeben wird. Natürliche Treibhausgase (Wasserdampf und Kohlendioxid absorbieren einen Teil der Strahlung und verhindern eine zu starke Abkühlung. So ist die Erdoberfläche um 33°C wärmer als sie es ohne Treibhauseffekt wäre. Dadurch wird Leben auf der Erde erst möglich



Konzentration von Kohlendioxid in der Atmosphäre für den Zeitraum von 1000 bis 2000 (links) und von 1957 bis 1990 (rechts) am Observatorium von Mauna Loa (Hawaii)

3.1.9 Silizium

- **Diamantstruktur**, grau glänzend, elektrischer Halbleiter. Smp.: 1420 °C, Sdp.: 2355 °C
- **Vorkommen:** Zweithäufigstes Element der Erdkruste (26 Massen%), als SiO₂ (Sand, Quarz und andere Mineralien)
- **-Herstellung:**

$$\text{SiO}_2(\text{l}) + 2\text{C}(\text{s}) \xrightarrow{2000\text{ }^\circ\text{C, Lichtbogen zwischen Graphitelektroden}} \text{Si}(\text{l}) + 2\text{CO}(\text{g})$$
- **Verwendung: Grundstoff in der Halbleiterindustrie** (höchste Reinheit, Verunreinigungen: 1 ng/g: aufwändige Reinigungsprozedur)

Weitere Verbindungen des Si:

Silane Si_nH_{2n+2}

SiO₂; verschiedene kristalline Modifikationen

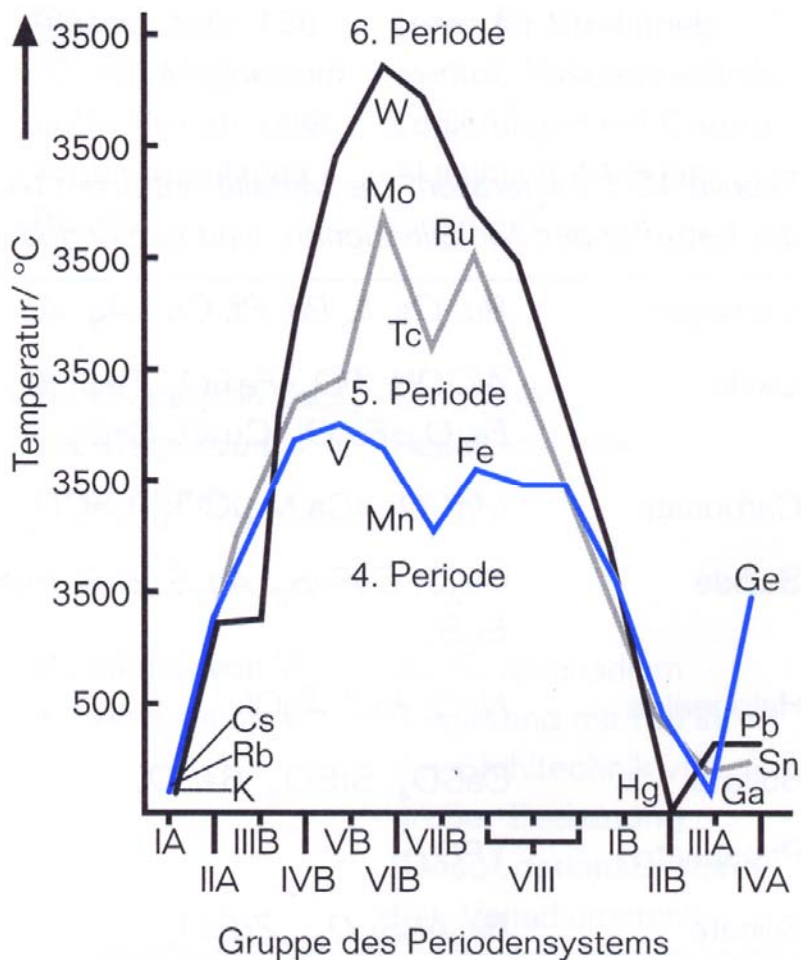
H₄SiO₄ Kieselsäure

Silikate (Salze der Kieselsäure), [AlSiO₃]⁻ als Anion

3.2. Metalle

3.2.1 Eigenschaften

- Mehr als 3/4 (≈ 76) aller Elemente sind Metalle
- große elektrische Leitfähigkeit
- metallische Bindung (\Rightarrow Bändermodell, Elektronengas, vgl. Kap. 1)
- große Wärmeleitfähigkeit
- metallischer Glanz
- unter Krafteinwirkung verformbar (Duktilität)
- Bildung von Kationen unter Elektronenabgabe
- Metalloxide und Metallhydroxide sind basisch
- Verwendung als Werkstoffe seit über 5000 Jahren
- meist relativ hohe Dichte ($> 5 \text{ g/cm}^3$), Ausnahmen z. B. Li, Al
- meist hohe Schmelzpunkte
- in der Mitte der Periode Maximum (gilt für Schmelz-, Siedepunkte, Dichte, Härte, Bindungsenthalpie...) \rightarrow auch d-Elektronen vorhanden



Osmium Schmelzperle
bei 3400 K



3.2.2 Vorkommen der Metalle

- **“gediegen“** (als Element) nur wenige, meist in Verbindungen, insbesondere in Oxiden

Gediegen	<i>Ru, Os, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au</i>
Oxide	<i>AlOOH, TiO₂, FeTiO₃, FeCr₂O₄, FeWO₄, Fe(Nb,Ta)O₃, MnO₂, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Cu₂O, SnO₂</i>
Carbonate	<i>MgCO₃, (Ca,Mg)CO₃, CaCO₃, SrCO₃, BaCO₃, FeCO₃</i>
Sulfide	<i>Cu₂S, CuFeS₂, Ag₂S, ZnS, HgS, VS₂, MoS₂, FeS₂, PbS, Sb₂S₃, Bi₂S₃</i>
Halogenide	<i>NaCl, KCl, AgCl</i>
Sulfate	<i>CaSO₄, SrSO₄, BaSO₄</i>
Phosphate	<i>YPO₄</i>
Silicate	<i>Be₃Al₂Si₆O₁₈, ZrSiO₄</i>

- **Erze:** zur Gewinnung von Metallen nutzbare Mineralien
- **Oxide:** direkt weiterverarbeitbar
- **Sulfide:** „Rösten“, z.B. $4 \text{FeS}_2 + 11 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 8 \text{SO}_2$
- **Carbonate:** thermische Zersetzung \Rightarrow Oxide
- **Silikate:** meist zu aufwändig

3.2.3 Gewinnung der Metalle (= Metallurgie)

aus Erzen durch

Aufbereitung: Anreicherung der gewünschten Komponente und Absonderung von Begleitstoffen durch Trennverfahren (Waschen, Flotation, magnetisch, Seigern, Amalgamverfahren (Legierung von Gold/ Silber mit Quecksilber \rightarrow Destillation), elektrostatisch (mit Kalisalzen), chemisch (Al), Laugung

Reduktion des Metalloxids zum Element; häufig durch CO oder Koks; Zusätze reagieren zu Schlacke

Raffination: Reinigung des Metalls und Zusetzen von Stoffen zur Gewinnung bestimmter Eigenschaften (Zonenschmelzen, elektrolytisch, Roheisen \rightarrow Stahl, ...)

Metallurgie wichtiger Werkstoffe I (alles Zusatzstoff außer Al, Fe, Cu)

Metall	Eigenschaften	Herstellung	Verwendung (Beispiele)
Beryllium Be	stahlgrau, sehr hart, spröde. Smp. 1277 °C, Sdp. 2970 °C. An trockener Luft bleibt es blank (Oxidhaut!)	Schmelzelektrolyse einer aus Beryll hergestellten Mischung von BeO, BeF ₂ und BaF ₂	für Legierungen (Beryllium/Kupfer) von hoher Härte und guter Leitfähigkeit (Flugmotorenbau)
Magnesium Mg	silberglänzend, läuft an der Luft an; leicht verformbar. Smp. 650 °C, Sdp. 1107 °C	Schmelzelektrolyse von MgCl ₂ unter Zusatz von CaF ₂ als Flußmittel	Leichtmetall-Legierungen, Reduktionsmittel
Aluminium Al	silberweißes Leichtmetall, dehn- und walzbar. Smp. 660 °C, Sdp. 2467 °C. Dank Oxidschicht verhältnismäßig korrosionsbeständig	Schmelzelektrolyse von Tonerde (Al ₂ O ₃), gelöst in Kryolith	wichtigstes Leichtmetall; meist als Legierung verwendet
Titan Ti	silberweiß, zäh, schmiedbar, leicht, korrosionsbeständig gegen Luft, Seewasser, Bleichlaugen, Salpetersäure und Königswasser (!). Smp. ~1660 °C, Sdp. 3287 °C, $\rho = 4,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Reduktion von TiCl ₄ (flüssig; Sdp. 136 °C) mit Magnesium unter Helium- oder Argon-Schutzgas (teuer)!	Flugzeugbau (Kompressoren für Strahltriebwerke), Raketentechnik. Legierungen mit Chrom, Aluminium, Mangan, Eisen u.a.
Zirkonium Zr	silberweiß, hart, spröde. Smp. 1852 °C, Sdp. 4377 °C, gegen verdünnte Säuren ziemlich beständig	Reduktion von ZrCl ₄ mit Magnesium unter Argon	Elektronik Reaktortechnik
Vanadium V	blaugrau; wenn völlig rein, weich und hämmerbar. Smp. 1887 °C, Sdp. 3377 °C; gegen verdünnte Säuren ziemlich beständig	Reduktion von V ₂ O ₅ mit Aluminium	als Ferrovandium (Legierung mit Fe) in der Stahltechnik von großer Bedeutung (Desoxidationsbestandteil: Vanadiumstahl)

Metallurgie wichtiger Werkstoffe II

<i>Metall</i>	<i>Eigenschaften</i>	<i>Herstellung</i>	<i>Verwendung (Beispiele)</i>
Tantal Ta	blautichiger Glanz, hervorragend duktil; große Härte und Zähigkeit sowie gute Korrosionsbeständigkeit. Smp. 2996 °C, Sdp. ~5400 °C	Schmelzelektrolyse von K_2TaF_7 , einem Kalium/Tantal-Doppelfluorid	Spinddüsen; Elektronik; Reaktortechnik. Material für chemische Geräte und chirurgische Instrumente
Chrom Cr	silberglänzend, zäh, spröde, hart; gegen sehr viele Chemikalien beständig (nicht gegen konz. H_2SO_4 und konz. HCl_{aq}); Passivität! Smp. 1867 °C, Sdp. 2672 °C	Reduktion von Cr_2O_3 mit Aluminium.	Legierungsmetall (korrosionsbeständige Stähle), Überzugsmetall
Molybdän Mo	bleigrau, hart, spröde. Smp. 2617 °C, Sdp. 4612 °C. Gegen oxidierende Säuren (HNO_3) nicht beständig	Reduktion von MoO_3 mit Wasserstoff oder mit Aluminium	Elektronik, Raketentechnik. Legierungsbestandteil (Molybdänstahl)
Wolfram W	hartes, sehr hochschmelzendes Metall. Smp. 3407 °C, Sdp. 5657 °C	Reduktion von WO_3 mit Wasserstoff	Glühdrähte in Glühbirnen; Legierungsbestandteil (Stähle)
Mangan Mn	silbergrau, hart, spröde; gegenüber Säuren nicht beständig. Smp. 1244 °C, Sdp. 1962 °C	Reduktion von Mn_3O_4 mit Aluminium	Eisen/Mangan-Legierungen (Ferromangan, Spiegeleisen), als Desoxidationsmittel verwendet; Herstellung von Manganhartstahl (Panzerplatten)
Eisen Fe	silberweiß, verhältnismäßig weich. Smp. 1535 °C, Sdp. 2750 °C. Nur an trockener Luft und in luft- (bzw. O_2 -) und CO_2 -freiem Wasser oder in Laugen beständig	Reduktion von verschiedenen Oxiden mit Kohlenstoffmonoxid (Hochofen)	Wichtigstes Werkmetall. Stähle, Gußeisen, Eisen/Nickel-Legierungen

Metallurgie wichtiger Werkstoffe III

<i>Metall</i>	<i>Eigenschaften</i>	<i>Herstellung</i>	<i>Verwendung (Beispiele)</i>
Kobalt Co	stahlgrau, glänzend wie Fe, magnetisch. Gegen Luft und verdünnte Säuren ziemlich beständig. Smp. 1495 °C, Sdp. 2870 °C	Reduktion der Oxide mit Kohle	Überzugsmaterial; für permanente Magnete; Legierungsbestandteil (Schnelldrehstahl)
Nickel Ni	silberweiß, schmiedbar, zäh. Smp. 1453 °C, Sdp. 2732 °C. Gegen nichtoxidierende Säuren und alkalische Lösungen sehr beständig (Passivität)	Reduktion des Oxids mit Kohle; Reinnickel über den Ni(CO) ₄ -Komplex (Nickelcarbonyl)	Überzugsmetall; Legierungsbestandteil für korrosionsbeständige Stähle (18/8-Chromnickelstahl mit 18% Chrom und 8% Nickel). Nickel/Eisen- und Nickel/Kobalt-Legierungen (für Heizdrähte)
Iridium Ir	silberweiß, spröde, sehr hart. Smp. 2410 °C, Sdp. 4130 °C. Sehr edel, wird auch – im Gegensatz zu Pt! – von Königswasser nicht angegriffen	kommt gediegen vor (Ural)	Spitzen von Füllfedern, Laboratoriumsgeräte
Platin Pt	grauweiß, dehnbar; sehr edles, reaktionsträges Metall. Wird von Chlor und Königswasser angegriffen und legiert sich leicht mit anderen Metallen. Smp. 1772 °C, Sdp. 3830 °C	kommt gediegen vor	Laboratoriumsgeräte, Katalysatoren, Schmuck
Kupfer Cu	hellrot, weich, zäh, sehr dehnbar. Smp. 1082 °C, Sdp. 2567 °C. An CO ₂ -haltiger Luft überzieht es sich mit einer grünen Schicht von basischem Carbonat («Grünspan», «Patina»)	aus Chalkopyrit (CuFeS ₂), der in Konvertern oxidiert wird; vereinfacht: $2 \text{CuFeS}_2 + 5 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Cu} + 2 \text{FeO} + 4 \text{SO}_2$; Elektrolyse von CuSO ₄ -Lösung. Elektrolytische Raffination	Elektrotechnik (nach Silber mit bester Leitfähigkeit); zur Herstellung von Messing (mit Zink legiert) und Bronze (mit Zinn legiert)

Metallurgie wichtiger Werkstoffe IV

<i>Metall</i>	<i>Eigenschaften</i>	<i>Herstellung</i>	<i>Verwendung (Beispiele)</i>
Silber Ag	silberweiß, weich; bester Leiter für Wärme und Elektrizität. Smp. 962 °C, Sdp. 2212 °C, läuft an H ₂ S-haltiger Luft an (→ Ag ₂ S)	aus Silbererzen durch Herauslösen mit Natriumcyanid (NaCN) und anschließende Reduktion mit Zink oder Aluminium	als Legierung mit Kupfer für Schmuck, Geräte, Münzen. Photographie
Gold Au	gelbrot, weich. Smp. 1064 °C, Sdp. 2807 °C. Wird durch Chlor und Königswasser angegriffen	kommt gediegen vor	als Legierung mit Silber oder Kupfer für Schmuck, Münzen. Zahnmedizin
Zink Zn	bläulichweiß, spröde (bei 100–150 °C weich und dehnbar). Smp. 420 °C, Sdp. 907 °C. An der Luft beständig (Schutz durch Oxid- und Carbonatschicht)	Reduktion von Zinkoxiden mit Kohle; Elektrolyse von Zinksulfat-Lösung	Überzugsmetall; Legierungsbestandteil (Messing-, Aluminium- und Magnesium-Legierungen)
Cadmium Cd	silberweiß, ziemlich weich. Smp. 321 °C, Sdp. 765 °C. An der Luft beständig	Reduktion des Oxids mit Kohle	Überzugsmetall
Quecksilber Hg	silberweiß; im festen Zustand ziemlich weich. Smp. –38,8 °C, Sdp. 357 °C. Dämpfe giftig	Oxidation von Zinnober (HgS): $\text{HgS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Hg} + \text{SO}_2$	Thermometerfüllungen, Amalgame, Batterien
Germanium Ge	grauweiß, im Diamantgitter kristallisierend, spröde. Smp. 937 °C, Sdp. 2830 °C. Gegen Luft und nichtoxidierende Säuren völlig beständig	Reduktion von Germanium (IV)-oxid (GeO ₂) mit Wasserstoff	Halbleiter für Elektrotechnik

3.2.4 Metallurgie ausgewählter Metalle

3.2.4.1 Roheisen

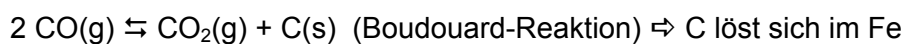
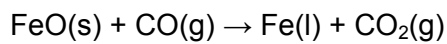
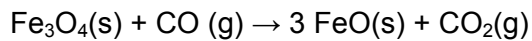
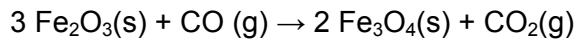
aus Eisenerzen: **Magnetit** Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)

Hämatit Fe_2O_3

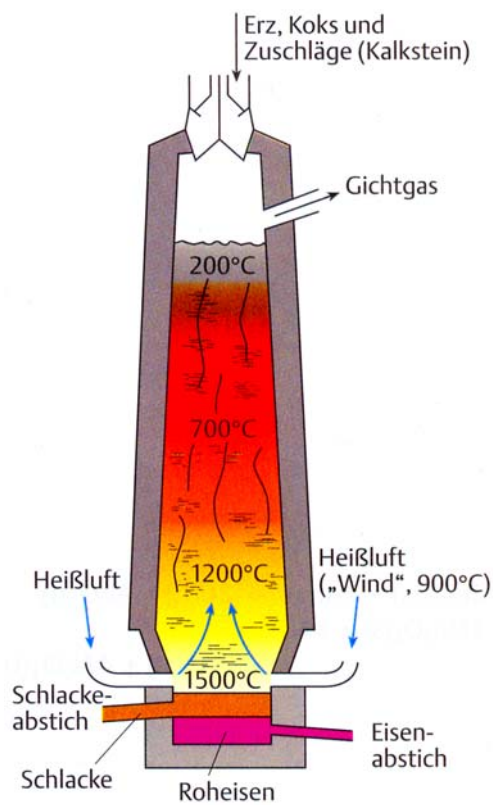
Limonit $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$;

Eisenspat FeCO_3

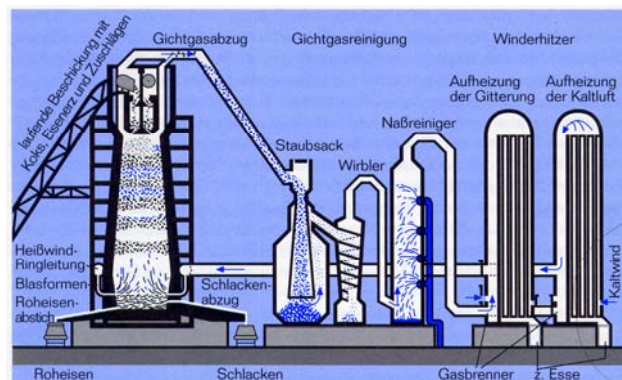
a) Hochofenprozess



Roheisen enthält ca. 4% C



Hochofen (Schema)



Hochofenanlage

b) **Direkt-Reduktions-Verfahren** mit aus Erdgas gewonnenem Synthesegas (H_2, CO), 600°C - 1000°C

3.2.4.2 Stahlgewinnung (Raffination)

Roheisen: 3-7% Fremdstoffe (C, Si, Mn, P, S)

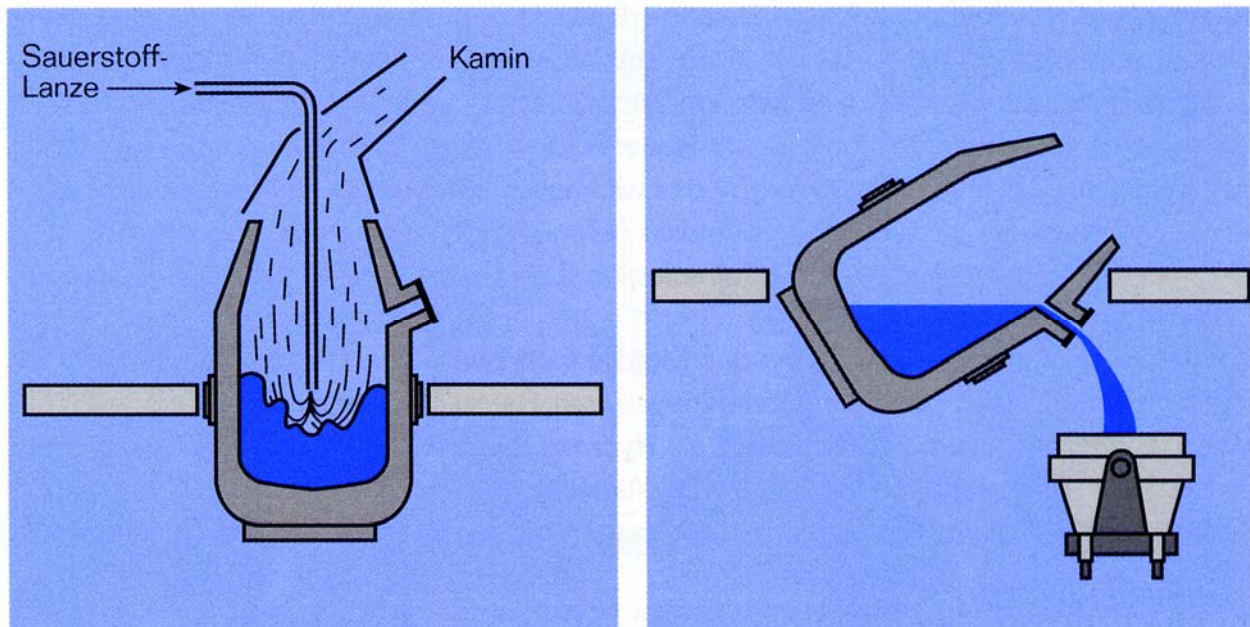
⇒ spröde, nicht schmiedbar und walzbar; Verwendung als Gusseisen

Verformbarkeit ist gegeben, wenn $C < 1,7\%$ und (fast) keine Begleitstoffe vorhanden sind

Beseitigung der Verunreinigungen durch Oxidation (⇒ CO , CO_2 , SO_2 , entweichen als Gase; Si und P werden verschlackt mit CaO (aus Kalkstein $CaCO_3$))

z.B. $CaO(s) + SiO_2(s) \rightarrow CaSiO_3(l)$ (Schlacke)

Sauerstoff-Blasverfahren („Windfrischen“)



Schema des Windfrischens

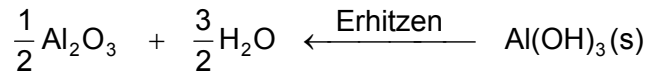
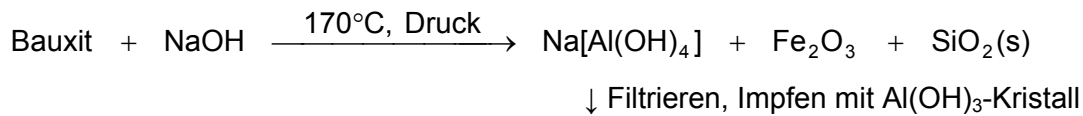
Elektrostahlverfahren (2 Graphitelektroden, sehr hohe Temperaturen $\approx 3000^\circ C$)

- 80% nicht- legierte Stähle
- Eigenschaften durch C-Gehalt bestimmt:
- $< 0,25\%$ für Bleche, Drähte
- $0,25 - 0,7\%$ Baustähle, Eisenbahnschienen
- $0,7 - 1,5\%$ Federn
- Härte nimmt mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt zu
- legierte Stähle für Werkzeug, Achslager ...
- rostfreier V2A-Stahl (18% Cr, 8% Ni)

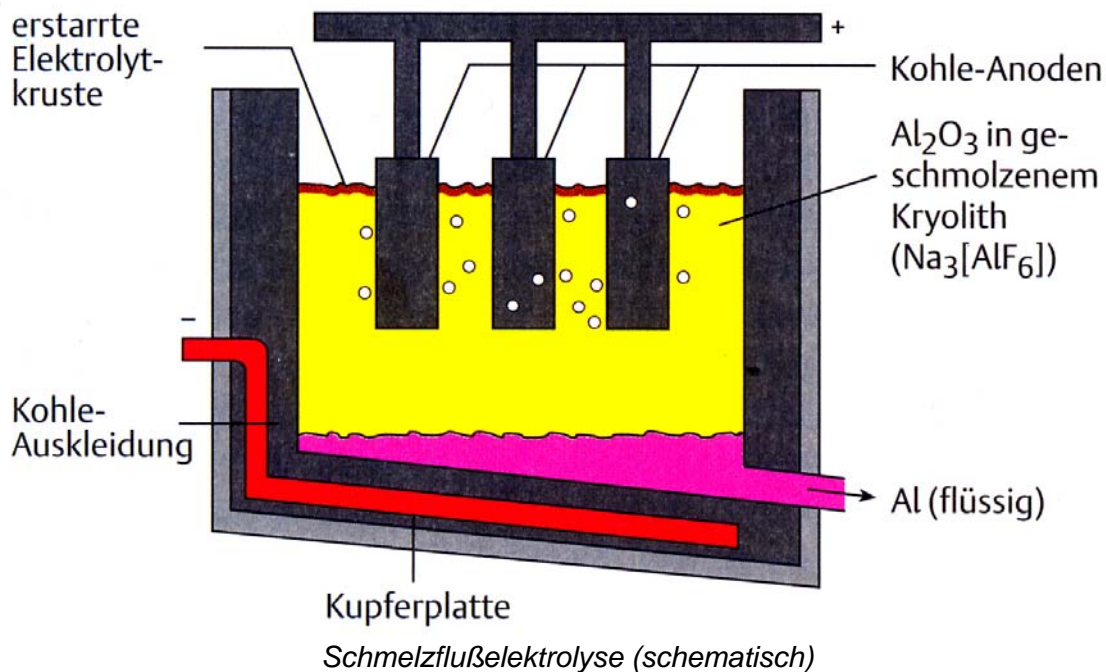
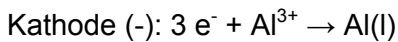
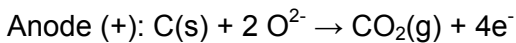
3.2.4.3 Al-Gewinnung

Rohstoff: **Bauxit** (55-65% Al_2O_3 + andere Oxide Fe_2O_3 , SiO_2 , ...)

1. Aufbereitung mit NaOH



2. Herstellung von Al aus Al_2O_3 durch **Schmelzelektrolyse** (Hall-Héroult-Verfahren)



Verwendung:

- aufgrund der geringen Dichte als Konstruktionswerkstoff
- Elektrotechnik, Elektronik (\Rightarrow schlechte Wärmeleitfähigkeit)
- Verpackung
- Optik, Lichttechnik (\Rightarrow Reflektionseigenschaften)
- Thermit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)



zum Schweißen von Scheinen im Gleisbau

Versuch: Thernitverfahren

Das Thernitgemisch wird in einem Ofen gezündet. Durch die frei werdende Reaktionswärme schmilzt ein im Boden des Ofens angebrachtes Blech, wodurch das Austreten des geschmolzenen Eisens zu erkennen ist.

3.2.5 Alkali-, Erdalkali-, und Erdmetalle

3.2.6 Metalle der 4. Hauptgruppe

- **Zinn (Sn):** Anwendung: Weißblech (30%), Bronze (Sn+Cu), Lote (30%), Chemikalien, Pigmente (30%)
- **Blei (Pb):** Anwendung: Bleiakku, Abschirmung von Röntgenstrahlen; toxisch
- **Ge, Si:** Halbmetalle; Anwendung: Halbleiterelektronik

3.2.7 Übergangsmetalle

Elemente der Nebengruppen des PSE

Gruppe	Hauptgruppen-Elemente		Nebengruppen-Elemente (d-Elemente)										Hauptgruppen-Elemente					Edelgase	
	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B		IB	II B	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	H 1.0079																		2 He 4.0026
2	Li 6.941	Be 9.0122												5 B 10.81	6 C 12.01115	7 N 14.0067	8 O 15.9994	9 F 18.9984	10 Ne 20.179
3	Na 22.9898	Mg 24.305												13 Al 26.9815	14 Si 28.086	15 P 30.9738	16 S 32.06	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
4	K 39.09	Ca 40.08	Sc 44.956	Ti 47.88	V 50.941	Cr 51.996	Mn 54.938	Fe 55.847	Co 58.9332	Ni 58.71	Cu 63.546	Zn 65.37		21 Ga 69.723	22 Ge 72.64	23 As 74.9216	24 Se 78.96	25 Br 79.904	26 Kr 83.80
5	Rb 85.468	Sr 87.62	Y 88.906	Zr 91.224	Nb 92.9064	Mo 95.94	Tc 98.906	Ru 101.07	Rh 102.905	Pd 106.4	Ag 107.868	Cd 112.40		49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.904	54 Xe 131.30
6	Cs 132.905	Ba 137.33	La 138.905	Hf 178.49	Ta 180.947	W 183.85	Re 186.2	Os 190.2	Ir 192.22	Pt 195.08	Au 196.967	Hg 200.59		81 Tl 204.37	82 Pb 207.2	83 Bi 208.980	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
7	Fr (223)	Ra (226.025)	Ac (147)	Rf (261.109)	Db (262.114)	Sg (263.114)	Bh (264.109)	Hs (277)	Mt (288)	Ds (285)	Uuu (289)	Uub (293)		113 Uuq (288)	114 (289)	115 (288)	116 (289)	117 (289)	118 (289)

f-Elemente (Seltene Erden)													
58 Ce 140.12	59 Pr 140.907	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.925	66 Dy 162.50	67 Ho 164.930	68 Er 167.26	69 Tm 168.934	70 Yb 173.04	71 Lu 174.967
90 Th 232.038	91 Pa 231.036	92 U 238.029	93 Np 237.05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)

Die jeweils aktuellen Namen sowie weitere Daten zu den Elementen findet man unter www.webolements.com

Metalle
 Metalloide
 Nichtmetalle

ältere Schreibweise: III B-VIII B, I-II B

neue Schreibweise: 3-12

Ordnungszahlen: 21-30, 39-48, 57-80, 89-103

wobei 58-71 Lanthanide

90-103 Actinide

besitzen besetzte f-Orbitale

Elektronenkonfiguration:

4. Periode: $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 + 4s$ und $3d$ - Elektronen

5. Periode: $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 3d^{10} 4s^2 p^6 + 5s$ und $4d$ Elektronen

Sc $3d^1 4s^2$	Y $4d^1 5s^2$	La $5d^1 6s^2$
Ti $3d^2 4s^2$	Zr $4d^2 5s^2$	Hf $5d^2 6s^2$
V $3d^3 4s^2$	Nb $4d^4 5s^1$	Ta $5d^3 6s^2$
Cr $3d^5 4s^1$	Mo $4d^5 5s^1$	W $5d^4 6s^2$
Mn $3d^5 4s^2$	Tc $4d^6 5s^1$	Re $5d^5 6s^2$
Fe $3d^6 4s^2$	Ru $4d^7 5s^1$	Os $5d^6 6s^2$
Co $3d^7 4s^2$	Rh $4d^8 5s^1$	Ir $5d^7 6s^2$
Ni $3d^8 4s^2$	Pd $4d^{10}$	Pt $5d^9 6s^1$
Cu $3d^{10} 4s^1$	Ag $4d^{10} 5s^1$	Au $5d^{10} 6s^1$
Zn $3d^{10} 4s^2$	Cd $4d^{10} 5s^2$	Hg $5d^{10} 6s^2$



Scandium



Gold

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
+III	(+II)	+II	+II	+II	+II	+II	+II	+I	+II
	+III	+III	(+III)	(+III)	+III	+III	(+III)	+II	
	+IV	+IV	(+IV)	(+IV)	(+IV)	(+IV)	(+IV)	(+III)	
		+V	(+V)	(+VI)	(+VI)				
			+VI	+VII					
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
+III	+IV	(+III)	+III	+IV	+II	+I	+III	+I	+II
		+V	+IV	(+VI)	+III	+IV	(+III)	(+II)	
			+V	+VII	+IV	(+VI)	+IV	(+III)	
			+VI		(+V)				
					+VI				
					(+VII)				
					(+VIII)				
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
+III	+IV	(+IV)	(+II)	(+III)	(+II)	(+I)	+II	+I	+I
		+V	(+III)	+IV	(+III)	+III	(+III)	+III	+II
			+IV	(+V)	+IV	+IV	+IV	+V	
			+V	+VI	+VI	(+VI)			
					+VII				
			+VI	+VII	+VIII				



Chrom



Mangan

Schrittweise Besetzung der d- und f-Orbitale, deren Hauptquantenzahl eine Einheit geringer ist als die der äußersten Schale des betreffenden Atoms.

⇒ große Vielfalt bei Verbindungsbildung mit unterschiedlichen Oxidationszahlen

Eigenschaften:

- einige sind schlechte Reduktionsmittel:
Hg
Münzmetalle Cu, Ag, Au
Platinmetalle Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt
Edelmetalle = Platinmetalle + Ag, Au
- allgemein hohe Schmelzpunkte, hohe Siedepunkte, hohe Verdampfungswärme
- hohe Dichten
- einige Metalle, z.B. Cr, zeigen Passivierung, d.h. dünne und fest haftende Oxidschicht auf der Oberfläche schützt das Metall. Dazu braucht das Normalpotential nicht unbedingt groß zu sein.
- wichtige Werkstoffe und Katalysatoren (Pt, Rh, Fe, Pd, Ru)

Wichtige Anwendungen:

TiO₂: Weißpigment in Kunststoffen und Farben, Lebensmitteln (E171)

Metall: Korrosionsbeständige Überzüge, Legierungsbestandteil für Stahl

Cr: Verchromung (korrosions- und anlaufbeständig), Legierungen

Mn: Metallindustrie (Entschwefelung, Legierungen)

KMnO₄: starkes Oxidationsmittel (Chemie)

Fe: siehe Tabelle

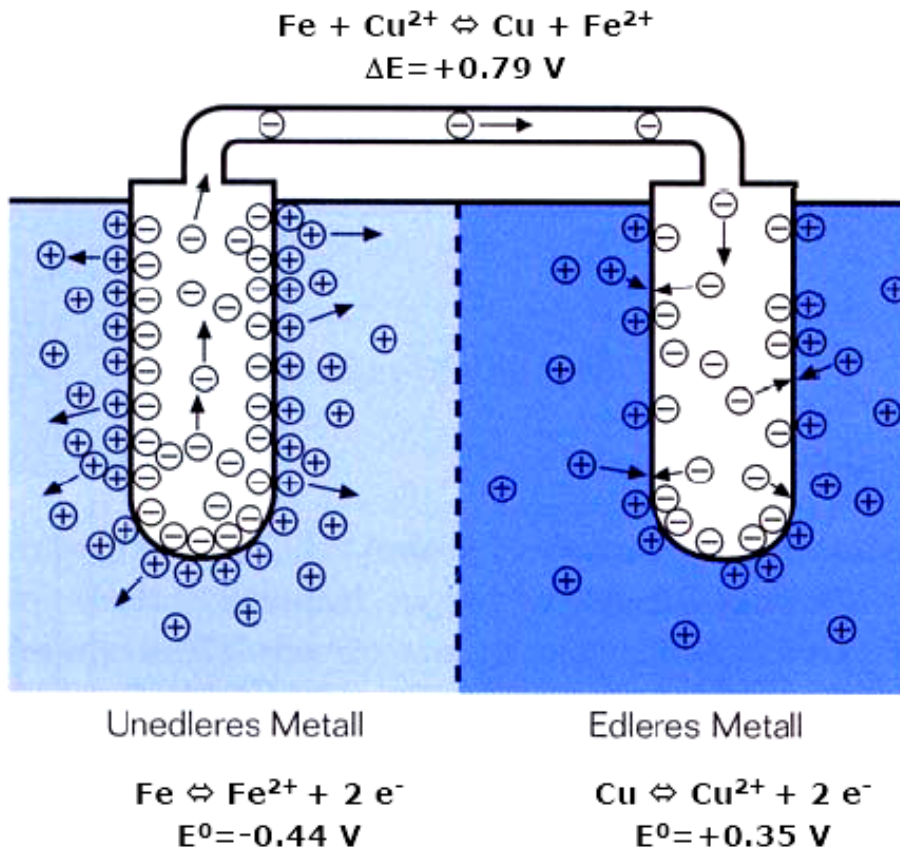
Ni: Legierungen, Katalysator

Cu: Münzen, Kabel, Haushaltsgegenstände, Rohre, Dächer, ...

Zn: 11 Mio t/a (global) Korrosionsschutz (Verzinken von Eisen), Legierungen

3.3 Korrosion und Korrosionsschutz

- Zerstörung von Werkstoffen (Metallen) durch chemische Reaktion
- Oxidation des Metalls zu Metallionen, die weiter reagieren können
- Fest-Flüssiggrenzfläche eines Halbelements
 ⇒ Ausbildung einer Doppelschicht aus Ionen und Elektronen

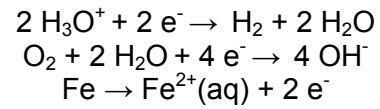
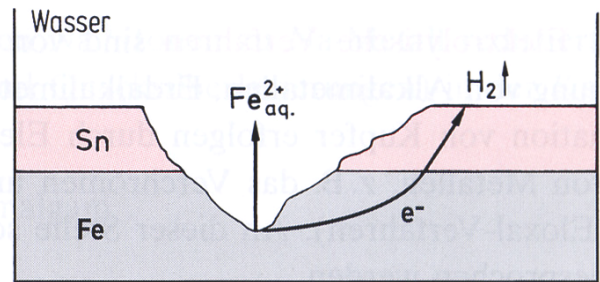
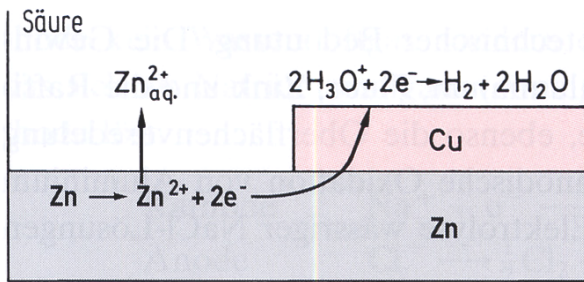


Zustandekommen der Potentialdifferenz zwischen zwei Metallen infolge verschiedenen „Elektronendrucks“

Lokalelement: Kurzgeschlossene galvanische Zelle; Berührung von zwei verschieden edlen (oxidierbaren, $\Delta E^0 \neq 0$) Metallen in einer Elektrolytlösung

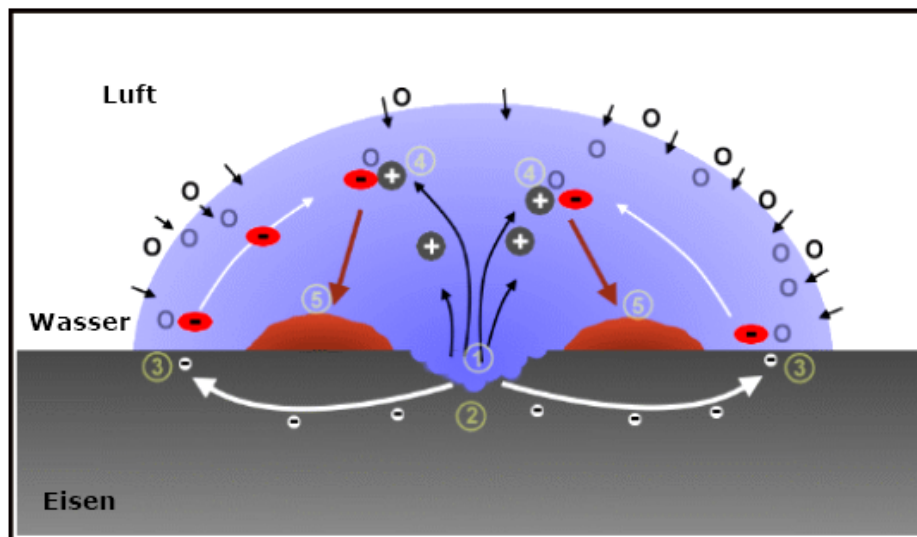
⇒ Oxidation des Metalls mit kleinerem Redoxpotential (unedler), d.h. das Metall löst sich allmählich auf (Kontaktkorrosion, Bimetallkorrosion)

OH^- -Ionen + Metallionen ⇒ schwer lösliche Hydroxide, wasserhaltige Oxide (meist porös ⇒ keine Schutzschicht)



Lokalelement

Korrosionseffekt wird durch Salzionen, z.B. Cl⁻ (Meerwasser, Salz im Streugut für Straßen) verstärkt (ΔE wird vergrößert, E^0 des unedleren Metalls wird kleiner gemäß Nernst'scher Gleichung)

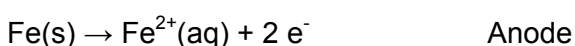


Korrosion durch Konzentrationsgradienten von Sauerstoff (Belüftungselement)

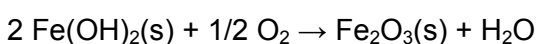
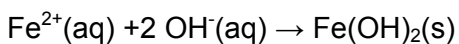
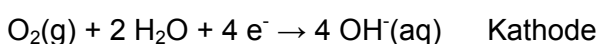
Beispiele:

- Messingschraube in Al
- verchromtes Eisen mit verletzter Cr-Schicht
- unterschiedlich dicke Oxidschichten an Metallen
- unterschiedliche Kristalline Strukturen

Rosten von Eisen:



negative Aufladung des Fe



Gegen Luft und Feuchtigkeit exponierte Bereiche: Kathode

Rostfraß an Anode

z. B.: Rosten beschädigten lackierten Eisens

Kathode = Beschädigungsstelle

Anode = unter Lackschicht möglich \Rightarrow Abblättern

Vagabundierende Ströme:

Induzierte Ströme in Metallen (Rohre, Tankanlagen, in der Nähe elektromagnetischer Felder z.B. Hochspannungsleitungen)

Korrosionsschutz

- Überzüge (Farbanstriche, Kunststoffe, Emaillierung, Verzinken, Verchromen)
- Opferelektroden (Schutzelektroden):
mit dem zu schützenden Metall „verbundene“ Elektrode mit sehr negativem Standardpotential (E^0) (meist Mg, Zn)
 \Rightarrow Elektrolysezelle \Rightarrow Opferelektrode (Anode) wird oxidiert
- Eigenschutz (z. B. Mg, Al, Cr) durch fest haftende Oxidschicht auf der Oberfläche (Passivierung)

Versuch: Lokalelement

Ein Stück Zn wird in Essigsäure gelegt und es erfolgt keine Reaktion. Berührt man hingegen das Zn mit einem Pt-Draht, so beobachtet man das Aufsteigen kleiner Bläschen an der Berührungsstelle und das Zn geht langsam in Lösung.