

# Anorganische Chemie

Ein praxisbezogenes Lehrbuch

von  
Volker Wiskamp

2., vollst. bearb. Aufl.

Anorganische Chemie – Wiskamp

schnell und portofrei erhältlich bei [beck-shop.de](http://beck-shop.de) DIE FACHBUCHHANDLUNG

Harri Deutsch 2010

Verlag C.H. Beck im Internet:

[www.beck.de](http://www.beck.de)

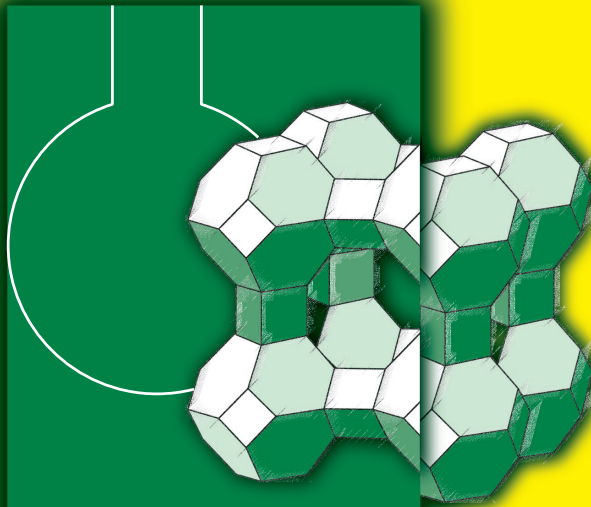
ISBN 978 3 8171 1870 0

Wiskamp

# Anorganische Chemie

Ein praxisbezogenes Lehrbuch

Mit CD-ROM



Verlag Harri Deutsch

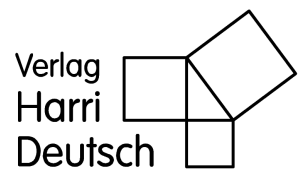
# **Anorganische Chemie**



V. Wiskamp

# Anorganische Chemie

Ein praxisbezogenes Lehrbuch



## **Der Autor**

Prof. Dr. Volker Wiskamp lehrt an der Hochschule Darmstadt Anorganische, Analytische, Organische und Polymerchemie. Sein wissenschaftliches Hauptarbeitsgebiet ist die Didaktik und Methodik der Chemie mit den Schwerpunkten umweltfreundliches Experimentieren, Evaluation der Lehre und Verbesserung der Beziehungen zwischen Schule, Hochschule und Industrie.

## **Die Webseite zum Buch**

<http://www.harri-deutsch.de/1870.html>

## **Der Verlag**

Wissenschaftlicher Verlag Harri Deutsch GmbH  
Gräfstraße 47  
60486 Frankfurt am Main  
verlag@harri-deutsch.de  
www.harri-deutsch.de

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

## **ISBN 978-3-8171-1870-0**

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt.

Alle Rechte, auch die der Übersetzung, des Nachdrucks und der Vervielfältigung des Buches – oder von Teilen daraus – sind vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form (Fotokopie, Mikrofilm oder ein anderes Verfahren), auch nicht für Zwecke der Unterrichtsgestaltung, reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet werden.

Zu widerhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Der Inhalt des Werkes wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autor und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

2., vollständig neu bearbeitete Auflage 2010

©Wissenschaftlicher Verlag Harri Deutsch GmbH, Frankfurt am Main, 2010

Druck: fgb – freiburger graphische betriebe <[www.fgb.de](http://www.fgb.de)>

Printed in Germany

# Vorwort

Der Inhalt des vorliegenden Buches ist weitgehend identisch mit dem der Vorlesung über Allgemeine und Anorganische Chemie, die im ersten Semester an der Hochschule Darmstadt für angehende Chemie-Ingenieure gehalten wird und sechs Semesterwochenstunden (jeweils 45 Minuten; 16 Wochen) umfasst.

Das Buch beginnt mit einer Einführung in das Chemische Rechnen und stellt dann den Atombau, das Periodensystem der Elemente, verschiedene chemische Bindungstypen und -theorien sowie Aspekte der Energetik bei chemischen Prozessen vor.

Im zweiten Teil wird die Chemie der wichtigsten Nichtmetalle elementweise behandelt. Dabei wird der Beschreibung großtechnischer Synthesen und Verfahren etwa die gleiche Bedeutung zugemessen wie dem Erarbeiten eines grundsätzlichen Verständnisses für chemische Reaktionsabläufe, Bindungsverhältnisse in und Strukturen von Verbindungen.

Die Chemie der Metalle wird im dritten Teil hingegen mehr unter übergeordneten Aspekten wie Metallsynthesen, Legierungsbildung, Komplexchemie etc. vermittelt.

Im vierten und fünften Teil wird die den Studierenden bis zu dem Zeitpunkt vermittelte Stoffkenntnis unter anderen Gesichtspunkten beleuchtet und vertieft. Einerseits werden die toxischen und ökotoxischen Wirkungen ausgewählter Stoffe und Möglichkeiten der Therapie, Prävention und Schadensbegrenzung bzw. -beseitigung aufgezeigt, andererseits wird die Wichtigkeit solider Stoffkenntnisse als Grundlage der Qualitativen und Quantitativen Analyse betont.

Jedem Kapitel ist eine englischsprachige Zusammenfassung vorangestellt, damit die Studierenden auch mit der internationalen Fachsprache vertraut werden.

Am Ende jedes Hauptkapitels schließen sich Übungsaufgaben an, deren Lösungswege im Anhang skizziert sind, so dass sich die Studierenden auf anstehende Prüfungen vorbereiten können.

Auf einer beiliegenden CD stehen die Zusammenfassungen der einzelnen Kapitel auch auf Deutsch, ein englischsprachiges Glossar mit 168 Stichworten, ein Vokabelverzeichnis (Deutsch/Englisch und Englisch/Deutsch), ein kommentiertes Literaturverzeichnis sowie mögliche Prüfungsfragen und zwei Musterklausuren. Darüber hinaus gibt es weiterführende Kapitel über Wasserchemie, Kernchemie, Anorganische Pigmente, Werkstoffe, Baustoffe, Fasern und Polymere sowie über Metallorganik, die für die Studierenden im Hauptstudium relevant sind.

Die Vorlesung zum Buch ist eine Experimentalvorlesung. Fast alle der insgesamt 69 Experimente wurden gefilmt oder fotografiert; die Filme wurden mit wissenschaftlichen Erklärungen vertont. Auf der CD können sich die Studierenden die Versuche noch einmal anschauen. Gerne können sie die Experimente im Einführungspraktikum anhand der ebenfalls auf der CD befindlichen Anleitungen auch selbst nachstellen.

Auf der CD befinden sich zusätzlich die Skripte zum Einführungspraktikum „Teil I: Allgemeine Chemie“ und „Teil II: Qualitative Anorganische Analyse – das Wesentliche

in Kürze“, in denen die Studierenden das in der Vorlesung Gehörte von der praktischen Seite her vertiefen.

Das vorliegende Buch kann selbstverständlich auch von Chemie-Studierenden an anderen Hochschulen und von sonstigen Chemie-Interessierten als Lektüre und Repetitorium verwendet werden.

Darmstadt, im März 2010

Volker Wiskamp



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>ALLGEMEINE CHEMIE</b>	<b>1</b>
<b>1.1</b>	<b>Chemisches Rechnen</b>	<b>1</b>
1.1.1	Das Massenwirkungsgesetz	2
1.1.1.1	Ein Gedankenexperiment	2
1.1.1.2	Ableitung des Massenwirkungsgesetzes	2
1.1.1.3	Gleichgewichtsverschiebungen	3
1.1.2	Grundbegriffe zum chemischen Rechnen	4
1.1.3	Reaktionsgleichungen	8
1.1.4	Umsatzberechnungen	10
1.1.5	Herstellen von und Rechnen mit Lösungen	11
1.1.6	Gase und Gasmischungen	13
1.1.7	Verteilungsgleichgewichte	14
1.1.8	Übungen (Chemisches Rechnen)	15
<b>1.2</b>	<b>Atomaufbau</b>	<b>17</b>
1.2.1	Übungen (Atomaufbau)	21
<b>1.3</b>	<b>Periodensystem der Elemente</b>	<b>22</b>
1.3.1	Aufbau des Periodensystems	22
1.3.2	Elektronenkonfiguration und Eigenschaften der Atome	24
1.3.3	Übungen (Periodensystem)	26
<b>1.4</b>	<b>Chemische Bindung</b>	<b>27</b>
1.4.1	Ionenbindung	28
1.4.2	Kovalente Bindung	29
1.4.3	Metallische Bindung	30
1.4.4	Molekülorbitaltheorie	30
1.4.5	Hybridisierungen	33
1.4.6	Übungen (Chemische Bindung)	35
<b>1.5</b>	<b>Energetik</b>	<b>36</b>
1.5.1	Übungen (Energetik)	40
<b>2</b>	<b>CHEMIE DER NICHTMETALLE</b>	<b>41</b>
<b>2.1</b>	<b>Wasserstoff</b>	<b>41</b>
2.1.1	Technische Synthesen von Wasserstoff	42
2.1.2	Sonstige Synthesen von Wasserstoff	43
2.1.3	Typen von Wasserstoffverbindungen	44

2.1.4	Verwendung von Wasserstoff .....	46
2.1.5	Übungen (Wasserstoff).....	47
<b>2.2</b>	<b>Sauerstoff.....</b>	<b>48</b>
2.2.1	Gewinnung von Sauerstoff .....	48
2.2.2	Atmung .....	49
2.2.3	Weitere Methoden zur Gewinnung von Sauerstoff.....	50
2.2.4	Reaktionen von Sauerstoff .....	50
2.2.5	Wasserstoffperoxid.....	53
2.2.5.1	Synthesen von Wasserstoffperoxid .....	53
2.2.5.2	Nachweis von Wasserstoffperoxid.....	54
2.2.5.3	Reaktionen von Wasserstoffperoxid.....	54
2.2.6	Ozon .....	55
2.2.7	Wasser .....	56
2.2.7.1	Wasserstoffbrückenbindung.....	56
2.2.7.2	Dissoziation des Wassers .....	57
2.2.7.3	Wasser als Lösungsmittel .....	58
2.2.8	Übungen (Sauerstoff) .....	60
<b>2.3</b>	<b>Halogene .....</b>	<b>61</b>
2.3.1	Fluor .....	62
2.3.1.1	Vorkommen und Herstellung von Fluor.....	62
2.3.1.2	Reaktionen von Fluor .....	63
2.3.2	Chlor.....	64
2.3.2.1	Gewinnung von Natriumchlorid.....	64
2.3.2.2	Technische Gewinnung von Chlor .....	64
2.3.2.3	Chemische Methoden zur Chlor-Erzeugung .....	67
2.3.2.4	Reaktionen von Chlor.....	67
2.3.3	Brom.....	69
2.3.4	Iod.....	70
2.3.4.1	Gewinnung von Iod .....	70
2.3.4.2	Eigenschaften von Iod .....	70
2.3.5	Halogenwasserstoffe.....	73
2.3.5.1	Herstellung der Halogenwasserstoffe .....	73
2.3.5.2	Reaktionen der Halogenwasserstoffe .....	74
2.3.6	Halogenide.....	75
2.3.6.1	Synthesen von Halogeniden .....	75
2.3.6.2	Strukturen der Halogenide.....	76
2.3.7	Interhalogene .....	78
2.3.8	Halogensauerstoffsäuren und ihre Salze.....	79
2.3.8.1	Eigenschaften und Strukturen.....	79
2.3.8.2	Synthesen.....	81
2.3.9	Übungen (Halogene).....	81
<b>2.4</b>	<b>Schwefel.....</b>	<b>83</b>
2.4.1	Vorkommen und Gewinnung von Schwefel .....	84
2.4.2	Schwefelmodifikationen.....	84

2.4.3	Reaktionen des Schwefels .....	85
2.4.4	Schwefelwasserstoff .....	86
2.4.5	Schwefeldioxid .....	88
2.4.6	Schwefelsäure .....	89
2.4.7	Gips .....	93
2.4.8	Peroxo(di)schwefelsäure .....	93
2.4.9	Thiosulfat .....	94
2.4.10	Schwefelhalogenide und -oxohalogenide .....	95
2.4.11	Übungen (Schwefel) .....	96
<b>2.5</b>	<b>Stickstoff .....</b>	<b>97</b>
2.5.1	Vorkommen und Eigenschaften von Stickstoff .....	98
2.5.2	Ammoniak .....	99
2.5.3	Hydrazin, Hydroxylamin und Stickstoffwasserstoffsäure .....	103
2.5.4	Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen .....	104
2.5.5	Stickstoff-Halogen-Verbindungen .....	108
2.5.6	Übungen (Stickstoff) .....	109
<b>2.6</b>	<b>Phosphor .....</b>	<b>110</b>
2.6.1	Phosphorgewinnung und -modifikationen .....	111
2.6.2	Phosphorsäure .....	112
2.6.3	Phosphat-Dünger .....	113
2.6.4	Oligo- und Polyphosphorsäuren und ihre Salze .....	114
2.6.5	Phosphorhalogenide .....	115
2.6.6	Übungen (Phosphor) .....	117
<b>2.7</b>	<b>Kohlenstoff .....</b>	<b>118</b>
2.7.1	Sonderstellung des Kohlenstoffs im Periodensystem der Elemente .....	119
2.7.2	Diamant und Graphit .....	120
2.7.2.1	Diamant .....	120
2.7.2.2	Graphit .....	120
2.7.2.3	Vergleich von Diamant und Graphit und deren Umwandelbarkeit .....	122
2.7.3	Kohle, Aktivkohle, Ruß und Pyrokohlenstoff .....	123
2.7.4	Die Kohlenstoffoxide CO und CO <sub>2</sub> .....	125
2.7.4.1	Kohlenstoffmonoxid .....	125
2.7.4.2	Kohlenstoffdioxid .....	127
2.7.4.3	Kalk .....	127
2.7.4.3.1	Kalkbrennen, Kalklöschen, Kalkmilch .....	127
2.7.4.3.2	Wasserhärte .....	128
2.7.4.4	Soda .....	129
2.7.5	Cyanid, Cyanat und Thiocyanat .....	130
2.7.6	Carbide .....	132
2.7.7	Übungen (Kohlenstoff) .....	132
<b>2.8</b>	<b>Silicium .....</b>	<b>134</b>
2.8.1	Quarz und Kieselsäure .....	135
2.8.2	Gläser .....	136

2.8.3	Zeolith A.....	137
2.8.4	Asbest.....	139
2.8.5	Silicone.....	140
2.8.6	Übungen (Silicium).....	140
<b>2.9</b>	<b>Bor.....</b>	<b>141</b>
2.9.1	Borax und Borsäure.....	142
2.9.2	Diboran.....	144
2.9.3	Bornitrid.....	145
2.9.4	Übungen (Bor).....	146
<b>3</b>	<b>CHEMIE DER METALLE.....</b>	<b>147</b>
<b>3.1</b>	<b>Eigenschaften der Metalle.....</b>	<b>147</b>
3.1.1	Wichtige Eigenschaften der Metalle.....	147
3.1.2	Elektronengasmodell.....	148
3.1.3	Bändermodell.....	150
3.1.4	Halbleiter.....	151
3.1.5	Übungen (Eigenschaften der Metalle).....	153
<b>3.2</b>	<b>Legierungen.....</b>	<b>153</b>
3.2.1	Homogene Legierungen.....	154
3.2.2	Heterogene Legierungen.....	155
3.2.3	Intermetallische Phasen.....	155
3.2.4	Anwendungen von Legierungen.....	158
3.2.5	Übungen (Legierungen).....	160
<b>3.3</b>	<b>Elektrochemie.....</b>	<b>160</b>
3.3.1	Elektrochemische Spannungsreihe.....	161
3.3.2	Nernstsche Gleichung.....	167
3.3.3	Batterien.....	168
3.3.4	Korrosion.....	170
3.3.5	Korrosionsschutz.....	171
3.3.5.1	Passiver Korrosionsschutz.....	171
3.3.5.2	Aktiver Korrosionsschutz.....	173
3.3.6	Übungen (Elektrochemie).....	174
<b>3.4</b>	<b>Rohstoffe für die Metallgewinnung.....</b>	<b>175</b>
3.4.1	Vorkommen der Metalle.....	175
3.4.2	Anreicherungsverfahren.....	176
3.4.2.1	Physikalische Trennmethoden.....	176
3.4.2.1.1	Dichtesortierung.....	176
3.4.2.1.2	Magnetische Erzscheidung.....	176
3.4.2.1.3	Elektrostatische Erzscheidung.....	177
3.4.2.1.4	Seigern.....	177
3.4.2.1.5	Flotation.....	178

3.4.2.1.6	Amalgamieren .....	179
3.4.2.1.7	Wasser-Behandlung von Salzsolen .....	179
3.4.2.2	Chemische Trennverfahren.....	179
3.4.2.2.1	Hydroxidlaugung von Aluminium .....	179
3.4.2.2.2	Gewinnung von Magnesiumchlorid aus Meerwasser.....	180
3.4.2.2.3	Säurebehandlung von Kupferkies.....	180
3.4.2.2.4	Cyanidlaugung von Gold und Silber .....	180
3.4.3	Übungen (Rohstoffe für die Metallgewinnung) .....	181
<b>3.5</b>	<b>Metallgewinnung .....</b>	<b>181</b>
3.5.1	Carbothermische Reduktionen .....	182
3.5.1.1	Hochofenprozess zur Eisengewinnung .....	182
3.5.1.2	Siliciumgewinnung nach dem Elektrolichtbogenverfahren .....	184
3.5.1.3	Bleigewinnung .....	184
3.5.2	Reduktionen von Metalloxiden mit Wasserstoff .....	186
3.5.3	Reduktion von Metallverbindungen mit unedlen Metallen .....	186
3.5.3.1	Metallothermische Verfahren .....	186
3.5.3.2	Zementation von Kupfer .....	187
3.5.4	Metallgewinnung durch Elektrolyse von Metallverbindungen .....	187
3.5.4.1	Gewinnungselektrolyse von Kupfer .....	187
3.5.4.2	Schmelzflusselektrolysen .....	188
3.5.5	Übungen (Metallgewinnung).....	189
<b>3.6</b>	<b>Reinigung von Metallen .....</b>	<b>190</b>
3.6.1	Raffination von Roheisen .....	190
3.6.2	Herstellung von hoch reinem Silicium .....	191
3.6.3	Gewinnung von reinem Blei.....	193
3.6.4	Reinigung von Titan durch chemischen Transport.....	193
3.6.5	Reinigung von Nickel über das Metallcarbonyl.....	194
3.6.6	Elektrolytische Raffination von Kupfer .....	194
3.6.7	Übungen (Reinigung von Metallen).....	195
<b>3.7</b>	<b>Komplexe.....</b>	<b>196</b>
3.7.1	Koordinationspolyeder .....	197
3.7.2	Chelatkomplexe.....	197
3.7.3	Isomerie bei Komplexen.....	201
3.7.4	18-Elektronen-Regel .....	203
3.7.5	Kristallfeldtheorie .....	203
3.7.6	Übungen (Komplexe).....	208
<b>4</b>	<b>TOXIKOLOGIE UND ÖKOTOXIKOLOGIE.....</b>	<b>212</b>
<b>4.1</b>	<b>Toxikologie .....</b>	<b>213</b>
4.1.1	Atemgifte .....	213
4.1.2	Methämoglobinbildner .....	214
4.1.3	Reizstoffe.....	215

4.1.4	Flusssäure und Schwefelwasserstoff .....	216
4.1.5	Schwermetalle .....	217
4.1.5.1	Giftige Wirkung von Schwermetallen und Chelatkomplex-Therapie ...	217
4.1.5.2	Blei .....	218
4.1.5.3	Quecksilber .....	219
4.1.5.4	Arsen .....	219
4.1.5.5	Cadmium .....	220
4.1.5.6	Thallium .....	220
<b>4.2</b>	<b>Ökotoxikologie .....</b>	<b>221</b>
4.2.1	Saurer Regen .....	221
4.2.2	Treibhauseffekt .....	222
4.2.3	Ozonloch .....	223
4.2.4	Smog .....	224
<b>4.3</b>	<b>Übungen (Toxikologie und Ökotoxikologie) .....</b>	<b>225</b>
<b>5</b>	<b>STOFFCHEMIE ALS GRUNDLAGE DER ANALYTISCHEN CHEMIE ..</b>	<b>228</b>
<b>5.1</b>	<b>Ziele der Analytischen Chemie .....</b>	<b>228</b>
<b>5.2</b>	<b>Einzelnachweise ausgewählter Ionen .....</b>	<b>229</b>
5.2.1	Direktnachweise aus der zu untersuchenden Festsubstanz .....	230
5.2.2	Einzelnachweise aus Lösungen der zu untersuchenden Substanz .....	232
<b>5.3</b>	<b>Lösen und Aufschließen .....</b>	<b>233</b>
<b>5.4</b>	<b>Gruppenfällungen .....</b>	<b>236</b>
<b>5.5</b>	<b>Nachweise nebeneinander vorliegender Stoffe .....</b>	<b>238</b>
5.5.1	Trennung von Bromid und Iodid .....	238
5.5.2	Trennung von Kupfer und Cadmium .....	239
5.5.3	Trennung von Titan, Eisen, Aluminium und Chrom .....	239
<b>5.6</b>	<b>Bestimmung der Bestandteile von Mineralien und Legierungen .....</b>	<b>241</b>
5.6.1	Calcium- und Magnesiumbestimmung in einem Dolomit .....	241
5.6.2	Kupfer-, Eisen- und Schwefelbestimmung in einem Kupferkies .....	242
5.6.3	Analysen von Bronze und Messing .....	242
<b>5.7</b>	<b>Übungen (Analytische Chemie) .....</b>	<b>243</b>
	<b>LÖSUNGEN ZU DEN ÜBUNGSAUFGABEN .....</b>	<b>246</b>
1.1.8	Chemisches Rechnen .....	246
1.2.1	Atomaufbau .....	249
1.3.3	Periodensystem der Elemente .....	250
1.4.6	Chemische Bindung .....	251

1.5.1	Energetik.....	252
2.1.5	Wasserstoff.....	253
2.2.8	Sauerstoff.....	254
2.3.9	Halogene.....	259
2.4.11	Schwefel.....	264
2.5.6	Stickstoff.....	270
2.6.6	Phosphor.....	272
2.7.7	Kohlenstoff.....	275
2.8.6	Silicium.....	278
2.9.4	Bor.....	280
3.1.4	Eigenschaften der Metalle.....	280
3.2.5	Legierungen.....	281
3.3.6	Elektrochemie.....	282
3.4.3	Rohstoffe für die Metallgewinnung.....	283
3.5.5	Metallgewinnung.....	284
3.6.7	Reinigung von Metallen.....	286
3.7.6	Komplexe.....	287
	Zusammenfassende Übung zur Chemie der Metalle.....	294
4.3	Toxikologie und Ökotoxikologie.....	296
5.7	Analytische Chemie.....	300

<b>STICHWORTVERZEICHNIS.....</b>	<b>306</b>
----------------------------------	------------

## Zusätzlich auf CD:

### Zusammenfassungen der Kapitel 1-5 auf Deutsch

Glossar auf Englisch und Fachvokabular (Deutsch/Englisch und Englisch/Deutsch)

### Kommentiertes Literaturverzeichnis

### Klausuraufgaben und zwei Musterklausuren

Experimente zu den Kapiteln 1-5 (Versuchsvorschriften, Fotos und vertonte Filme)

### Skripte zum Einführungspraktikum

- Teil I: Allgemeine Chemie
- Teil II: Qualitative Anorganische Analyse – Das Wesentliche in Kürze

### Weiterführende Kapitel

- Wasserchemie
- Kernchemie
- Anorganische Pigmente
- Anorganische Polymere
- Werkstoffe, Baustoffe, Fasern
- Metallorganische Chemie

### Danksagungen und Informationen über den Autor





---

# 2 Chemie der Nichtmetalle

## 2.1 Wasserstoff

### Summary

Hydrogen, H<sub>2</sub>, is the smallest diatomic molecule. It can thus not be found in nature because it is too reactive. Technically it can be produced from natural gas, CH<sub>4</sub>, (steam reforming) or from coal (coal gasification). The two substances both react with water to form carbon monoxide and hydrogen. For this reaction high temperature (approx. 1000 °C) is required. After converting carbon monoxide, CO, into carbon dioxide, CO<sub>2</sub>, it is possible to wash the latter out of the gas mixture. As an alternative, hydrogen and oxygen are produced by the electrolysis of water. This process is expensive and requires a lot of energy, but the two gases are obtained with a very high degree of purity.

In most of its compounds, hydrogen interacts with another element over a covalent bond. In the majority of cases, this is a single bond in which hydrogen has the oxidation state +1. Hydrogen can also fill the cavities in a metal lattice or it can react with alkali and alkaline earth metals to form salt-like compounds in which it becomes a hydride anion, H<sup>-</sup>.

Am Anfang war der Wasserstoff .... Könnte die Genesis so beginnen? In der Tat ist der Gedanke faszinierend, Wasserstoff als kleinstes Atom, bestehend aus nur einem Proton und einem Elektron als den Ursprung größerer Atome zu verstehen, zumal in der Sonne, die etwa zur Hälfte aus Wasserstoff besteht, dieser bereits zu Helium kernverschmolzen wird, wobei die Energie frei wird, die unserem Planeten Licht und Wärme liefert (siehe Kasten).

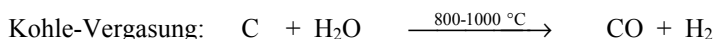
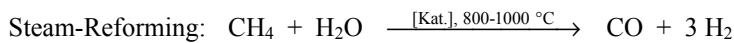
In der Sonne werden in jeder Sekunde ca. 564 Millionen Tonnen Wasserstoff zu ca. 460 Millionen Tonnen Helium „verschmolzen“. Der Unterschied in der Masse, ca. 4 Millionen Tonnen, wird nach der *Einstein-Formel*  $E = m \cdot c^2$  als Energie frei und abgestrahlt. Diese Kernfusionsreaktion der Sonne liefert in jeder Sekunde die Energiemenge von  $4 \cdot 10^{26}$  J. Wenn wir zum Vergleich den gesamten Energiewert aller fossilen Energieträger, also Kohle, Öl und Erdgas, addieren, den die Erde im Laufe von Jahrmillionen angesammelt hat, so beträgt die Summe des Energiegehaltes all dieser Bodenschätze auf unserer Erde geschätzt etwa  $4 \cdot 10^{22}$  J. In der Sonne wird also in jeder Sekunde 10000mal mehr Energie freigesetzt als der gesamte angesammelte Energievorrat auf der Erde ausmacht.

Aus: *Christoph Buchal: Energie.* – Forschungszentrum Jülich, 2007

Auf der Erde kommt Wasserstoff in atomarer Form nicht vor. Selbst  $\text{H}_2$ , die einfachste Elementverbindung, in der zwei H-Atome über eine kovalente Einfachbindung miteinander verknüpft sind (s. Kapitel 1.4, insbesondere die Abbildungen 1.4.4-1 und 1.4.4-2), ist in der Natur nicht existent, da sie zu reaktiv ist und mit allgegenwärtigen potentiellen Reaktionspartnern, z. B. dem Sauerstoff aus der Luft oder anderen ungesättigten Verbindungen, zu stabileren Stoffen abreagieren würde. Zahlreiche Verbindungen auf der Erde enthalten demzufolge chemisch gebundenen Wasserstoff. An erster Stelle sind Wasser, Kohlenwasserstoffe und Kohlenhydrate zu nennen. Insgesamt sind 15 % aller Atome Wasserstoffatome.

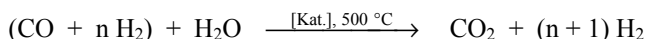
## 2.1.1 Technische Synthesen von Wasserstoff

Großtechnische Prozesse zur Wasserstoffgewinnung sind das **Steam-Reforming** und die **Kohlevergasung**. Beim ersten Verfahren werden die kleinen Alkane, die aus der Petrochemie (Erdöl- und Erdgasaufbereitung) kommen, mit Wasserdampf bei Temperaturen zwischen 800-1000 °C an einem Metallkatalysator zu CO und  $\text{H}_2$  umgesetzt. Beim zweiten Verfahren wird Wasserdampf bei ähnlich hoher Temperatur über glühende Kohle geleitet, um die gleichen Endprodukte zu erzeugen:



Die hohen Temperaturen sind erforderlich, um die nötige Aktivierungsenergie aufzubringen, damit der Kohlenstoff überhaupt den Sauerstoff aus dem Wasser übernimmt. Dabei entsteht CO und nicht das andere denkbare Oxid des Kohlenstoffs,  $\text{CO}_2$ , denn bei Temperaturen oberhalb 700 °C ist praktisch nur das Oxid des zweiwertigen Kohlenstoffs existent, während sich das des vierwertigen eher bei niedrigeren Temperaturen bildet (vgl. Kapitel 2.7.4).

Das Synthesegasgemisch aus Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff muss getrennt werden. Wünschenswert wäre eine Separation durch Gaswäsche. Dies ist aber nicht möglich, da sowohl das CO als auch  $\text{H}_2$  in Wasser, Säuren und Laugen unlöslich sind. Wenn das CO aber zunächst in  $\text{CO}_2$  übergeführt wird, kann dieses Anhydrid der Kohlensäure mit Wasser oder noch besser mit einer Base ausgewaschen werden.  $\text{H}_2$  bleibt als einziges Gas zurück und wird in komprimierter Form in den Handel gebracht. Bei der so genannten **CO-Konvertierung** wird das  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Gemisch bei einer Temperatur unter 500 °C, also bei einer Temperatur, bei der  $\text{CO}_2$  gegenüber CO bevorzugt entsteht, an einem Katalysator mit Wasserdampf zur Reaktion gebracht:

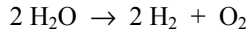


Eine andere Möglichkeit der Wasserstoff-Gewinnung besteht in der **Elektrolyse von Wasser**. Wird Wasser, dem zwecks Erhöhung der Leitfähigkeit etwas Schwefelsäure zugesetzt wird, elektrolysiert, so bildet sich am Minuspol, der Kathode, wo die  $\text{H}^+$ -

Kationen hin wandern, Wasserstoff und am Pluspol, der Anode, wo sich entsprechend die OH<sup>-</sup>-Ionen hin bewegen, gleichzeitig Sauerstoff:

Katode (Minuspol):  $4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2$  (Reduktion = Elektronenaufnahme)

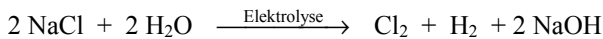
Anode (Pluspol):  $4 \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^-$  (Oxidation = Elektronenabgabe)



Katoden- und Anodenraum müssen durch ein Diaphragma getrennt sein, damit die Gase in reiner Form und nicht als hoch explosives Knallgasgemisch erhalten werden.

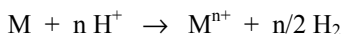
Das Verfahren hat den großen Vorteil, dass Wasserstoff und Sauerstoff von jeweils sehr großer Reinheit entstehen. Nachteilig ist der große Bedarf an elektrischer Energie. (Immerhin muss die sehr stabile Verbindung H<sub>2</sub>O in die Elemente zerlegt werden!) Es ist daher verständlich, dass Wasserelektrolysen nur dort betrieben werden, wo billiger Strom zur Verfügung steht, z. B. in Elektrizitätswerken an Talsperren.

Nicht vergessen werden sollte ein weiteres Elektrolyseverfahren, das zwar primär nicht für die Wasserstoffgewinnung entwickelt wurde, bei der das Element aber automatisch entsteht: die **Chloralkalielektrolyse**. Hier wird eine wässrige Natriumchlorid-Lösung elektrolysiert. An der Anode bildet sich Chlor, in der Zelle bleibt Natronlauge zurück, und an der Katode fällt mit Wasserstoff ein weiteres wertvolles Produkt an (vgl. Kapitel 2.3.2.2):

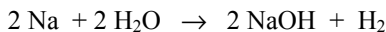


## 2.1.2 Sonstige Synthesen von Wasserstoff

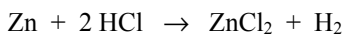
Metalle, die nach der elektrochemischen Spannungsreihe (s. Kap. 3.3.1) ein kleineres Redoxpotential besitzen als Wasserstoff, also unedler sind als dieser, können Protonen zu nullwertigem Wasserstoff reduzieren (Versuch 1, s. CD):



Während das besonders unedle Natrium sehr heftig (Explosionsgefahr!) mit Wasser reagiert,



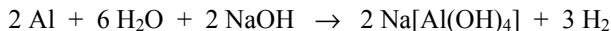
setzt sich das nicht ganz so unedle Zink nicht mit reinem Wasser um. Die Wasserstoff-Entwicklung beginnt erst, wenn eine Säure, z. B. Salzsäure, zugegeben wird, weil eine höhere Protonenkonzentration die Verschiebung des Gleichgewichts der Reaktion



nach rechts fördert. Die Reaktion wurde früher zur Entwicklung von H<sub>2</sub> im Labor mit einem *Kippschen* Apparat ausgenutzt.

Das unedle Aluminium ist an seiner Oberfläche von einer schützenden Oxidschicht bedeckt, so dass es mit Wasser nicht reagiert. In Gegenwart einer Base wird die Oxid-

schicht jedoch aufgelöst und das Metall einer Oxidation zugänglich. Eine zusätzliche Triebkraft der Reaktion ist die Bildung des Tetrahydroxialuminats (Versuch 8, s. CD):

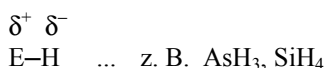


Halbedelmetalle wie Kupfer oder Edelmetalle wie Gold reagieren nicht mit Protonen.

## 2.1.3 Typen von Wasserstoffverbindungen

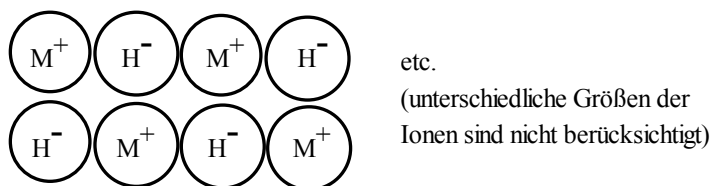
Wasserstoffverbindungen lassen sich in **kovalente**, **ionische** und **metallische Verbindungen** unterteilen.

Am häufigsten sind die Verbindungen, bei denen sich der Wasserstoff mit einem anderen Element ein Elektronenpaar im Sinne einer kovalenten Einfachbindung teilt (E–H). Je nach Elektronegativität bzw. -positivität des entsprechenden Elementes kann die Bindung mehr oder weniger polarisiert sein und der Wasserstoff in der Oxidationsstufe +I oder –I vorliegen:



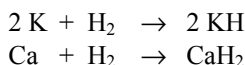
Der erste Fall kommt dabei weitaus häufiger vor.

In ionischen Hydriden liegt der Wasserstoff in der für ihn etwas selteneren Oxidationsstufe –I als  $\text{H}^-$  vor, welches aufgrund des mit zwei Elektronen voll besetzten 1s-Orbitals isoelektronisch mit dem Edelgas Helium ist. Die Stoffe zeichnen sich durch einen ionisch aufgebauten festen Aggregatzustand aus (s. Abbildung 2.1.3-1):



**Abb. 2.1.3-1.** Struktur ionischer Hydride

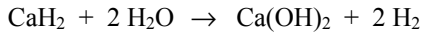
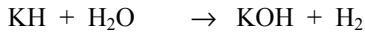
Beispiele sind Kalium- und Calciumhydrid, die durch Einleiten von Wasserstoff in die entsprechende Metallschmelze resultieren:



Die Salze reagieren heftig mit Wasser. Dies ist verständlich, da die Hydridionen und die Protonen aus dem Wasser zu nullwertigem Wasserstoff synproportionieren können:

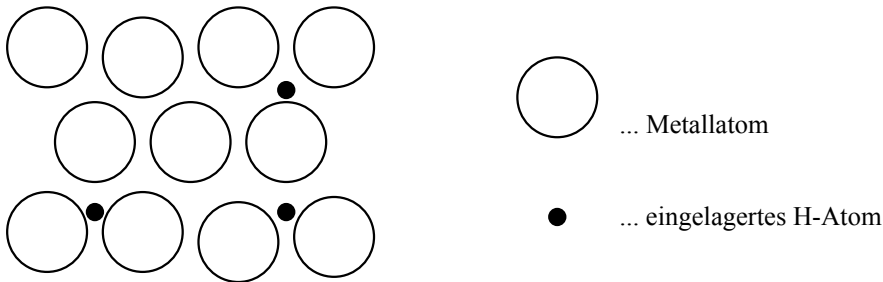


Zurück bleiben die Metallhydroxide:



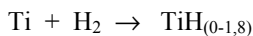
Die letzte Reaktion kann z. B. im Organischen Praktikum zum Absolutieren, d. h. zum Entfernen von Wasser, von Lösungsmitteln wie Ether, Toluol oder Benzin ausgenutzt werden.

Die dritte Klasse von Wasserstoffverbindungen sind die metallischen Hydride, die als Legierungen von Metallen mit Wasserstoff zu beschreiben sind und dadurch zustande kommen, dass sich die sehr kleinen Wasserstoffatome in die Hohlräume der dicht gepackten, viel größeren Metallatome einlagern (s. Abbildung 2.1.3-2 und vgl. Kapitel 3.2.1).



**Abb. 2.1.3-2.** Struktur metallischer Hydride

Es handelt sich um nicht-stöchiometrische Verbindungen, was verständlich ist, da die Anzahl der vorhandenen Lücken im Metallverband je nach Menge des angebotenen Wasserstoffs mehr oder weniger ausgenutzt werden kann (Wasserstoffspeicher). Behandelt man z. B. Titan mit Wasserstoff, so kann der H-Gehalt je nach Angebot zwischen 0 und 1,8 H-Atomen pro Titanatom schwanken:

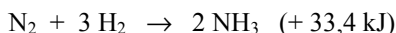


Die Eigenschaften der Metalle, z. B. ihre gute Leitfähigkeit (vgl. Kapitel 3.1), werden zwar durch den eingelagerten Wasserstoff etwas modifiziert, bleiben aber im Wesentlichen erhalten.

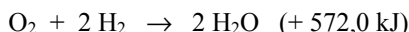
Eine Methode zur Darstellung von Reinst-Wasserstoff basiert auf dem hohen Diffusionsvermögen von Wasserstoff durch Metalle, wobei metallische Hydride als Zwischenstufen durchlaufen werden. Der Roh-Wasserstoff wird auf eine Palladiumfolie gegeben, in die nur die kleinen  $\text{H}_2$ -Moleküle unter Zerfall in H-Atome hinein diffundieren, um an der anderen Seite der Folie als hoch reiner Wasserstoff herauszutreten, während die Verunreinigungen, z. B. Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Wasser, Alkane etc. zu groß sind, um sich durch das Metallgitter zwängen zu können und daher auf der Eingangsseite zurückbleiben.

## 2.1.4 Verwendung von Wasserstoff

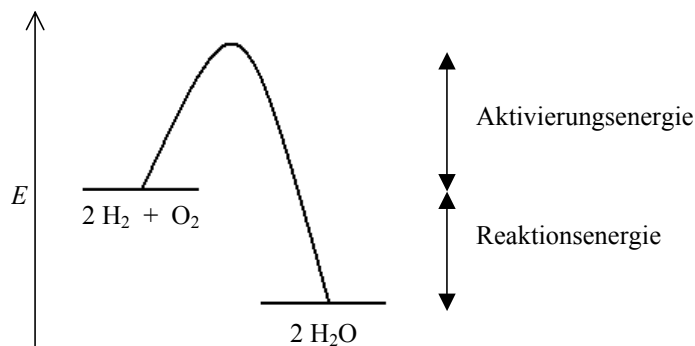
Größter Abnehmer von Wasserstoff ist die *Haber-Bosch-Synthese* von Ammoniak (s. Kapitel 2.5.2):



Zunehmende Bedeutung kommt der **Knallgasreaktion** (Versuch 9, s. CD) zu:

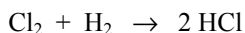


Wasserstoff ist nämlich eine gespeicherte Form von Energie (keine Primärenergie!). Durch gezieltes Zusammenbringen und Entzünden (Zufuhr von Aktivierungsenergie) von Sauerstoff und Wasserstoff kann die beim Entstehen des sehr stabilen Wassers freigesetzte Reaktionswärme ausgenutzt werden (s. Abbildung 2.1.4-1).



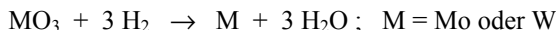
**Abb. 2.1.4-1.** Energieprofil der Knallgasreaktion

### Die Chlorknallgasreaktion

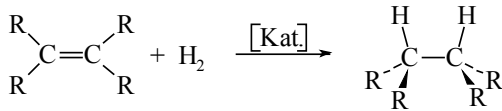


verläuft nicht ganz so exergonisch ( $\Delta G_{25^\circ\text{C}} = -95,3 \text{ kJ/mol}$ ) und exotherm ( $\Delta H_{25^\circ\text{C}} = -92,4 \text{ kJ/mol}$ ) wie die Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff und ist die Methode der Wahl zur Herstellung hoch reiner Salzsäure. Analog werden Brom- und Iodwasserstoff aus den Elementen hergestellt (vgl. Kapitel 2.3.5.1).

Bei der Wasserstoffperoxidsynthese nach dem Anthrachinonverfahren (s. Kapitel 2.2.5.1) wird Wasserstoff als Reduktionsmittel benötigt, genauso wie bei der Gewinnung bestimmter Metalle, z. B. Molybdän und Wolfram, aus deren Oxiden (vgl. Kapitel 3.5.2):

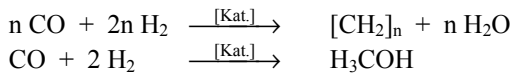


Auch die Organische Chemie kommt ohne Wasserstoff nicht aus. Olefinische Doppelbindungen lassen sich z. B. mit Wasserstoff katalytisch **hydrieren**:



Bei der Margarine-Herstellung (Lebensmittelindustrie) werden beispielsweise ungesättigte Fettsäuren mit (hoch reinem) Wasserstoff in gesättigte Fettsäuren übergeführt.

Kohlenmonoxid kann mit Wasserstoff – je nach Wahl der Reaktionsbedingungen und Katalysatoren – zu künstlichem Benzin (Alkangemisch; *Fischer-Tropsch-Synthese*) oder zu Methanol umgesetzt werden (zum Reaktionsmechanismus siehe das Kapitel Metallorganik auf der CD):



Schließlich dient der Einsatz von Wasserstoff beim hydrierenden Cracken von Erdöl dazu, den Anteil an gesättigten Kohlenwasserstoffen zu erhöhen.

## 2.1.5 Übungen (Wasserstoff)

1. Zeichnen Sie bitte das MO-Schema von  $\text{H}_2$ , und skizzieren Sie das Aussehen des  $\sigma$ - und  $\sigma^*$ -Molekülorbitals.
2. Beschreiben Sie bitte drei technische Verfahren zur  $\text{H}_2$ -Herstellung.
3. Wie und warum reagiert Aluminium mit Natronlauge?
4. Welche grundsätzlich verschiedenen Typen von Wasserstoffverbindungen kennen Sie? Nennen Sie bitte jeweils ein Beispiel.
5. Zeichnen Sie bitte das Energieprofil der Chlorknallgasreaktion.

### Rechenaufgabe

6. Bei einem Demonstrationsexperiment zur Elektrolyse von Wasser entstanden 50 ml Knallgas unter 991 hPa bei 19 °C. Wie viele mg Wasser wurden zersetzt?

# 3 Chemie der Metalle

## 3.1 Eigenschaften der Metalle

### Summary

The most important properties of metals are their good electric and heat conductivity, their ductility as well as their tendency to form cations and alloys. These properties can be explained with the electron-sea model as well as with the molecular-orbital model (or band theory). In the former model the metal is pictured as an array of metal cations in a "sea" of mobile valence electrons. The latter model arises from the molecular orbital theory. Interaction of all the valence atomic orbitals of each metal atom with the orbitals of adjacent metal atoms gives rise to a huge number of molecular orbitals that extend over the entire metal structure. The energy separations between these metal orbitals are so tiny that for all practical purposes we may think of the orbitals as forming a continuous band of allowed energy states, referred to as an energy band, through which the electrons can move freely.

Metals are electric conductors of first order. They differ significantly from electric non-conductors (insulators), e.g. diamond. In electric non-conductors we find two bands with a large energy gap (forbidden zone) between them; one band is formed from the bonding molecular orbitals and called valence band, and another is formed from the antibonding molecular orbitals and called conduction band. Semi-conductors, e.g. silicon are classed between electric conductors and non-conductors. In the case of semi-conductors, the two bands are still apart from each other, but not as far as in the case of insulators. By raising the temperature, some electrons in the valence band of a semi-conductor can be raised into the conduction band. There they are mobile and cause the flow of electricity. To improve the conductivity of a semi-conductor, small amounts of other substances are added. Silicon doped with phosphorus is called an *n*-type semiconductor, because this doping introduces extra *negative* charges (electrons) into the system. Silicon doped with boron is called a *p*-type semiconductor because this doping creates *positive* holes (electron vacancies) in the system. In an *n*-semiconductor, electricity flows through the conduction band. In a *p*-semiconductor, electricity flows through the valence band.

### 3.1.1 Wichtige Eigenschaften der Metalle

Zum Einstieg in die Chemie der Metalle ist es angebracht, kurz einige charakteristische Unterscheidungsmerkmale zu den im Kapitel 2 besprochenen Nichtmetallen herauszustellen. Die meisten Metalle sind anders als die meisten Nichtmetalle gute bis sehr gute elektrische Leiter und Wärmeleiter. Während die Nichtmetalle häufig spröde und in der Farbe matt sind, sind die Metalle in der Regel gut verformbar und glänzend. Im Vergleich zu den Nichtmetallen haben die Metalle deutlich höhere Schmelz- und Siede-



punkte. (Lediglich das Quecksilber ist bei Raumtemperatur flüssig.) Viele Nichtmetalle neigen tendenziell eher zur Elektronenaufnahme und damit zur Anionenbildung. Die Metalle verhalten sich genau umgekehrt. Sie geben ausgesprochen gerne ihre wenigen Valenzelektronen ab und gehen in den kationischen Zustand über. Schließlich reagieren viele Metalle zwar bereitwillig mit Wasser, Säuren und Basen, lösen sich darin im streng physikalischen Sinne aber nicht, was bei Nichtmetallen häufiger der Fall ist. Metalle lösen sich hingegen in geeigneten anderen Metallen unter Legierungsbildung.

## 3.1.2 Elektronengasmodell

Die angesprochenen metallischen Eigenschaften können mit Hilfe des Elektronengasmodells (s. Abbildung 1.4.3-1) plausibel gemacht werden. Dieses beschreibt die **metallische Bindung** folgendermaßen: Die Metallatome geben ihre Valenzelektronen ab und bilden **positiv geladene Rumpfe** (Kationen). Diese ordnen sich in einer **dichtesten Kugelpackung** und werden durch die in den **Gitterzwischenräumen** (selbst bei der dichtesten Packung herrscht 26 % Hohlraum, vgl. Abbildung 3.2.3-2) befindlichen Elektronen elektrostatisch zusammengehalten. Da die Elektronen im Vergleich zu den Metallrümpfen sehr klein sind, können sie sich in den Gitterhohlräumen weitgehend frei bewegen. Sie sind also keinem bestimmten Metallrumpf zuzuordnen.

Diese **freie Beweglichkeit der Elektronen** ist verantwortlich für die gute elektrische Leitfähigkeit der Metalle. Man bezeichnet die Metalle auch als **Leiter 1. Ordnung**, die einen Elektronenstrom ohne Massentransport weiter leiten können. (Leiter 2. Ordnung sind z. B. geschmolzene Salze, deren Kationen in einem elektrischen Feld zum Minuspol und deren Anionen zum Pluspol wandern, womit Masse bewegt wird.)

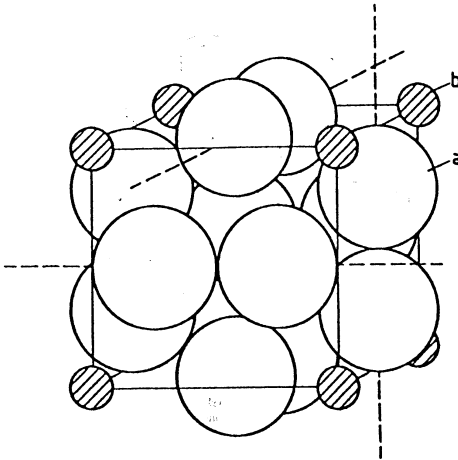
Die positiv geladenen Atomrümpfe können auf ihren Gitterplätzen mehr oder weniger stark gegeneinander schwingen. Bei hoher Temperatur sind die **Gitterschwingungen** stark, bei niedriger Temperatur erwartungsgemäß weniger stark. Dies hat auf die elektrische Leitfähigkeit der Metalle einen erheblichen Einfluss. Der freien Beweglichkeit stehen nämlich stark schwingende Rumpfe stärker im Wege als weniger schwingende. Folglich nimmt die elektrische Leitfähigkeit der Metalle mit steigender Temperatur ab. Bei der so genannten **Sprungtemperatur**, die bei den meisten Metallen in der Nähe des absoluten Nullpunktes ( $0 \text{ K} = -273,15 \text{ °C}$ ) liegt, sind alle Gitterschwingungen eingefroren. Beim Erreichen bzw. Unterschreiten der Sprungtemperatur steigt die elektrische Leitfähigkeit sehr stark an. Man nennt dieses Phänomen **Supraleitung**.

Interessant in Hinblick auf die Anwendung supraleitender Kabel (Stromtransport ohne Energieverlust, Schaltelemente für Großrechner) und Magnete (magnetische Erzscheidung (s. Kapitel 3.4.2.1.2), Magnetschwebbahn) sind Substanzen mit höheren Übergangstemperaturen. Einige bereits technisch genutzte Supraleiter mit Sprungtemperaturen zwischen 15 - 23 K sind in der Tabelle 3.1.2-1 aufgelistet.

**Tab. 3.1.2-1.** Sprungtemperaturen einiger Supraleiter

Verbindung	Nb <sub>3</sub> Sn	Nb <sub>3</sub> Ge	Nb <sub>3</sub> Ga	Nb <sub>3</sub> Al	V <sub>3</sub> Si	V <sub>3</sub> Ga
Sprungtemperatur in K	18,2	23,0	20,7	19,1	17,0	15,9

Es handelt sich hierbei um intermetallische Legierungen (s. Kapitel 3.2.3), deren Elementarzellen besonders dichte Kugelpackungen aufweisen, so dass die Metallrümpfe in ihrer Beweglichkeit beschränkt und die Elektronen beweglich sind (s. Abbildung 3.1.2-1).

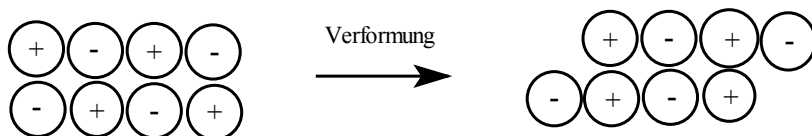


**Abb. 3.1.2-1.** Elementarzelle von Supraleitern der so genannten A 15-Struktur (a-Atome z. B. Nb oder V; b-Atome z. B. Sn, Ge, Si, Ga)

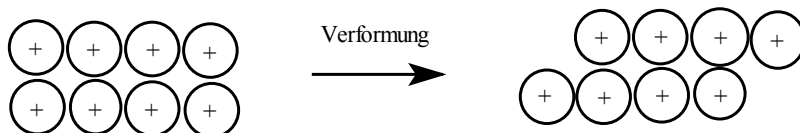
Auch die gute **Wärmeleitfähigkeit** der Metalle kann man mit Hilfe von Gitterschwingungen erklären: Wird ein Metallblock an einem Ende erwärmt, so geraten die Atomrümpfe dort stark in Schwingung. Diese wird an die Nachbarrümpfe weitergegeben (gekoppelte Schwingung). So pflanzt sich die als Wärme aufgenommene Energie in Form von Gitterschwingungen zum anderen Ende des Metallblocks fort und kann dort wieder als Wärme an die Umgebung abgegeben werden.

Dass Metalle im Vergleich zu Salzen **gut verformbar** sind, lässt sich folgendermaßen erklären (Abbildung 3.1.2-2): Verschiebt man (durch äußeren Druck) in einem Ionengitter, in dem sich Anionen und Kationen immer abwechselnd gegenüber liegen, eine Schicht nur um einen Gitterplatz zur Seite, so gelangen gleichgeladene Teilchen in direkt benachbarte Positionen, was zu einer elektrostatischen Abstoßung und einem damit verbundenen Zerspringen des ganzen Kristallgefüges führt. Verschiebt man hingegen in einem Metall eine Schicht um eine Position nach rechts oder links, so ändert sich an dem Aufbau des Metalls nicht viel. Nach wie vor liegen sich positive Atomrümpfe gegenüber und werden durch das sie umgebende Elektronengas zusammengehalten. Ein Metall ist also verformbar. Davon lebt insbesondere das Schmiedehandwerk.

**Salz:**



**Metall:**



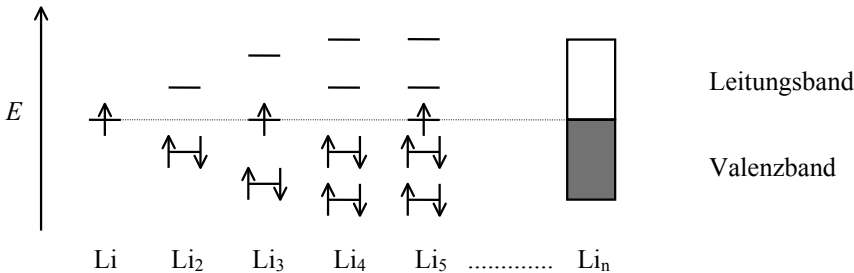
**Abb. 3.1.2-2.** Verformung eines Salzkristalls und eines Metalls

Schließlich kann man mit dem Elektronengas auch erklären, warum verschiedene Metalle gerne untereinander **Legierungen** bilden: Zusammengelagerte Metallrümpfe unterschiedlicher Atomsorten können nämlich durch ein gemeinsames Elektronengas elektrostatisch zusammengehalten werden.

### 3.1.3 Bändermodell

Die Bindungsverhältnisse in einem aus vielen Metallatomen bestehenden Metallstück kann man auch über die MO-Theorie erklären. Diese geht davon aus, dass aus  $n$  Atomorbitalen auch  $n$  Molekülorbitale entstehen, und zwar  $n/2$  bindende durch positive Linearkombinationen der Atomorbitale und  $n/2$  antibindende durch negative Linearkombination der Atomorbitale (vgl. die MO-Schemata von  $H_2$  oder  $O_2$  in den Abbildungen 1.4.4-2 bzw. 1.4.4-4). Bei einem Metall sind sehr viele Einzelatome zu kombinieren, so dass entsprechend viele bindende und antibindende Molekülorbitale resultieren, die energetisch so nahe beieinander liegen, dass man mehr von Energiebändern als von diskreten Energieniveaus spricht. In der Abbildung 3.1.3-1 ist das MO-Schema eines polymeren  $Li_n$  durch sukzessive Kombination der Atomorbitale (hier des mit einem Valenzelektron besetzten  $2s$ -Niveaus) von immer mehr Einzelatomen entwickelt. Die Elektronen besetzen zunächst die energetisch günstigeren, bindenden Molekülorbitale, die im so genannten **Valenzband** zusammengefasst sind. Die energetisch höheren, antibindenden Molekülorbitale, die das so genannte **Leitungsband** bilden, bleiben leer. Da sich die beiden Bänder praktisch berühren (und bei anderen Metallen bei Berücksichtigung der  $p$ -Orbitale sogar überschneiden), ist es leicht möglich, dass z. B. durch Lichtenergie (die des sichtbaren Lichtes reicht aus) oder Wärme Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angehoben werden, sich

dort durch das Metall bewegen und die aufgenommene Energie an einer anderen Stelle wieder in Form von Wärme abgeben und dabei selbst ins Valenzband zurückkehren. Damit ist erklärt, warum ein Metall farbig sein kann und ein guter Wärmeleiter ist.



**Abb. 3.1.3-1.** Entwicklung des Bändermodells für das Metall Lithium

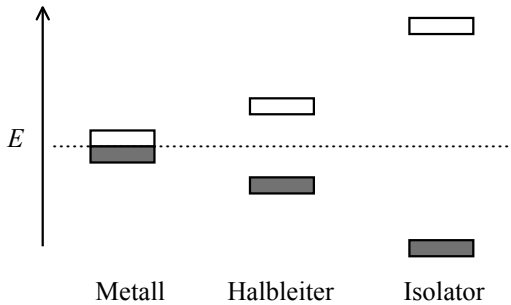
Das Valenzband kann natürlich auch zum Transport eines Elektrons ausgenutzt werden, womit die gute elektrische Leitfähigkeit der Metalle verständlich wird.

### 3.1.4 Halbleiter

Anders als bei den metallischen Leitern, deren Valenz- und Leitungsbander sich berühren oder überlappen, sind die beiden Bänder (bindende und antibindende Molekülorbitale) bei **Nichtleitern**, z. B. dem Diamanten, energetisch weit voneinander entfernt. (Im Kapitel 2.7.2.1 wurde erklärt, dass der Diamant den elektrischen Strom nicht leitet, weil jedes C-Atom seine vier Valenzelektronen in kovalente Einfachbindungen, also bindende Molekülorbitale vom Typ  $\sigma$ -Bindung, einbringt und dass deshalb keine freien Elektronen mehr vorliegen, die einen elektrischen Strom leiten könnten.) Der große Energieabstand zwischen den Bändern wird auch als **verbotene Zone** bezeichnet, welche die Elektronen nicht (oder nur bei sehr hoher Temperatur) überspringen können.

(Da der Diamant als typischer Nichtleiter angeführt wurde, sei an dieser Stelle ergänzt, dass die andere wichtige Modifikation des Kohlenstoffs, der Graphit, der eine hervorragende elektrische Leitfähigkeit besitzt, ein MO-Schema aufweist, das dem eines Metalls entspricht.)

Zwischen den beiden Extremen, metallischer Leiter und Nichtleiter (oder Isolator), liegt der **Halbleiter**, dessen Valenz- und Leitungsband zwar deutlich voneinander getrennt sind, wo der Abstand der Bänder aber so klein ist, dass es z. B. durch eine Temperaturerhöhung von nur ca. 60-80 °C möglich ist, Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband anzuheben, sie damit ihrer Bindungsverpflichtung zu entledigen und für den Transport eines elektrischen Stroms zur Verfügung zu stellen. Der Prototyp eines solchen Stoffes ist **elementares Silicium** (Abbildung 3.1.4-1).



**Abb. 3.1.4-1.** Valenz- (unten) und Leitungsbänder (oben) in metallischen Leitern, Halbleitern und Isolatoren

Um einen Halbleiter auch bei Raumtemperatur gut leitend zu machen, – was für die **Mikroelektronik** von unschätzbare Bedeutung ist –, wendet man das Prinzip der **Dotierung** an. Baut man in hoch reines Silicium Phosphor oder Bor ein, resultieren so genannte **n-Leiter** bzw. **p-Leiter** (Abbildung 3.1.4-2).



**Abb. 3.1.4-2.** Phosphor- und Bor-Dotierung von Silicium; n- und p-Halbleiter

Wird ein Phosphoratom, das als Element der fünften Hauptgruppe ein Valenzelektron mehr besitzt als das Silicium, vierbindig als  $P^+$ -Kation in das Si-Gitter eingebaut, so bleibt ein Valenzelektron übrig, das für eine Bindungsbildung nicht gebraucht wird und daher im Leitungsband untergebracht werden muss. Dort steht es zum Transport von elektrischem Strom zur Verfügung.

Wird hingegen ein Boratom, das als Element der dritten Hauptgruppe ein Außenelektron weniger besitzt als das Silicium, in dessen Gitter eingebaut, so bleibt eine Elektronenlücke; man sagt auch: ein positives Loch. Das Valenzband ist also gegenüber dem im hoch reinen Silicium nicht vollständig mit Elektronen besetzt. Beim Anlegen eines elektrischen Stroms können nun Elektronen die Elektronenlücken im Valenzband auffüllen und sich dort durch das dotierte Silicium bewegen. Der Stromfluss erfolgt bei einem p-Leiter also anders als bei einem n-(negativ)-Leiter nicht durch das Leitungs-, sondern durch das Valenzband.

### 3.1.5 Übungen (Eigenschaften der Metalle)

1. Vergleichen Sie bitte die MO-Schemata von Wasserstoff und Lithium (unter Normalbedingungen).
2. Können Sie sich vorstellen, dass Wasserstoff metallische Eigenschaften hat? Begründen Sie Ihre Vorstellungen bitte.
3. Definieren Sie bitte die folgenden Begriffe:
  - elektrischer Leiter 1. Ordnung
  - elektrischer Leiter 2. Ordnung
  - metallischer Leiter
  - Isolator
  - Halbleiter
  - n-Leiter
  - p-Leiter
4. Vergleichen Sie bitte die Duktilität von Natriumchlorid und Blei.
5. Leitet Eisen den elektrischen Strom bei Raumtemperatur oder bei 100 °C besser? Wie ist die Leitfähigkeit von Silicium bei den Temperaturen? Begründen Sie Ihre Aussagen bitte.
6. Wie kann man erklären, dass ein Eisenstück die Wärme gut leitet?
7. Was erwarten Sie, wenn man Eisen, Chrom und Nickel zusammen schmilzt? Begründen Sie bitte Ihre Aussage.

## 3.2 Legierungen

### Summary

An alloy is a material that contains more than one element and has the characteristic properties of metals. The alloying of metals is of great industrial importance because it is one of the primary ways of modifying the properties of pure metallic elements.

Solution alloys are homogeneous mixtures in which the components are dispersed randomly and uniformly. Atoms of the solute can take positions normally occupied by the solvent atom (substitutional alloy), or they can occupy interstitial positions (interstitial alloy). Substitutional alloys are formed when the two metallic components have similar atomic radii and chemical-bonding characteristics, e.g. Cu/Zn, Cu/Sn, Ag/Au. Interstitial alloys are formed, when the solute atoms have a much smaller radius than the solvent atoms, e.g. Fe/C, Ti/H.

In heterogeneous alloys the components are not dispersed uniformly.

Intermetallic compounds are homogeneous alloys that have definite compositions and properties. e.g. AuCu<sub>3</sub>, Co<sub>5</sub>Sm.